

## 实验六 苯甲酸（微波）与苯甲酸乙酯的制备

### 一、实验目的

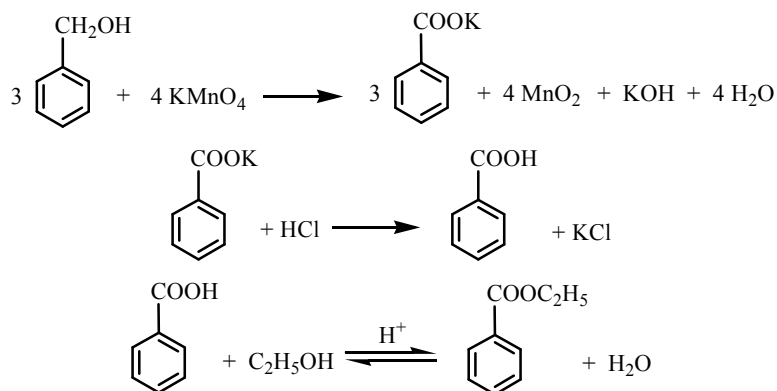
1. 学习苯甲酸的微波氧化合成方法。
2. 掌握制备苯甲酸乙酯的原理和实验方法。
3. 掌握分水器的使用，巩固萃取、回流等基本操作。
4. 学习半微量有机合成实验操作。

### 二、基本原理

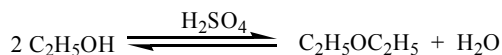
微波辐射化学是研究在化学中应用微波的一门新兴的前沿交叉学科，它在国外的研究进展十分活跃。自从 1986 年 Gedye 等首次报道了微波作为有机反应的热源可以促进有机化学反应以来，微波技术已成为有机化学反应研究的热点之一。与常规加热法相比，微波辐射促进合成方法具有显著的节能、提高反应速率、缩短反应时间、减少污染，且能实现一些常规方法难以实现的反应等优点。

本实验在微波辐射下合成苯甲酸，然后在浓硫酸催化下，苯甲酸和无水乙醇发生酯化反应得到苯甲酸乙酯。

主反应为：

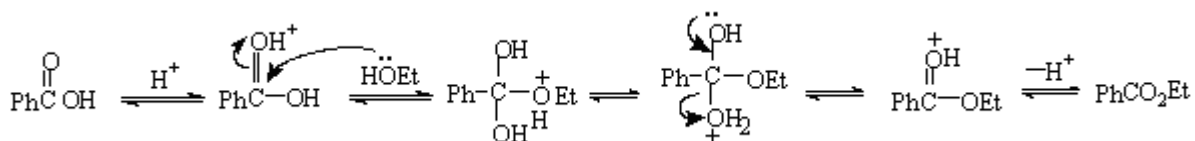


副反应为：



由于酯化反应是一个平衡常数较小的可逆反应，为了提高产率，在实验中采用过量的乙醇，同时利用苯-水共沸物尽可能除去产物中的小分子副产物—水。

合成苯甲酸乙酯的反应机理：



### 三、主要试剂与仪器

1. 试剂 苯甲醇 2.1mL (20 mmol), 高锰酸钾 4.2g (26.6 mmol), 无水乙醇 2.0mL (34.3 mmol), 碳酸钠 2.0g, 苯 2.8mL, 乙醚 10mL, 浓硫酸, 10%碳酸钠溶液, 浓盐酸, 无水氯化钙。

2. 仪器 250 mL 圆底烧瓶, 球形冷凝管, 布氏漏斗, 吸滤瓶, 烧杯, 锥形瓶, 微型仪器一套 (包括 15mL、10mL 圆底烧瓶, 球形冷凝管, 分水器, 分液漏斗, 直形冷凝管, 空气冷凝管, 蒸馏头, 克氏蒸馏头, 支管接引管, 锥形瓶, 量筒, 烧杯, 毛细管等), 微波反应器, 红外灯。

### 四、实验步骤

#### 1. 苯甲酸的制备

在 250mL 圆底烧瓶中加入依次加入 4.2 g 高锰酸钾、2.0 g 碳酸钠、20mL 水, 摇匀, 再加入 2.1mL 苯甲醇、30mL 水和 2 粒沸石。将圆底烧瓶置于微波化学反应器内, 装上回流装置, 关闭微波炉门, 设定反应时间为 18 min, 反应功率为 60% (满功率 650 W), 开启微波反应器。

