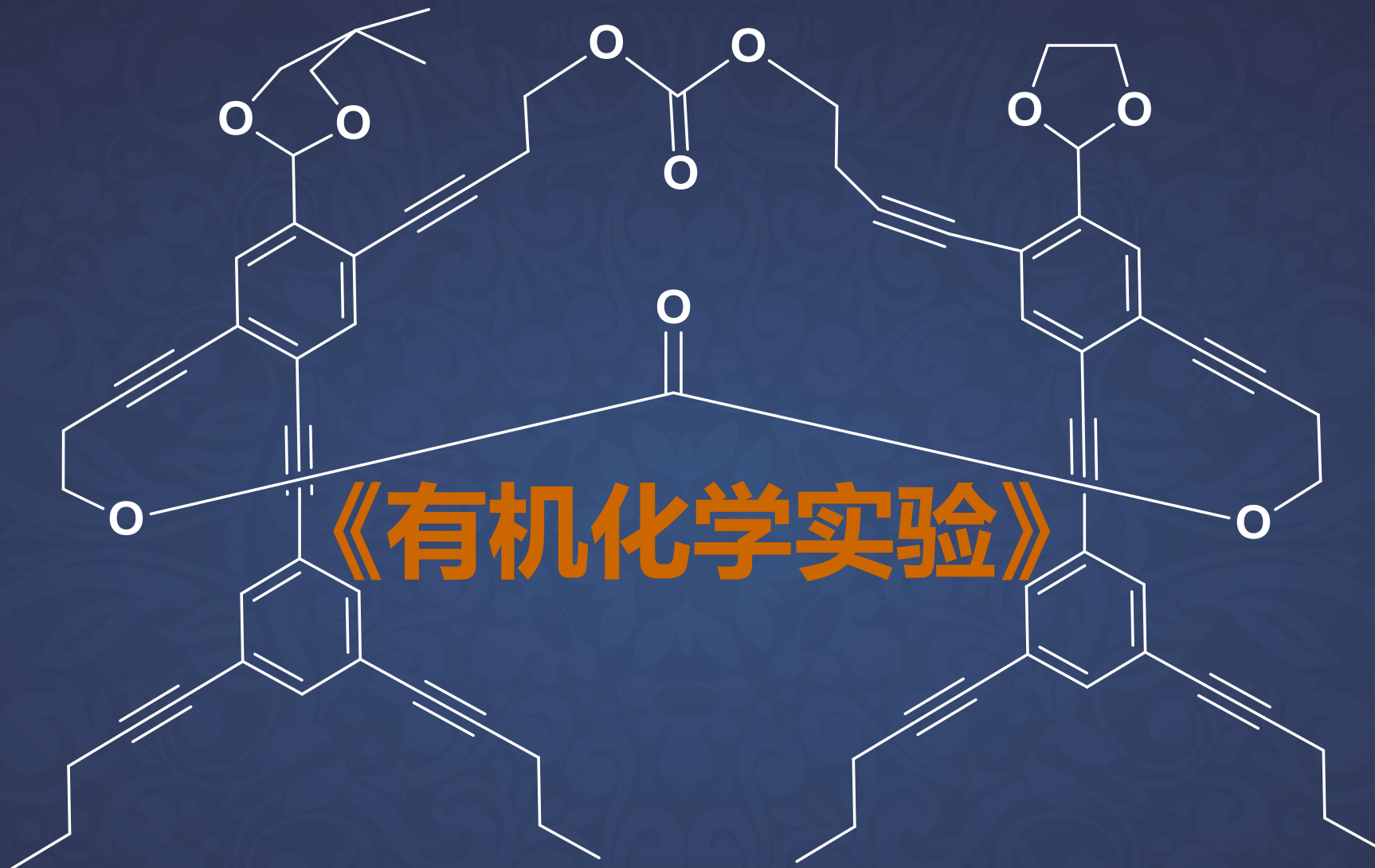


QUST



《有机化学实验》

基础化学实验中心
山东省省级实验教学示范中心



综合、设计性实验

——多组分Biginelli反应

主讲人：王书文

实验内容 / Content

实验目的



实验原理



试剂及物
理常数



