

两种加热法合成乙酰苯胺的 对比实验研究及其教学效果探讨^①

张凤秀, 叶霞

西南大学 化学化工学院, 重庆 4007015

摘要: 分别用常规加热法和微波辐射法合成了乙酰苯胺。结果表明: 常规加热法合成的最佳时间为 45 min, 微波辐射法为 4 min, 反应时间比常规加热法缩短了约 11 倍。微波辐射法的转化率比实验教材给定反应 30 min 的转化率提高了约 30%。与学生用常规加热法所得的实验数据比较, 微波辐射法得到的收率高, 产物纯度高。因此, 微波辐射法具有反应速度快、转化率高、产物纯度高优点。用微波辐射法合成乙酰苯胺既能很好地解决目前学生实验学时紧张的教学问题, 又能达到很好的实验效果。

关键词: 乙酰苯胺; 合成; 微波辐射; 常规加热; 教学效果

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

普通高等院校本科生的有机化学合成实验中通常开设有乙酰苯胺的合成实验。这个实验能够让学生既学到酰胺化合物的合成方法, 又能训练学生回流、蒸馏等常规合成实验必须应用的合成操作方法。然而本科生的有机合成实验通常采用常规加热法合成, 需要的时间较长, 用 4 学时完成该实验感到时间非常紧张^[1-2], 大多数学生需要超学时才能完成全部实验内容。因此, 改进合成方法, 缩短实验所需时间, 适应教学实验要求, 很有必要。

微波作为一种新的能量形式已广泛地用于有机合成反应中^[3-6]。微波诱导合成是学术界公认的绿色合成方法之一, 它以快速、高效、副反应少、环境污染低的特色而受到普遍关注^[7]。与常规加热法比较, 它具有以下优点: ①可降低反应温度、能耗低; ②可使温度瞬时达反应温度, 反应速度快, 反应时间大大缩短; ③可在有机合成中实现分子水平的搅拌, 产率高、副反应少, 副产物降低, 原子利用率高。针对目前高校本科化学实验学时少的问题, 拟用微波辐射法改进现在的常规加热法合成乙酰苯胺, 以期快速合成、解决每次实验学时少的问题。将现代化学取得的科研成果应用于本科生实验教学中以更新实验方法, 让本科实验教学内容紧跟学科发展前沿, 以激发学生浓厚的学习兴趣。

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

苯胺(A. R.), 醋酸酐(A. R.), 冰醋酸(A. R.), 酒精灯, 电子天平, WP-650 型微波炉(0~650 W 功率可调), 抽滤装置一套, 电热熔点仪一台。

1.2 实验方法

1.2.1 常规加热法合成乙酰苯胺

在干燥的 25 mL 圆底烧瓶中加入 1.4 mL 苯胺、1.8 mL 醋酸酐和 3 mL 冰醋酸, 摇匀。加入沸石防止

① 收稿日期: 2011-07-12

基金项目: 西南大学教育教学改革研究资助项目(201120); 西南大学本科实验教学改革行动计划资助项目(2010)。

作者简介: 张凤秀(1965-), 女, 重庆万州人, 博士, 主要从事化学教学研究。

暴沸, 用酒精灯加热回流一定时间. 停止加热, 待反应液冷却至室温, 将反应液倒入盛有 8 mL 冷水的 50 mL 烧杯中结晶, 抽滤. 结晶物用少量冷水洗涤 3 次. 粗产物用热水重结晶, 抽滤. 将结晶产物烘干, 称重, 得实验值. 测定产物的熔点.

1.2.2 微波辐射法合成乙酰苯胺

反应物的用量和玻璃仪器的规格与 1.2.1 相同, 加热时将酒精灯改为微波辐射. 在微波炉中用 300 W 微波功率回流一定时间. 其余操作与 1.2.1 相同.

2 实验结果与教学效果分析

2.1 对比分析常规加热法最佳合成时间、转化率与实验教材给定时间、转化率

为了探讨常规加热法合成乙酰苯胺的最佳合成时间, 按照 1.2.1 中反应物的用量, 研究了常规加热法合成乙酰苯胺转化率随时间的变化规律. 实验结果见图 1.

