

NGÔ THỊ THUẬN (Chủ biên)

THỰC TẬP
HÓA HỌC
HỮU CƠ



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

NGÔ THỊ THUẬN (Chủ biên)
NGUYỄN VĂN THẢO - VĂN NGỌC HƯƠNG
NGUYỄN THỊ HUỆ - NGUYỄN HỮU ĐỊNH

Thực tập

HOÁ HỌC HỮU CƠ

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI - 1999

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học nói chung và hóa học hữu cơ nói riêng là ngành khoa học thực nghiệm. Các môn học, ngay cả các môn nặng về lý thuyết, cũng có chương trình thực tập và thí nghiệm kèm theo. Vì vậy, cùng với giáo trình lý thuyết cần có giáo trình thực tập để sinh viên dùng làm tài liệu học tập và thí nghiệm.

Đáp ứng yêu cầu đó, chúng tôi đã nhiều lần biên soạn giáo trình "Hướng dẫn thực tập hóa hữu cơ" nhưng mới chỉ in ở dạng sử dụng nội bộ. Những năm trước đây cũng đã có một số tài liệu dịch và viết về thực hành hóa hữu cơ nhưng nội dung, tính chất, mục đích và đối tượng sử dụng mỗi cuốn sách một khác. Hơn nữa, yêu cầu nâng cao chất lượng đào tạo cũng đòi hỏi các giáo trình thực tập phải được tăng cường tính khoa học hiện đại và các phương pháp kỹ thuật mới nhưng lại rất cơ bản.

Lần này, sau khi rút kinh nghiệm của nhiều năm hướng dẫn sinh viên làm thực tập hóa hữu cơ, cũng như tham khảo nhiều giáo trình về thực tập hóa hữu cơ của nước ngoài, chúng tôi biên soạn lại, có sửa chữa và bổ sung giáo trình thực tập hóa hữu cơ và được Nhà xuất bản Đại học Quốc gia in và phát hành.

Nội dung của giáo trình gồm ba phần:

- Phần thao tác và kỹ thuật cơ bản trong phòng thực tập hóa hữu cơ. Ở đây giới thiệu các loại dụng cụ và cách sử dụng chúng trong khi làm thí nghiệm, các phương pháp phân tách, tinh chế các hợp chất hữu cơ, các phương pháp chưng cất, làm khô và cách xác định các hằng số vật lý của hợp chất hữu cơ, phương pháp tinh chế một số dung môi.

- Phần tổng hợp hữu cơ: đây là phần chủ yếu của giáo trình, các bài tổng hợp đặc trưng nhất, được lựa chọn cho các loại phản ứng hữu cơ điển hình. Bên cạnh phần thực hành, mỗi loại phản ứng đều có phần lý thuyết kèm theo để đọc giả dễ theo dõi.

- Phần phân tích định tính nguyên tố và nhóm chức của các hợp chất hữu cơ. Phần này hướng dẫn cho sinh viên thực hành các phương pháp định tính các nguyên tố và nhóm chức cũng như cách nhận biết một hợp chất hữu cơ.

Với nội dung như vậy, cuốn giáo trình này chẳng những được làm tài liệu chính thức cho sinh viên khoa Hóa học trường Đại học Khoa học Tự nhiên thuộc Đại học Quốc gia Hà Nội, cũng như sinh viên của trường Đại học khác có học hóa hữu cơ, mà còn có thể được dùng làm tài liệu tham khảo và được sử dụng có ích cho các cán bộ giảng dạy, cán bộ nghiên cứu, làm việc trong lĩnh vực hóa học hữu cơ.

Mặc dù lần biên soạn này đã được chuẩn bị tương đối chu đáo, nhưng chắc chắn vẫn còn có thiếu sót. Chúng tôi rất mong nhận được ý kiến đóng góp xây dựng của các bạn đồng nghiệp.

Các tác giả

MỤC LỤC

Lời nói đầu	3
Phần 1. KỸ THUẬT TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM HOÁ HỮU CƠ	13
I. Những vấn đề chung	13
1.1 Các nguyên tắc làm việc trong phòng thí nghiệm	13
1.2 Cách sơ cứu một số trường hợp chấn thương và ngộ độc	13
1.3 Các dụng cụ thường dùng và cách sử dụng	14
1.3.1 Bộ giá đỡ dụng cụ	14
1.3.2 Dụng cụ thủy tinh	14
1.3.3 Một số bộ dụng cụ tiêu chuẩn cho phản ứng hữu cơ	16
1.3.4 Đun và làm lạnh	18
II. Xác định các hằng số vật lý của hợp chất hữu cơ	19
2.1 Xác định nhiệt độ nóng chảy của chất rắn	19
2.2 Xác định nhiệt độ sôi của chất lỏng	20
2.3 Xác định độ khúc xạ của chất lỏng	21
2.4 Xác định tỉ khối của chất lỏng	22
III. Các phương pháp phân lập và tinh chế hợp chất hữu cơ	23
3.1 Phương pháp chưng cất	23
3.1.1 Cất đơn ở áp suất thường	23
3.1.2 Cất phân đoạn ở áp suất thường	25
3.1.3 Cất đơn, cất phân đoạn ở áp suất thấp	28
3.1.4 Cất lôi cuốn bằng hơi nước	30
3.2 Phương pháp chiết	31
3.2.1 Chiết chất lỏng	32
3.2.2 Chiết các chất rắn	32
3.3 Phương pháp làm khô	33
3.3.1 Làm khô chất khí	34
3.3.2 Làm khô chất lỏng	34
3.3.3 Làm khô chất rắn	34
3.4 Lọc và li tâm	34
3.5 Kết tinh lại	38
3.6 Thăng hoa	39