实验装置



实验步骤



思考题



01

实验目的

1. 实验目的

1

了解多组分反应的定义及常见的几种多组分反应类型

2

了解离子液体和微波催化反应的原理

3

掌握Biginelli 反应的原理和嘧啶酮的制备方法

4

掌握旋转蒸发仪的使用，进一步熟悉回流和重结晶操作

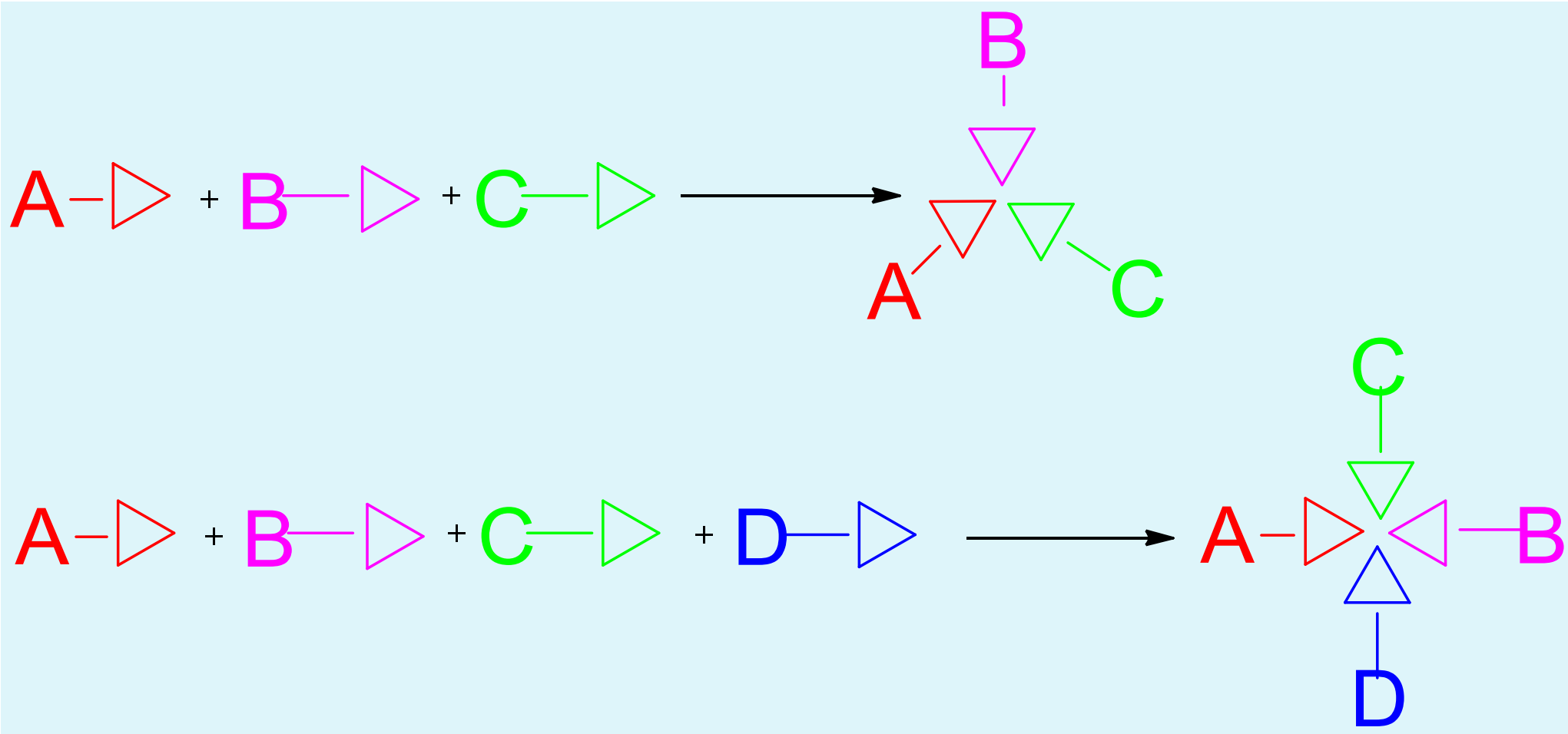
