

实验五 乙酰苯胺的制备及红外光谱鉴定

一、实验目的

1. 掌握苯胺乙酰化反应的原理和实验操作。
2. 学习固体有机物提纯的方法——重结晶。
3. 了解红外光谱法鉴定有机化合物结构的方法。

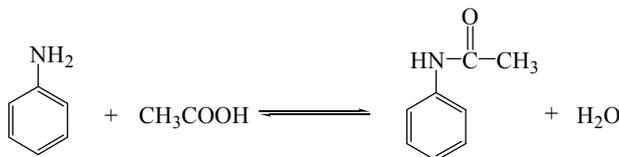
二、实验原理

1、苯胺的乙酰化反应

胺的酰化在有机合成中有着重要的作用。作为一种保护措施，一级和二级芳胺在合成中通常被转化为它们的乙酰基衍生物以降低胺对氧化降解的敏感性，使其不被反应试剂破坏；同时氨基酰化后降低了氨基在亲电取代反应（特别是卤化）中的活化能力，使其由很强的第 I 类定位基变为中等强度的第 I 类定位基，使反应由多元取代变为有用的一元取代，由于乙酰基的空间位阻，往往选择性的生成对位取代物。

芳胺可用酰氯、酸酐或与冰醋酸加热来进行酰化，酸酐一般来说是比酰氯更好的酰化试剂，用游离胺与纯乙酸酐进行酰化时，常伴有二乙酰胺 $[\text{ArN}(\text{COCH}_3)_2]$ 副产物的生成。但如果在醋酸-醋酸钠的缓冲溶液中进行酰化，由于酸酐的水解速度比酰化速度慢得多，可以得到高纯度的产物。但这一方法不适合于硝基苯和其它碱性很弱的芳胺的酰化。另外，酸酐的价格较贵，所以一般选羧酸。

本反应是可逆的，为提高平衡转化率，加入了过量的冰醋酸，同时不断地把生成的水移出反应体系，可以使反应接近完成。为了让生成的水蒸出，而又尽可能地让沸点接近的醋酸少蒸出来，本实验采用较长的分馏柱进行分馏。实验加入少量的锌粉，是为了防止反应过程中苯胺被氧化。



2、乙酰苯胺的重结晶

固体有机物在溶剂中的溶解度一般随温度的升高而增大。把固体有机物溶解在热的溶剂中使之饱和，冷却时由于溶解度降低，有机物又重新析出晶体。利用溶剂对被提纯物质及杂质的溶解度不同，使被提纯物质从过饱和溶液中析出。让杂质全部或大部分留在溶液中，从而达到提纯的目的。

重结晶只适宜杂质含量在5%以下的固体有机混合物的提纯。从反应粗产物直接重结晶是不适宜的，必须先采取其他方法初步提纯，然后再重结晶提纯。

重结晶提纯的一般过程为：

(1) 将不纯的固体有机物在溶剂的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。若固体有机物的熔点较溶剂沸点低，则应制成在熔点温度以下的饱和溶液；

(2) 若溶液含有色杂质，可加入活性炭煮沸脱色；

(3) 过滤此热溶液以除去其中的不溶性物质及活性炭；

(4) 将滤液冷却，使结晶自过饱和溶液中析出，而杂质留在母液中；

(5) 抽气过滤，从母液中将结晶分出，洗涤结晶以除去吸附的母液。所得的固体结晶，经干燥后测定其熔点，如发现其纯度不符合要求，则可重复上述重结晶操作直至熔点达标。

重结晶的关键是选择适宜的溶剂。合适的溶剂必须具备以下条件：

(1) 不与被提纯物质发生化学反应；

(2) 在较高温度时能溶解多量的被提纯物质，而在室温或更低温度时只能溶解少量；

(3) 对杂质的溶解度非常大或非常小，前一种情况可让杂质留在母液中不随提纯物质一同析出，后一种情况是使杂质在热过滤时被滤去；

(4) 溶剂易挥发，易与结晶分离除去，但沸点不宜过低；

(5) 能给出较好的结晶；

(6) 价格低、毒性小、易回收、操作安全。

当一种物质在一些溶剂中的溶解度太大，而在另一些溶剂中的溶解度又太小，同时又不能找到一种合适的溶剂时，常可使用混合溶剂而得到满意的结果。

3、乙酰苯胺的红外光谱鉴定

红外光谱是基于分子中原子的振动。由于有机分子不是刚性结构，分子中的共价键就像弹簧一样，在一定频率的红外光辐射下会发生各种形式的振动，如伸缩振动（以 ν 表示）、弯曲振动（以 δ 表示）等，伸缩振动中又分为对称伸缩振动（以 ν_s 表示）和不对称伸缩振动（以 ν_{as} 表示）。不同类型的化学键，由于它们的振动能级不同，所吸收的红外射线的频率也不同，因而通过分析射线吸收频率谱图（即红外光谱图）就可以鉴别各种化学键。