3.7 Phương pháp sắc kí.....	40
3.7.1 Kiến thức cơ sở.....	40
3.7.2 Sắc kí bản mỏng	41
3.7.3 Sắc kí cột.....	43
IV. Phương pháp tinh chế một số dung môi	46
<i>Phần II. CÁC PHẢN ỨNG TỔNG HỢP HỮU CƠ.....</i>	<i>49</i>
I. Phản ứng halogen hoá	49
1.1 Halogen hoá trên cơ sở phản ứng cộng.....	49
1.1.1 Cộng hợp electrophin (A_E)	49
1.1.2 Cộng hợp gốc (A_R)	50
1.2 Halogen hoá trên cơ sở phản ứng thế.....	50
1.2.1 Phản ứng thế gốc ở ankan (S_R).....	50
1.2.2 Phản ứng thế electrophin (S_E).....	51
1.3 Phản ứng thế nhóm hidroxi bằng halogen.....	52
1.3.1 Phản ứng của hidrohalogenua với ancol.....	52
1.3.2 Phản ứng của các hợp chất chứa halogen của photpho và lưu huỳnh.	54
II. Phản ứng tách.....	61
III. Phản ứng nitro hoá	64
3.1 Nitro hoá ankan.....	64
3.2 Nitro hoá hidrocarbon thơm.....	65
IV. Phản ứng sunfo hoá.....	68
4.2 Sunfo hoá hidrocarbon thơm và dẫn xuất.....	68
4.2 Sunfo hoá, sunfo-clo hoá và sunfo-oxi hoá ankan	70
4.3 Giới thiệu phản ứng kiểm chảy để điều chế các phenol.....	71
V. Phản ứng Friden-Crap	75
5.1 Phản ứng ankyl hoá theo Friden-Crap.....	75
5.2 Phản ứng axyl hoá theo Friden-Crap.....	77
VI. Phản ứng Grinha.....	83
6.1 Điều chế các ancol bậc 1	84
6.1.1 Tác dụng với oxi.....	84
6.1.2 Tác dụng với fomandehit hay etilen oxit	84
6.2 Điều chế ancol bậc 2	84
6.3 Điều chế ancol bậc 3	85
6.4 Điều chế axit cacboxylic.....	85

VII. Phản ứng oxi hoá	90
7.1 Oxi hoá hidrocarbon mạch thẳng	91
7.2 Oxi hoá hidrocarbon thơm	92
7.3 Oxi hoá ancol, andehit và xeton	93
7.4 Phản ứng oxi hóa-khử	94
7.4.1 Phản ứng Cannizzaro	94
7.4.2 Phản ứng Tisenco	94
VIII. Phản ứng ete hoá	101
IX. Phản ứng este hoá và thủy phân este	106
X. Phản ứng amin hoá	112
10.2 Khử hoá hợp chất nitro	112
10.2 Từ dẫn xuất halogen và amoniac	114
10.3 Phản ứng chuyển vị Hopman	114
10.4 Điều chế amin bằng các phương pháp khác	115
XI. Muối diazoni thơm và phản ứng của chúng	120
11.1 Quá trình diazo hoá amin thơm	120
11.1.1 Diazo hoá trong môi trường nước	120
11.1.2 Diazo hoá trong môi trường axit sunfuric đặc	121
11.1.3 Diazo hoá trong dung môi hữu cơ	121
11.2 Cơ chế của phản ứng diazo hoá	121
11.3 Các phản ứng của muối diazoni thơm	123
11.3.1 Phản ứng thế nhóm diazoni	123
11.3.2 Phản ứng ghép đôi	124
11.3.3 Phản ứng khử hoá nhóm azo (Điều chế arylhidrazin)	127
XII. Các phản ứng ngưng tụ của hợp chất cacbonyl	132
12.1 Ngưng tụ andol và croton	133
12.2 Ngưng tụ Peckin	133
12.3 Ngưng tụ Claizen	134
XIII. Phản ứng polime hoá	140
13.1 Phản ứng trùng hợp	140
13.1.1 Trùng hợp theo cơ chế gốc	141
13.1.2 Trùng hợp theo cơ chế cationic	141
13.1.3 Trùng hợp theo cơ chế anionic	142
13.2 Phản ứng trùng ngưng	142
13.2.1 Trùng ngưng poliaxit với poliancol	143