实验原理

02

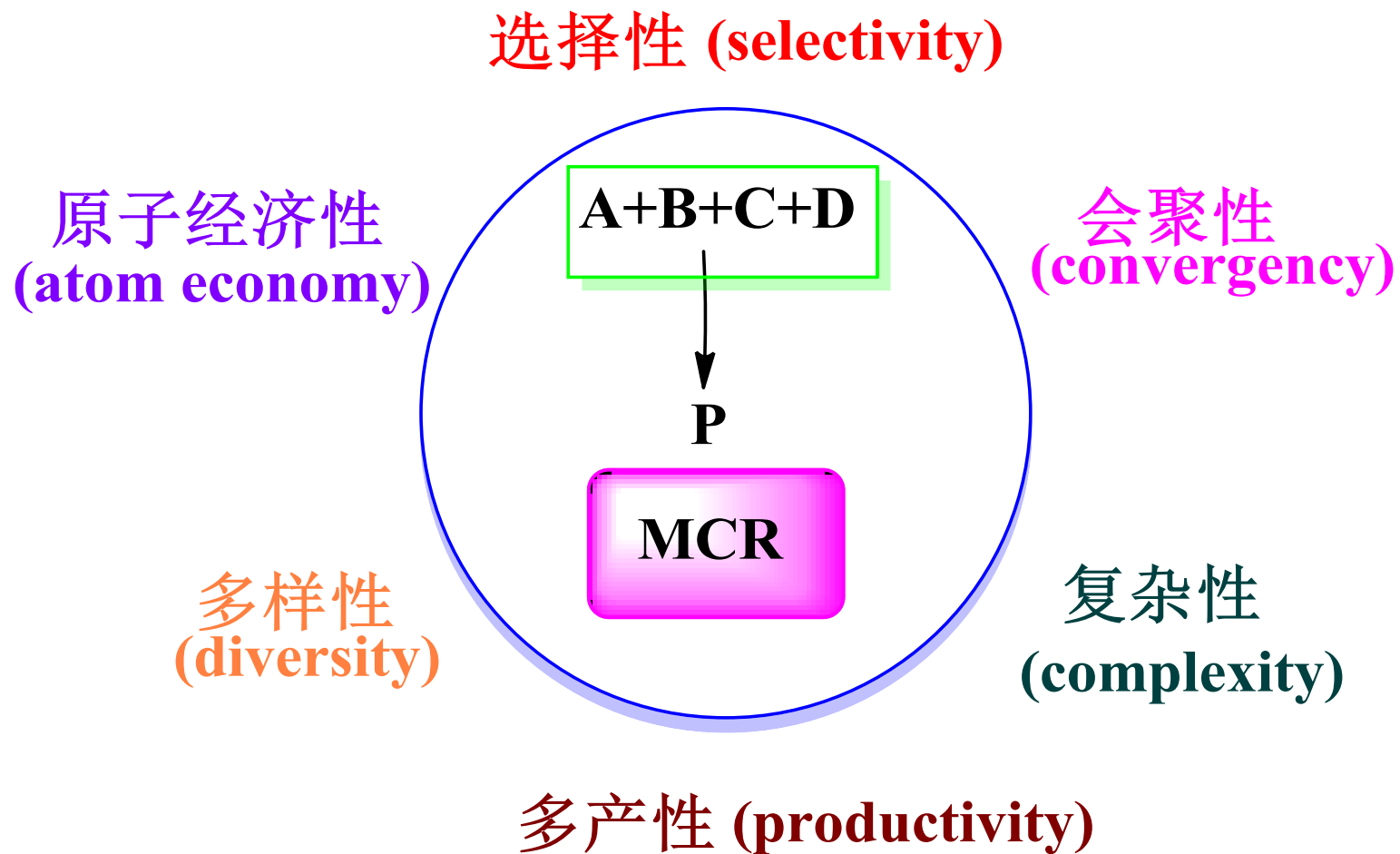
1. 多组分反应的定义

多组分反应(multi-component reaction , MCR)是由三个或更多的组分以“一锅煮”的反应方式形成的包含所有组分主要结构片段**的新化合物的过程。**