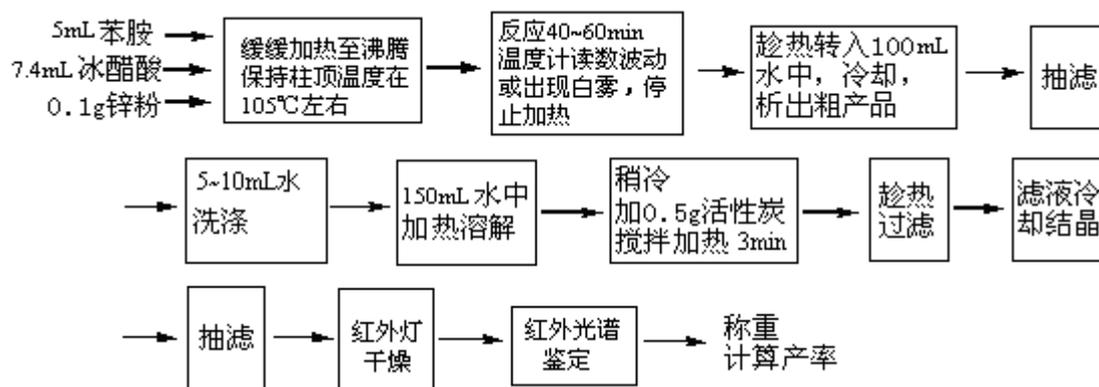
乙酰苯胺的红外光谱中的振动频率如下：

3200~3300 cm^{-1}	ν_{NH}
1560 cm^{-1}	δ_{NH} （难于检测，被苯环 1450~1600 cm^{-1} 带所掩蔽）
1360~1250 cm^{-1}	ν_{CN}
1670 cm^{-1}	$\nu_{\text{C=O}}$
3030 cm^{-1}	苯环的 ν_{CH}
1450~1600 cm^{-1}	苯环的骨架振动
760 cm^{-1} , 699 cm^{-1}	苯环一取代的 δ_{CH}