反应结束后, 趁热将反应瓶从微波反应器中取出, 迅速抽滤。滤液冷却后, 用浓盐酸 (约 6mL) 酸化到 pH=3~4, 析出固体。抽滤, 用少量冷水洗涤, 得到苯甲酸粗品。产品用红外灯干燥, 用于下一步反应。

#### 2. 苯甲酸乙酯的制备

在 15mL 干燥的圆底烧瓶中加入干燥的苯甲酸 2.0g (16.4mmol)、无水乙醇 2.0mL (34.3 mmol)、浓硫酸 0.4mL 和苯 2.8mL, 摇匀后加入 2 粒沸石。装上分水器 (在分水器中预先加入适量的水并记下体积), 分水器上端安装球形冷凝管。

开始小火加热, 让其缓慢回流。反应初期回流速度一定要适当慢一些, 随着反应的进行, 分水器中逐渐出现上、中、下三层液体。在反应过程中应控制分水器中液面位置, 以中层不流回到反应瓶中为准。

回流 1.5h 后, 停止加热, 放出中、下层并记下体积。

继续加热以蒸出苯和多余的乙醇, 当分水器中的总量达到 2.8mL 左右时, 即可停止加热, 并将分水器中液体放出。

烧瓶冷却后, 将反应混合物倒入盛有 10mL 水的烧杯中, 分为油层和水层两相。在分液漏斗中分出油层后, 水层用 5mL ×2 乙醚萃取。

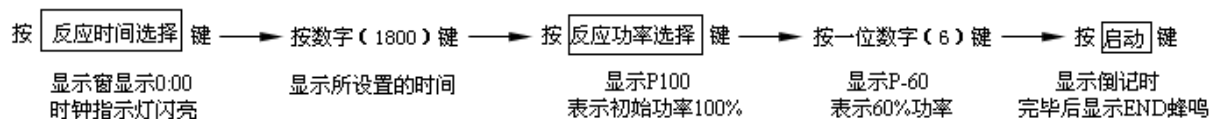
合并油层和醚层, 依次用 2mL 10%碳酸钠溶液洗涤 (洗涤后检验碱层 pH=8~9)、5mL 水洗涤, 用无水硫酸镁干燥。

将干燥后的苯甲酸乙酯的醚溶液转入 10mL 圆底烧瓶中, 在常压下先小火蒸出乙醚 (注意低沸点液体的蒸馏装置), 再蒸出没有除尽的苯和乙醇, 然后改用减压蒸馏, 根据表 1 数据收集产品。

纯苯甲酸乙酯为无色液体, 沸点 212.4℃, 折射率 1.5001, 相对密度 1.0509, 其红外光谱见图 2。

## 五、注意事项

1、本实验选用的微波反应器及反应条件操作如下：



- ① 所设置的操作条件需要更改或正在运行的实验需要终止时，按 **清除** 键。
- ② 反应过程中需要微波炉暂停，可按 **暂停** 键，当再次按 **启动** 键后，微波反应器将继续完成原先设定的工作程序。
- ③ 反应过程中若需对反应体系进行调整，按开门键（勿按 **清除** 键）。打开炉门时，微波炉自动停止工作，处理完毕后，关上炉门，微波炉将继续完成原先设定的工作程序。

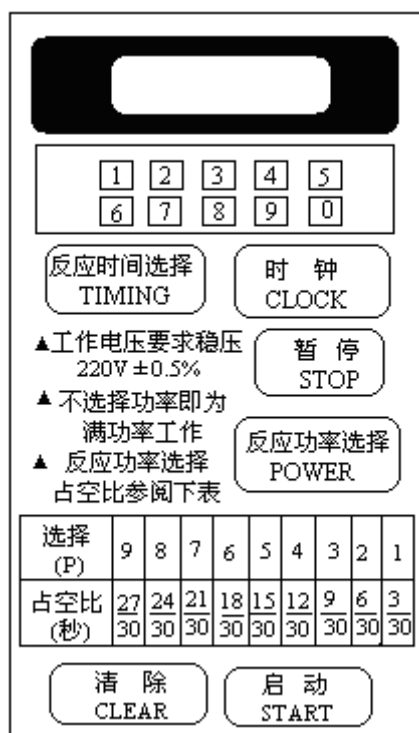


图 1 LWMC-201 型微波反应器控制面板图

- 2、制备苯甲酸时，反应结束抽滤后，如滤液呈紫红色，可将滤液放入微波反应器中继续反应 2min。
- 3、制备苯甲酸乙酯时，随着反应的进行，在分水器中会形成三层液体：下层为分水器中原有的水；中层为共沸物的下层，占共沸物总量的 16%（含苯 4.8%，乙醇 52.1%，水 43.1%）；上层为共沸物的上层，占共沸物总量的 84%（含苯 86%，乙醇 12.7%，水 1.3%）。应控制液面位置使得最上层液体始终为薄薄的一层。
- 4、在制备苯甲酸乙酯回流时，温度不要太高，否则反应瓶中颜色很深，甚至炭化。同样，回流