2. 实验原理

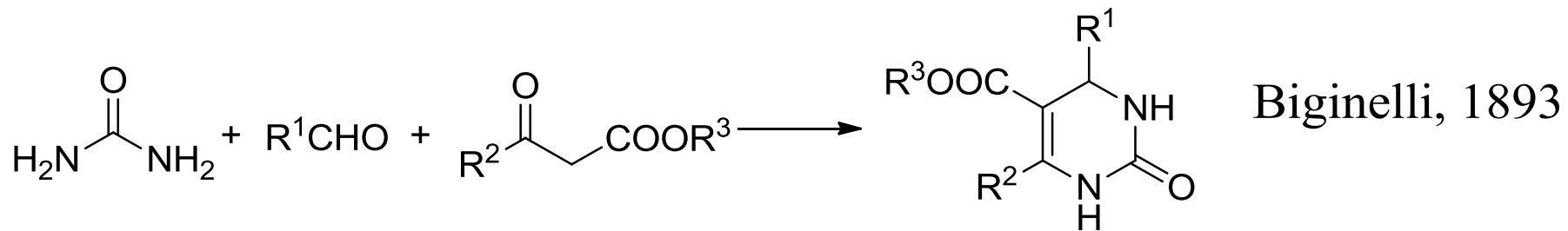
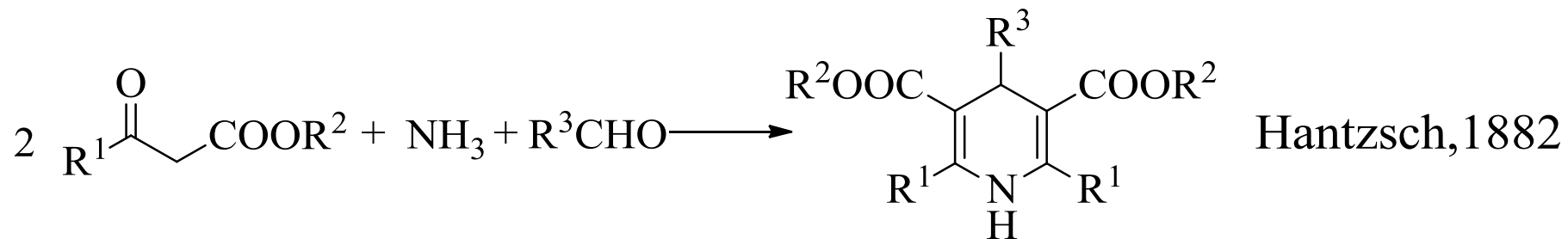
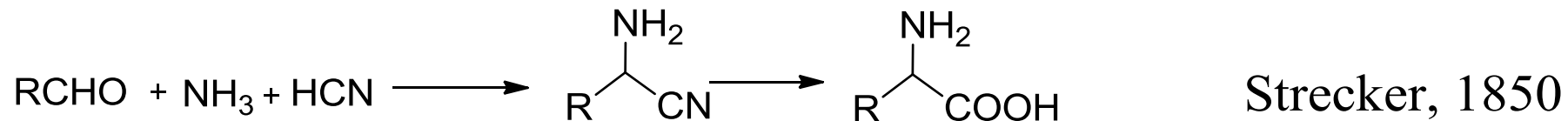