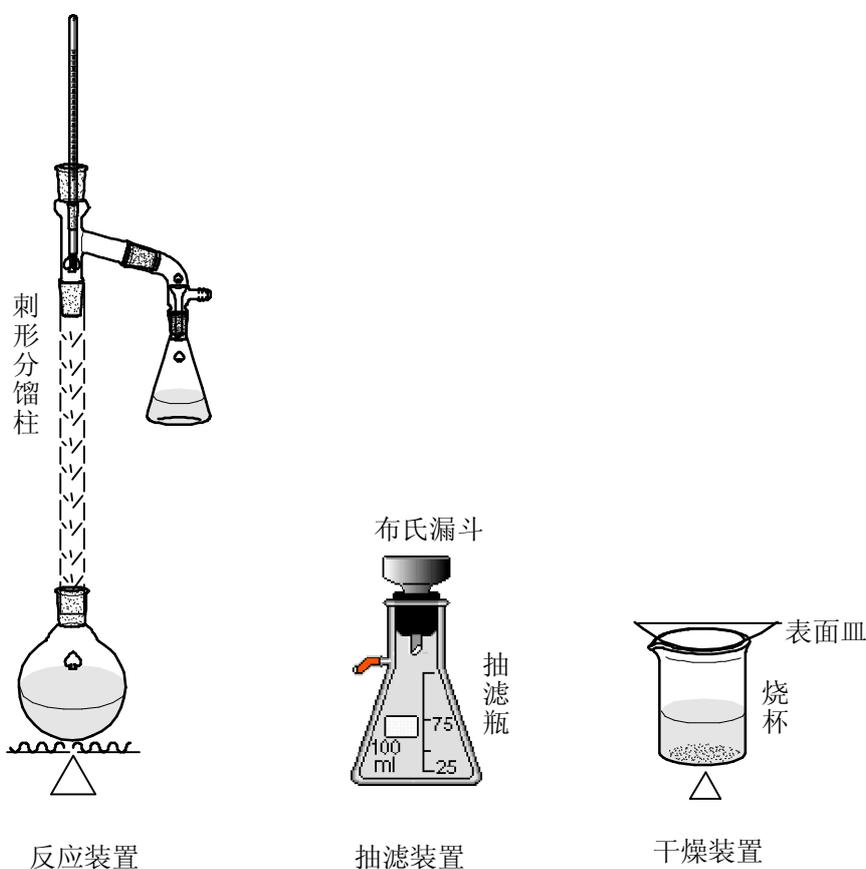
三、试剂及产品的物理常数

名称	分子量	用量或理论产量	状态	熔点（ $^{\circ}\text{C}$ ）	沸点（ $^{\circ}\text{C}$ ）	密度	水中溶解度（g）
苯胺	93.12	5mL (0.055mol)	液体	-6.3	184	1.022	
冰醋酸	60.05	7.4mL (0.13mol)	固体		117.9	1.0492	
锌粉	65.37	0.1g	固体	419.5	908	7.14	
活性炭	12.00	0.5g	固体				
乙酰苯胺	131	7.4g	固体	114.3	305		5.2 (83.2 $^{\circ}\text{C}$)

四、实验流程



五、仪器装置



六、操作要点和说明

(一) 合成

1、反应物量的确定:

本实验反应是可逆的, 采用乙酸过量和从反应体系中分出水的方法来提高乙酰苯胺的产率, 但随之会增加副产物二乙酰基苯胺的生成量。二乙酰苯胺很容易水解成乙酰苯胺和乙酸, 在产物精制过程中通过水洗、重结晶等操作, 二乙酰基苯胺水解成乙酰苯胺和乙酸, 经过滤可除去乙酸, 不影响乙酰苯胺的产率和纯度。

苯胺极易氧化，在空气中放置会变成红色，使用时必须重新蒸馏除去其中的杂质。反应过程中加入少许锌粉。锌粉在酸性介质中可使苯胺中有色物质还原，防止苯胺继续氧化。在实验中可以看到，锌粉加得适量，反应混合物呈淡黄色或接近无色。但锌粉不能加得太多，一方面消耗乙酸，另一方面在精制过程中乙酸锌水解成氢氧化锌，很难从乙酰苯胺中分离出来。

2、合成反应装置的设计：

水沸点为100℃，乙酸沸点为117℃，两者仅差17℃，若要分离出水而不夹带更多的乙酸，必须使用分馏反应装置，而不能用蒸馏的反应装置。本实验用分馏柱。

一般有机反应用耐压、耐液体沸腾冲出的圆形瓶作反应器。由于乙酰苯胺的熔点为114℃，稍冷即固化，不易从圆形瓶中倒出，因此用锥形瓶作反应器更方便。

分出的水量很少，分馏柱可以不连接冷凝管，在分馏柱支口上直接连尾接管，兼作空气冷凝管即可，使装置更简单。

为控制反应温度，在分馏柱顶口插温度计。

3、操作条件的控制

保持分馏柱顶温度低于105℃的稳定操作，开始缓慢加热，使反应进行一段时间，有水生成后，再调节反应温度使蒸汽缓慢进入分馏柱，只要生成水的速度大于或等于分出水的速度，即可稳定操作，要避免开始强烈加热。

反应终点可由下列参数决定：

a.反应进行40~60min。

b.分出水量超过理论水量（1g），但这和操作情况和分馏柱的效率有关，如果乙酸蒸出量大，分出的“水量”就应该多。

c.反应液温度升高，瓶内出现白雾。

（二）产物的分离精制

1、重结晶时溶剂量量的问题

产物经洗涤、过滤等操作后，用重结晶的方法进行精制，乙酸苯胺重结晶常用的溶剂有甲苯、乙醇与水的混合溶剂、水等。本实验用水作重结晶的溶剂，其优点是价格便宜，操作简化，减少实验环境污染等，又将用活性炭脱色与重结晶两个操作结合在一起，进一步简化了分离纯化操作过程。

根据乙酸苯胺—水的相图可知乙酸苯胺在水中的溶解度与温度的关系为：

温度（℃）	25	31	50	60	70	80	83.2	90	100
乙酰苯胺饱和浓度（%）	0.52	0.63	1.25	2.0	3.2	4.5	5.2	5.8	6.5