13.2.2 Trùng ngưng của diammin với cloanhydrit của diaxit	143
13.2.3 Trùng ngưng của phenol với andehit	144
XIV. Tổng hợp một số hợp chất dị vòng	148
XV. Một số bài điều chế nhiều bước	155
 Phần III. PHÂN TÍCH ĐỊNH TÍNH CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ	160
I. Thử sơ bộ	159
1.1 Xác định một số hằng số vật lí	160
1.2 Thử chất khi đốt trên ngọn lửa	161
1.3 Thử tính tan	161
II. Phân tích định tính các nguyên tố	161
2.1 Tìm cacbon và hidro	162
2.2 Tìm các nguyên tố khác	163
2.2.1 Vô cơ hoá theo phương pháp Lassaigne (Laxenơ)	163
2.2.2 Tìm lưu huỳnh	164
2.2.3 Tìm nitơ	164
2.2.4 Tìm halogen	165
2.2.5 Tìm photpho	167
2.2.6 Tìm asen	167
2.2.7 Tìm các kim loại khác	167
III. Phân tích định tính các nhóm chức hữu cơ	167
3.1 Hidrocacbon	167
3.1.1 Tác dụng với kim loại	167
3.1.2 Tác dụng với dung dịch KMnO_4	168
3.1.3 Tác dụng với H_2SO_4 đặc	169
3.2 Dẫn xuất halogen	170
3.2.1 Phản ứng thủy phân với NaOH trong ancol	170
3.2.2 Phản ứng tạo ra cacbamin	171
3.3 Các ancol	171
3.3.1 Phản ứng xantogenat	171
3.3.2 Phản ứng tạo ancolat	171
3.3.3 Phản ứng oxi hoá	172
3.3.4 Phản ứng este hoá	172
3.3.5 Phản ứng với thuốc thử Lucas	173
3.3.6 Phản ứng iodoform	173
3.3.7 Phản ứng với các muối đồng (II)	174
3.3.8 Phản ứng acrolein	174

3.4 Các phenol.....	174
3.4.1 Phản ứng với FeCl_3	175
3.4.2 Phản ứng với nước brom.....	175
3.4.3 Phản ứng với axit nitơ (phản ứng Liebecman).....	175
3.4.4 Phản ứng phtalein.....	176
3.4.5 Phản ứng với benzoyl clorua (este hoá).....	177
3.4.6 Phản ứng trùng hợp nhựa bakelit.....	177
3.5 Các andehit và xeton.....	177
3.5.1 Phản ứng với natri nitroprusit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$	177
3.5.2 Phản ứng với 2,4-đinitrophenyl hidrazin.....	177
3.5.3 Phản ứng với semicacbazit hidroclorua.....	178
3.5.4 Phản ứng với natri bisunfit.....	178
3.5.5 Phản ứng với thuốc thử Tollen (phản ứng tráng gương).....	179
3.5.6 Phản ứng với thuốc thử Sipe.....	180
3.5.7 Phản ứng với dung dịch Fehlin.....	180
3.5.8 Phản ứng tạo hexametylen tetramin.....	180
3.5.9 Phản ứng iodoform.....	181
3.6 Các amin.....	181
3.6.1 Tác dụng với axit nitơ (HNO_2).....	181
3.6.2 Phản ứng với benzen sunfonyl clorua hay <i>p</i> -toluensunfonyl clorua (Phản ứng Hinsberg).....	182
3.6.3 Phản ứng với axit picric.....	183
3.6.4 Phản ứng tạo isonitrin (phản ứng cacbiamin).....	183
3.6.5 Phản ứng với natri hipoclorit.....	183
3.6.6 Phản ứng với kali feroxianua.....	183
3.7 Phản ứng nhận biết nhóm chức nitơ.....	184
3.7.1 Khử hoá với kẽm và amoni clorua.....	184
3.7.2 Khử hoá với kẽm trong môi trường kiềm.....	184
3.7.3 Nhận biết hợp chất nitơ thơm.....	184
3.7.4 Phân biệt các hợp chất nitơ béo bậc 1, bậc 2 và bậc 3.....	184
3.8 Phản ứng nhận biết nhóm chức nitrozo.....	185
3.8.1 Phản ứng với HI.....	185
3.8.2 Phản ứng với amin bậc một.....	186
3.8.3 Thủy phân bằng dung dịch axit clohidric trong etanol.....	186
3.9 Các axit cacboxylic.....	186
3.9.1 Phản ứng tạo muối NaOH và Na_2CO_3	186
3.9.2 Phản ứng đicacboxyl hoá với vôi tôi xút.....	187
3.9.3 Phản ứng este hoá.....	187
3.9.4 Phản ứng màu với FeCl_3	187
3.9.5 Phản ứng với amin thơm.....	188
3.9.6 Số phản ứng của các axit riêng biệt.....	188