2. 多组分反应的特点

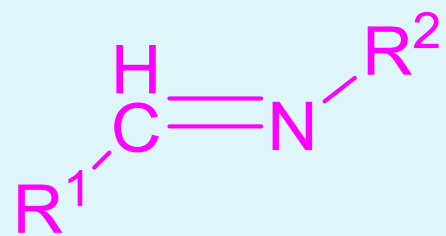
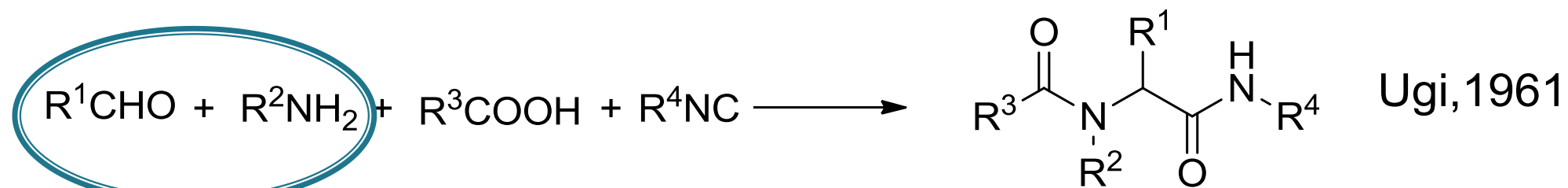
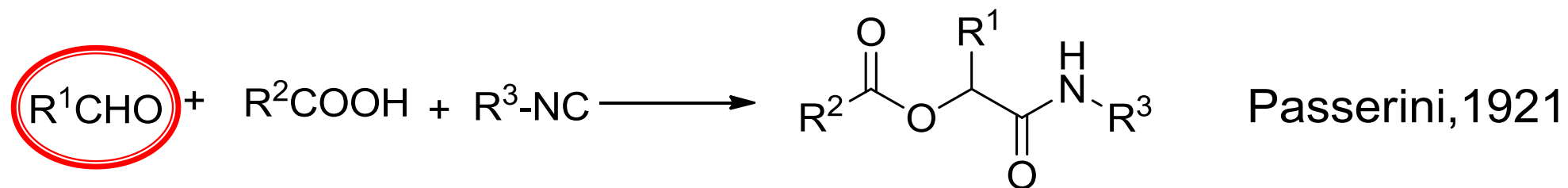


2. 实验原理

3. 常见的几种多组分反应类型



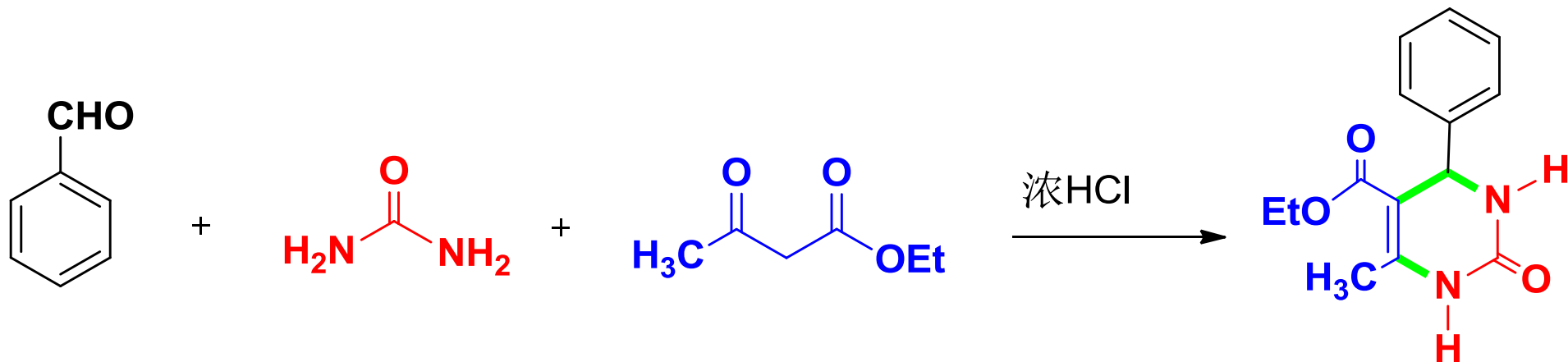
2. 实验原理



2. 实验原理

4. 多组分Biginelli反应的研究进展

1893年，Biginelli首次报道了用**苯甲醛**、**尿素**和**乙酰乙酸乙酯****乙酯**三组分，以乙醇为溶剂在浓盐酸的催化下，“一锅煮”得到**3,4-二氢嘧啶-2-酮**衍生物。



2. 实验原理

传统Biginelli反应的缺点：

- (1) 收率较低 (20-50%) ；
- (2) 浓盐酸催化，气体逸出，可操作性不强；
- (3) 反应时间长达16 h。

改进的Biginelli反应：

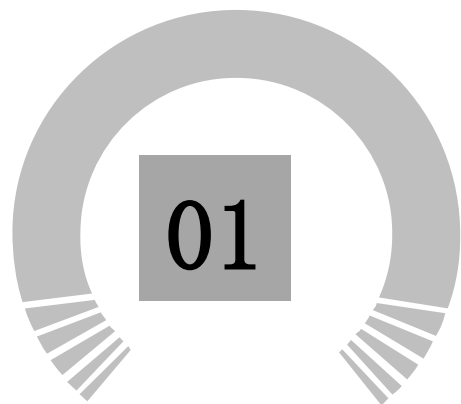
- (1) 使用更好的催化剂如 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、**离子液体 (IL)**、无水 ZnCl_2 、 InCl_3 ；
- (2) 采用其他合成手段：如**微波促进**、固相合成等。