结束后，蒸出苯及多余的乙醇，控制蒸出的总量 2.8mL 左右时，即可停止加热，不要蒸馏得太久，否则反应瓶中很容易炭化。

## 六、思考题

1. 本实验采用了什么原理和措施来提高酯化反应的产率？
2. 为什么要用苯来除去反应体系中的水？
3. 比较微波促进反应与常规加热反应、微型实验与常量实验的优缺点。

## 七、附图表

表 1 苯甲酸乙酯的 b.p /  $p$  数据

$p$ (mmHg)	1	10	20	30	40	50	60
b.p (°C)	44.0	86.0	102.5	111.3	118.2	123.7	128.5
$p$ (mmHg)	70	80	90	100	400	760	
b.p (°C)	132.5	136.2	139.5	143.2	188.4	212.4	

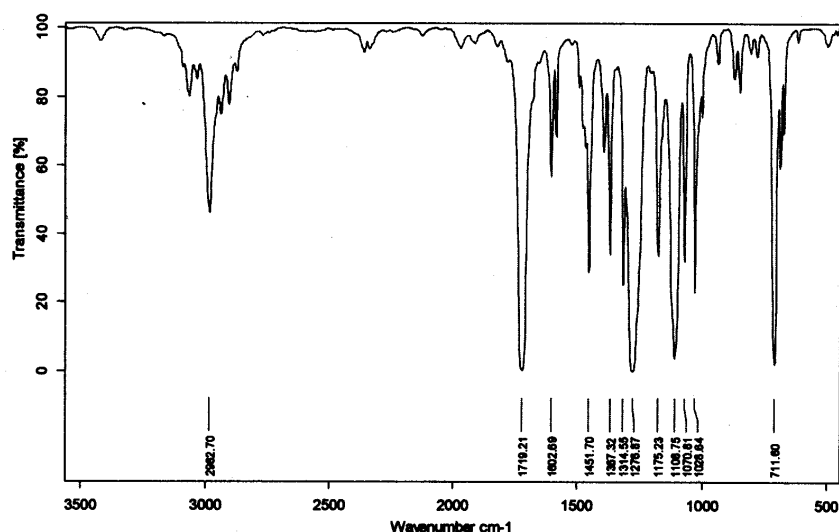


图 2 苯甲酸乙酯的标准红外光谱

### 常量法制备苯甲酸乙酯：

在 50mL 干燥的圆底烧瓶中加入干燥的苯甲酸 5.0g、无水乙醇 5.0mL、浓硫酸 1.0mL 和苯 7.0mL，摇匀后加入 2 粒沸石。装上分水器（在分水器中预先加入适量的水并记下体积，液面离分水器支管口约 0.5cm），分水器上端安装球形冷凝管。

开始小火加热，让其缓慢沸腾 30min，尽可能不要把乙醇蒸出。

然后，提高温度，加热回流。反应初期回流速度一定要适当慢一些。随着反应的进行，分水器中逐渐出现上、中、下三层液体。在反应过程中应控制分水器中液面位置，上层液体始终是薄薄的一层，中层液面不流回到反应瓶中即可。

回流 1.0h 后，停止加热，待烧瓶冷却后，将反应混合物倒入盛有 25mL 水的烧杯中，分为油层和水层两相。在分液漏斗中分出油层后，水层用 12mL ×2 乙醚萃取。

合并油层和醚层，依次用 5mL 10% 碳酸钠溶液洗涤（洗涤后检验碱层 pH=8~9）、10mL 水洗涤，用无水硫酸钠干燥。

将干燥后的苯甲酸乙酯的醚溶液转入 50mL 圆底烧瓶中，在常压下先小火蒸出乙醚（注意低沸点液体的蒸馏装置），再蒸出苯和没有除尽的乙醇，然后改用减压蒸馏，根据表 1 数据收集产品。

纯苯甲酸乙酯为无色液体，沸点 212.4℃，折射率 1.5001，相对密度 1.0509，其红外光谱见图 2。