乙酰苯胺在水中的含量为5.2%时，重结晶效率好，乙酰苯胺重结晶产率最大。在体系中的含量稍低于5.2%，加热到83.2℃时不会出现油相，水相又接近饱和溶液，继续加热到100℃，进行热过滤除去不溶性杂质和脱色用的活性炭，滤液冷却，乙酰苯胺开始结晶，继续冷却至室温（20℃），过滤得到的晶体乙酰苯胺纯度很高，可溶性杂质留在母液中。

本实验乙酰苯胺的理论产量为7.4g，需150mL水才能配制含量为5.2%的溶液，但每个学生的转

化率不同，在前几步过滤、洗涤等操作中又有不同的损失，同学间的乙酰苯胺量会有很大差别，很难估计用水量。一个经验的办法是按操作步骤给出的产量5g（初做的学生很难达到），估计需水量为100ml，加热至83.2℃，如果有油珠，补加热水，直至油珠溶完为止。个别同学加水过量，可蒸发部分水，直至出现油珠，再补加少量水即可。

2、重结晶的操作问题

（1）脱色

活性炭可以吸附有色物质，使用活性炭脱色注意以下几点：

① 用量根据杂质颜色而定，一般用量为固体容量的1%~5%，煮沸5~10min。一次脱色不好，可再加活性炭，重复操作。

② 注意不能向正在沸腾的溶液中加入活性炭，以免溶液爆沸。

③ 活性炭对水溶液脱色较好，对非极性溶液脱色较差。

④ 如发现滤液中有活性炭时，应重新加热过滤。

（2）减压过滤

用布氏漏斗趁热过滤时，为了避免在漏斗中析出晶体，需用热水浴或蒸气浴把漏斗预热，然后用来减压过滤。抽滤瓶也可同时预热。布氏漏斗中铺的圆形滤纸要剪得比漏斗内径小，使其紧贴于漏斗的底壁。在抽滤前先用少量溶剂把滤纸润湿，然后打开水泵将滤纸吸紧，防止固体在抽滤时从滤纸边沿吸入瓶中。布氏漏斗的斜口要远离抽气口，用玻璃棒引导将脱色后的固液混合物分批倒入布氏漏斗中抽滤。过滤完成后，关闭水泵前应先先将抽滤瓶与水泵间连接的橡皮管断开，以免水倒流入抽滤瓶内。

热过滤的滤纸要用优质滤纸。滤纸要剪好，防止穿滤。

减压抽滤时，真空度不宜太高，否则滤纸在热溶液作用下易破。

（3）结晶的析出

结晶时，让溶液静置，使之慢慢地生成完整的大晶体，若在冷却过程中不断搅拌则得较小的结晶。若冷却后仍无结晶析出，可用下列方法使晶体析出：

① 用玻璃棒摩擦容器内壁；

② 投入晶种；

③ 用冰水或其他冷冻溶液冷却，如果不析出晶体而得油状物时，可将混合物加热到澄清后，让其自然冷却至开始有油状物析出时，立即用玻璃棒剧烈搅拌，使油状物分散在溶液中，搅拌至油状物消失为止，或加入少许晶种。

（4）滤饼的洗涤

把滤饼尽量抽干、压干，拔掉抽气的橡皮管，使恢复常压。把少量溶剂均匀地洒在滤饼上，使溶剂恰能盖住滤饼。静置片刻，使溶剂渗透滤饼，待有滤液从漏斗下端滴下时，重新抽气，再把滤饼抽干。这样反复几次，就可洗净滤饼。

（三）产品的鉴定

最简单的方法是测其熔点，有条件的可作红外光谱。

七、教学法

1. 本实验合成部分较易操作，产品的精制特别是重结晶、热过滤操作较难。穿滤，产品损失多发生在此步。最好把该实验安排为第二个固体合成实验，学生有了固体化合物的过滤、洗涤操作经验，再做此实验收获会更大。

2. 如果时间允许，建议安排测熔点，可以巩固已有的操作，也可以让学生亲身体会到测熔点的用处。

3. 引导学生深刻理解体会操作步骤的表述。例如：“在不断的搅拌下把反应混合物趁热以细流慢慢倒入100mL水的烧杯中”有“~~~~~”符号的含义，有利于培养学生对文献资料的理解能力。

4. 学生在做流程图时，对产物精制操作的目的，除去什么副产物，杂质等写不清楚，应加强辅导。

5. 引导学生正确使用科学术语，例如：饱和溶液，滤液，结晶，晶体等概念要清楚，使用要准确。

6. 计算反应的理论产率和实际产率，培养学生物料平衡的概念。