2. 实验原理

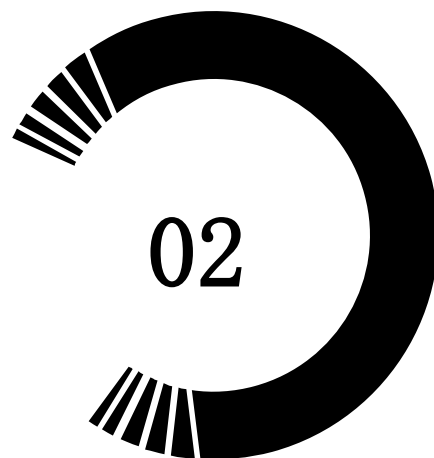
离子液体IL(ionic liquids) :

离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态的、完全由阴阳离子所组成的盐，也称为低温熔融盐。离子液体作为离子化合物，它一般由含N、P的有机阳离子和无机或有机阴离子构成。温度较低时 ($< 100^{\circ}\text{C}$) 呈液体，因此又叫室温离子液体 (room temperature ionic liquids)。

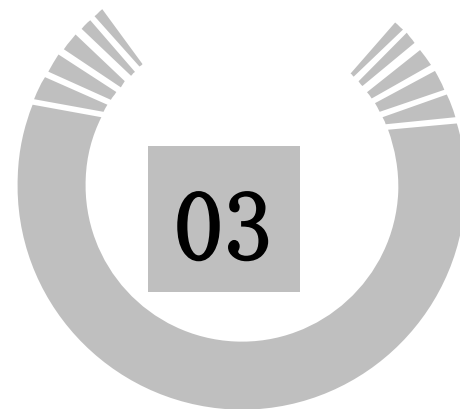
2. 实验原理



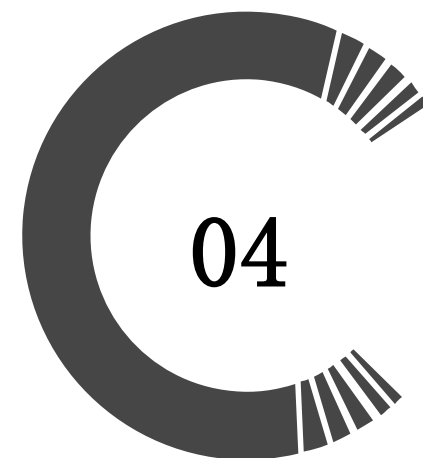
低蒸气压



环境友好



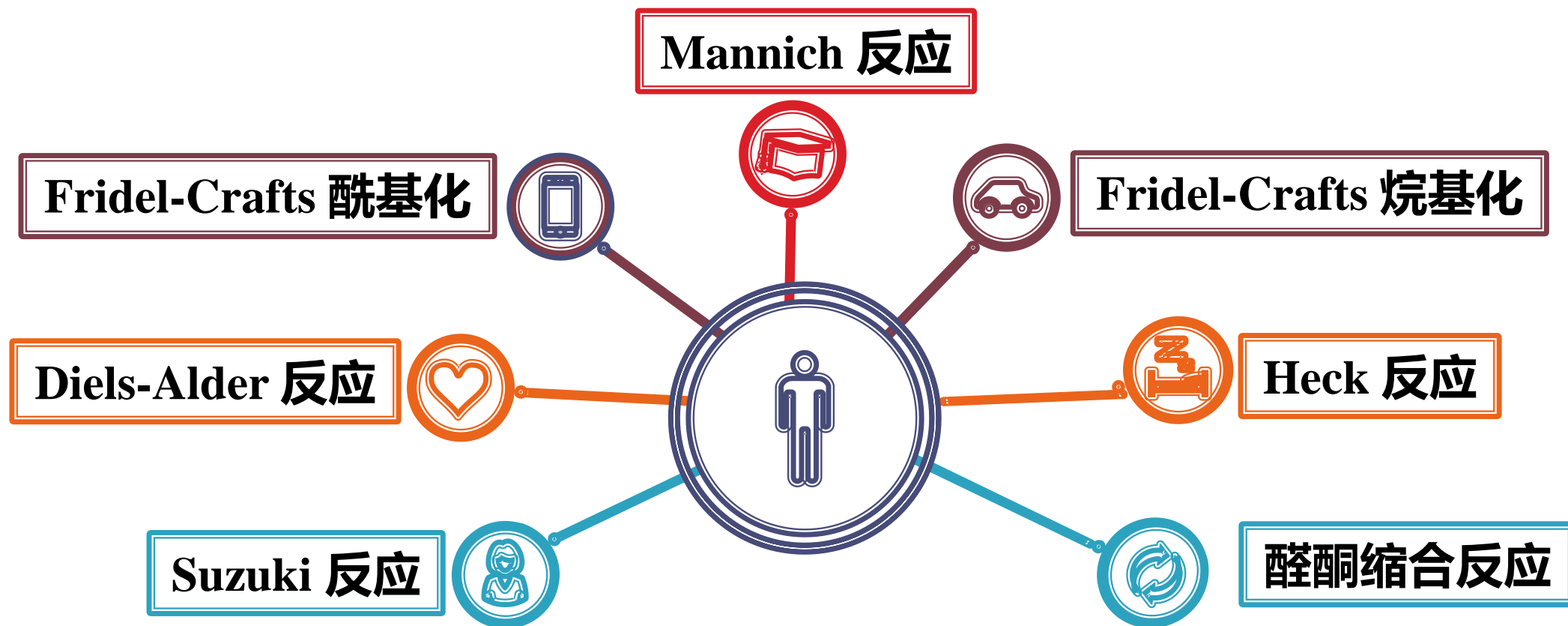
高催化率



易回收

离子液体的特点

2. 实验原理



离子液体的用途

2. 实验原理

微波化学：