由图 1 可知, 在反应前 30 min 内转化率随时间大幅度增加; 在 40~45 min 反应基本达到动态平衡, 转化率较高, 为 94%. 由于实验学时(4 学时)的限制, 实验教材中给学生设定的合成反应时间为 30 min. 因反应物醋酸酐过量, 在学生实验实际操作中加热分为两个阶段. 第一个阶段先加热回流 15 min, 冷却一会儿, 然后从冷凝管上端加入 1 mL 水(以水解过量的醋酸酐), 再加热回流 15 min 后才停止加热. 整个实验合成阶段仅用 30 min^[1]. 从图 1 看出, 反应 30 min 还没有达到最大转化率. 再经过结晶、抽滤、洗涤、重结晶等纯化处理, 收率普遍不高, 一般不大于 50%. 又因苯胺微溶于水, 没有反应完的苯胺仅以少量的蒸馏水洗涤较难除尽, 必然会影响产物的纯度. 如果经过多次洗涤, 产物损失量会大, 收率会降得更低. 因此, 按照教材给定 30 min 时间合成, 采用常规加热法合成乙酰苯胺存在收率低、产物纯度低的不足.

2.2 对比分析微波辐射法与常规加热法的最佳合成时间

为了与常规加热法对比最佳合成时间, 在其他条件不变的前提下, 研究了微波辐射法转化率随时间的变化规律, 实验结果见图 2.

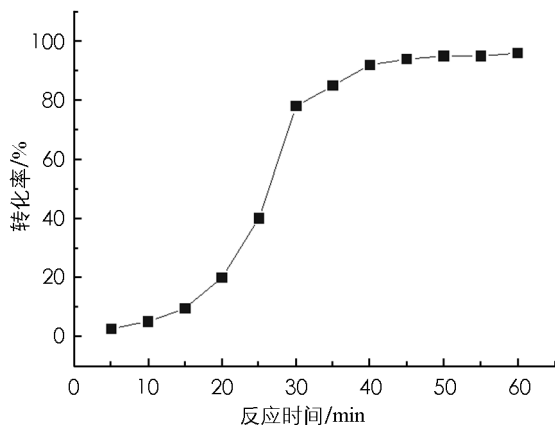


图 1 常规加热法转化率随时间的变化

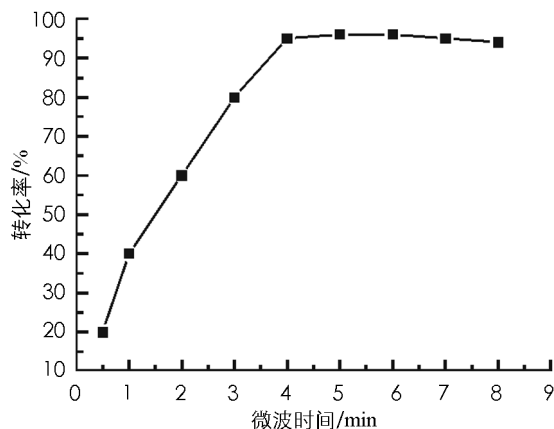


图 2 微波加热法转化率随反应时间的变化

由图 2 看出, 在反应前 4 min, 转化率几乎呈直线上升. 到 4 min 时反应基本上达到平衡, 转化率最大, 为 95%. 反应时间大于 4 min, 转化率略有下降. 因此, 微波辐射法合成的最佳时间为 4 min. 与常规加热法比较(图 1), 微波辐射法合成需要的最佳合成时间大大缩短. 微波辐射之所以能够快速合成乙酰苯胺, 是因为反应物对微波能有较强的吸收能力. 实验证实: 强极性物质对微波能的吸收好, 使体系温度迅速上升, 反应速度快, 需要的反应时间短; 弱极性物质对微波能的吸收较差, 体系温度上升速度慢, 需要的反应时间较长; 而非极性物质对微波能没有吸收, 体系温度基本不变, 反应不能进行^[8-9]. 合成乙酰苯胺的反应物: 苯胺、冰醋酸和乙酸酐的介电常数均较高, 分别为 7.8(20 °C), 6.2(20 °C)和 21(19 °C)^[10]. 因此在微波场的作用下产生一定极化, 吸收微波能, 能够使反应温度迅速上升, 从而使反应时间大大缩短.