微波化学主要是波长在12 cm左右的电磁波。由于微波可使反应底物在极短的时间内迅速升温，这种加热方式可使一些反应速度大为提高，使许多传统加热方式不活化的反应或无法进行的反应得以发生。



2. 实验原理

微波反应的特点：

- 反应时间短，有的反应几分钟即可完成；
- 所用试剂少，节约开支；
- 转化率高，产物选择性大；
- 纯化简单。



2. 实验原理

设计

- 学生查阅文献，设计可行的实验方案

合成

- 学生按照自己设计的方案进行实验

表征

- 产物用熔点仪、红外光谱仪等进行表征

撰写
论文

- 小论文要求按照正式发表的论文格式撰写

03

试剂及物理常数

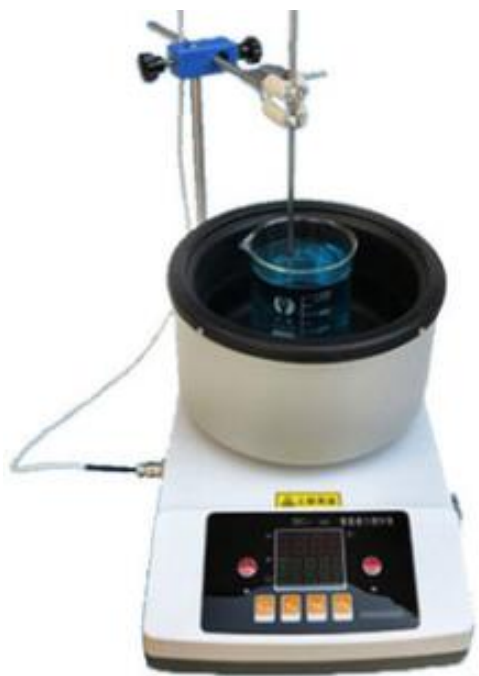
3. 试剂及物理常数

名称	分子量	性状	熔点/°C	沸点/°C	相对密度	与水的互溶性
苯甲醛	106.12	无色液体、类似苦杏仁 气味	-26	178	1.0447	微溶
尿素	60.06	无色或白色 针状或棒状 结晶体	132.7			溶于水
乙酰乙 酸乙酯	130.15	无色透明油 状液体，有 芳香气味	<-80	180.4	1.0282	微溶
嘧啶酮	260.29	白色针状晶 体	204-205			不溶