2.3 微波辐射法与常规加热法实验教学效果对比分析

2.3.1 反应装置对比

图 3、图 4 分别是微波反应装置和常规加热反应装置. 从反应装置图看, 除了反应加热的方法不同以

外,其余的仪器完全相同.微波反应装置在安装时十分简单,只是将圆底烧瓶先放进微波反应炉中,其余的与常规加热一样安装.因此,学生操作、使用十分方便.

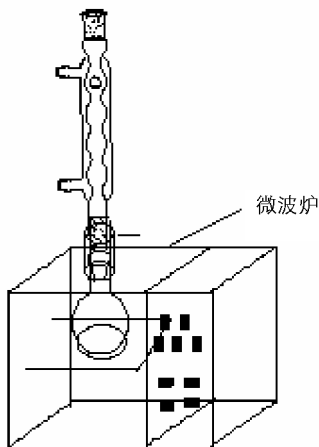


图 3 微波辐射反应装置

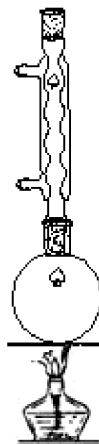


图 4 常规加热反应装置

2.3.2 微波辐射法与常规加热法实验教学效果对比分析

首先从反应时间方面来比较.由图 1 和图 2 可知,采用常规加热法达到反应平衡需要 45 min 左右,而微波加热只需要 4 min,反应时间缩短了 11 倍,这很好地解决了实验学时少的问题.其次,从转化率方面进行比较分析.微波合成法在反应 4 min 时转化率在 95%;而传统加热法在反应 30 min 时的转化率才 78%,在反应 45 min 才达到平衡,转化率为 94%,这表明微波辐射法的合成效率远远高于常规加热法.而学生在实际操作中,由于实验教材中要求合成反应时间是 30 min,再将产物进行结晶、洗涤、重结晶等纯化操作,导致最终的收率不理想.最后,从收率、产物熔点的实验结果方面来比较.根据 300 名本科生用常规加热法合成所得收率和产物的熔点实验结果分析,其实验结果列于表 1 中.

表 1 常规加热法的收率、熔点范围与学生比例

收率/%	学生比例/%	熔点/℃	学生比例/%	备注
>50	9.03	110~120	49.30	纯乙酰苯胺的熔点: 114~116 ℃
40~50	36.11	100~110	20.83	
30~40	36.11	90~100	27.78	
20~30	12.50	80~90	4.86	
10~20	6.25	—	—	

由表 1 看出,收率为 30%~40%和 40%~50%的学生比例各占 36.11%;而收率大于 50%的学生比例不高,为 9.03%.这说明按照给定 30 min 反应时间,大部分学生所得的实验结果不理想.另外,从学生测试的产物熔点数据看出:文献记载纯乙酰苯胺的熔点为 114~116 ℃^[9],而产物熔点在 110~120 ℃范围的学生所占比例只有 49.3%,这表明仅有大约 1/2 的学生合成的产物基本达到纯乙酰苯胺的熔点范围.然而,在这 49.3%的学生中大部分学生测得的熔程范围大于 2 ℃,这说明产物的纯度不是很好.学生得到熔点范围在 80~90 ℃和 90~100 ℃的实验结果,其原因可能是产物干燥不彻底或产物中的杂质含量较高(比如:二酰胺化产物和未洗净的苯胺).因此,通过对学生实验结果的分析可以看出,常规加热法合成乙酰苯胺的实验教学效果差.

虽然目前还没有在全校本科生有机化学实验中开设微波辐射法合成乙酰苯胺的实验,但从参加课题研究的学生实验结果看出,按照 1.2.2 的方法反应 4 min 后,再进行结晶、洗涤、重结晶等操作,能够得到 80%以上的收率,比常规加热法反应 30 min 的收率提高了 30%以上.这是因为反应 4 min 的转化率高,残留的苯胺量少,易于纯化.另外,从熔点数据看,产物熔点在 114~116 ℃范围,即在纯乙酰苯胺熔点范围内,表明微波辐射法合成乙酰苯胺的纯度高,实验效果好.

3 结 论

用微波辐射法和常规加热法合成乙酰苯胺, 常规加热法最佳合成时间为 45 min, 而微波辐射法仅需要 4 min, 反应时间缩短约 11 倍; 与实验教材反应 30 min 的转化率对比, 微波辐射法反应 4 min 的转化率提高了约 30%; 通过对学生实验结果的分析比较, 微波辐射法得到的收率高, 产物纯度高。因此, 微波辐射法具有反应速度快、转化率高、产物纯度高等优点。用微波辐射法合成乙酰苯胺既能很好地解决目前学生实验学时紧张的教学问题, 又能达到很好的实验效果。

参考文献:

- [1] 魏沙平. 微型有机化学实验 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1997: 80.
- [2] 赵建庄, 高 岩. 有机化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 93—94.
- [3] 廖家耀, 张光先, 郑 慧, 等. 微波诱导酰胺化反应研究 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(1): 118—120.
- [4] ZHANG Feng-xiu, ZHANG Guang-xian. Microwave-Promoted Synthesis of Polyol Esters for Lubrication Oil using a Composite Catalyst in a Solvent-Free Procedure [J]. Green Chem, 2011, 13(1): 178—184.
- [5] ADITYA KULKARNI, BÉLA TÖRÖK. Microwave-Assisted Multicomponent Domino Cyclization-Aromatization: An Efficient Approach for the Synthesis of Substituted Quinolines [J]. Green Chem, 2010, 12(5) 875—878.
- [6] 刘静姿, 王玉良, 陈淑华. 微波常压下快速合成 4-烷氧基苯乙酮 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2005, 30(2): 301—303
- [7] 阿纳斯塔斯 P T, 沃纳 J C. 绿色化学理论与应用 [M]. 李朝军, 王 东, 译. 北京: 科学出版社, 2002: 47—50.
- [8] LIDSTRÖM J, TIERNEY B, WATHEY J, Westman, Microwave Assisted Organic Synthesis—a Review [J]. Tetrahedron, 2001, 57(45): 9225—9283.
- [9] PERREUX L, LOUPY A. A Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium, and Mechanistic Considerations [J]. Tetrahedron, 2001, 57(45): 9199—9223.
- [10] YAWS C L, NARASIMHAN P K. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons [M]. Eaton Avenue: William Andrew Inc, 2009: 672—750.

Improvement of Teaching Effect by a New Synthesis Method of *N*-acetylanilide

ZHANG Feng-xiu, YE Xia

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: *N*-acetylanilide was synthesized by conventional heating and microwave irradiation. The results showed that the optimal synthesized time was 45 min for conventional heating and 4 min for microwave irradiation. Compared with conventional heating, the reaction time of microwave irradiation was significantly shortened. The conversion ratio of the microwave irradiation treatment increased by about 30% compared to that of the procedure of 30 min reaction of conventional heating proposed in the experiment textbook. Moreover, the isolated yield and purity of the product by microwave irradiation were higher and better than those of conventional heating. Therefore, the microwave irradiation method can substantially shorten the reaction time, remarkably increase reaction yield and greatly improve the purity of the product compared to conventional heating synthesis. So, microwave irradiation is recommended as a time-saving method for *N*-acetylanilide synthesis experiment in universities.

Key words: *N*-acetylanilide; synthesis; microwave irradiation; conventional heating; teaching effect