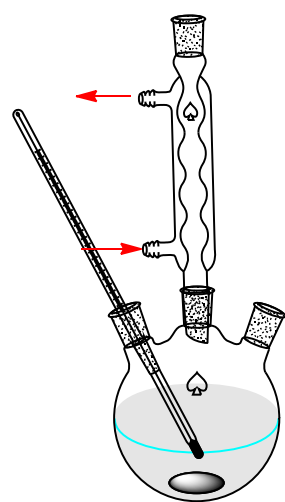
实验装置

04

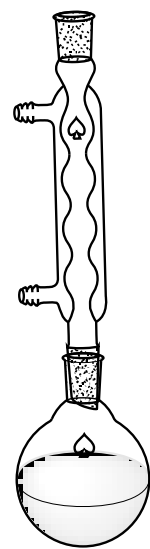
4. 实验装置



图一



图二



图三



图四

05

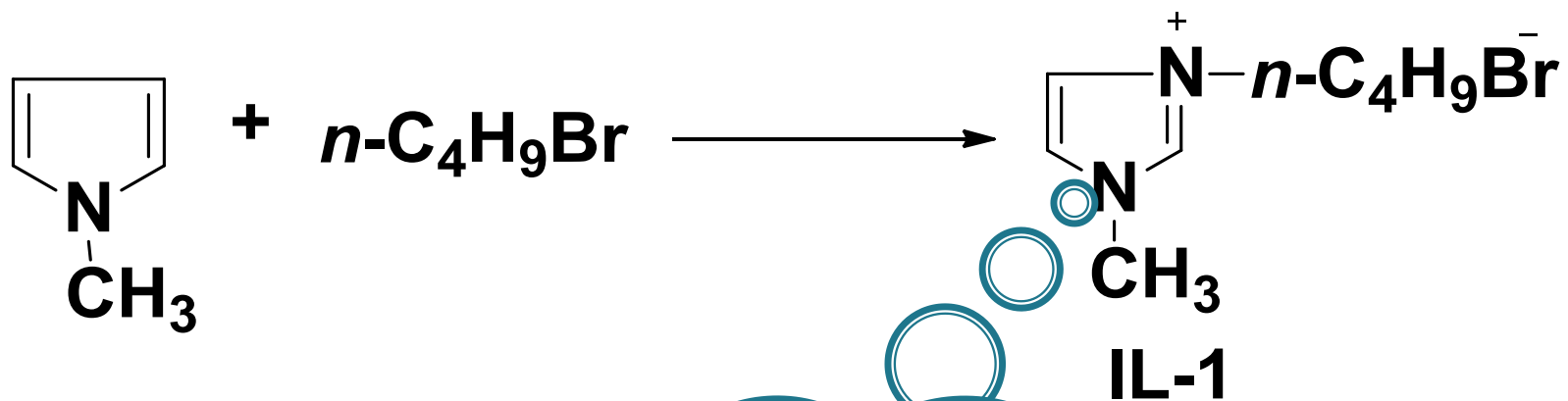
实验步骤

5. 实验步骤

1. 室温离子液体—溴化1-甲基-3-丁基咪唑 (IL-1) 的制备

在50 mL 圆底烧瓶中加入**3.0 g (0.037 mol) 1-甲基咪唑**，加入20 mL 1,1,1-三氯乙烷做溶剂，在磁力搅拌的条件下，用恒压滴液漏斗缓慢滴加**正溴丁烷5.0 g (0.036 mol)**，约40 min滴完，溶液变浑浊，将滴液漏斗撤下，换上球形冷凝管，加热回流2 h，反应完毕。用旋转蒸发仪将1,1,1-三氯乙烷蒸出，得到**溴化1-甲基-3-丁基咪唑**，为粘稠状液体。

5. 实验步骤



离子液体IL-1为红棕色粘稠状液体，可以不经处理直接作为催化剂和溶剂，应用于有机化合物的合成。

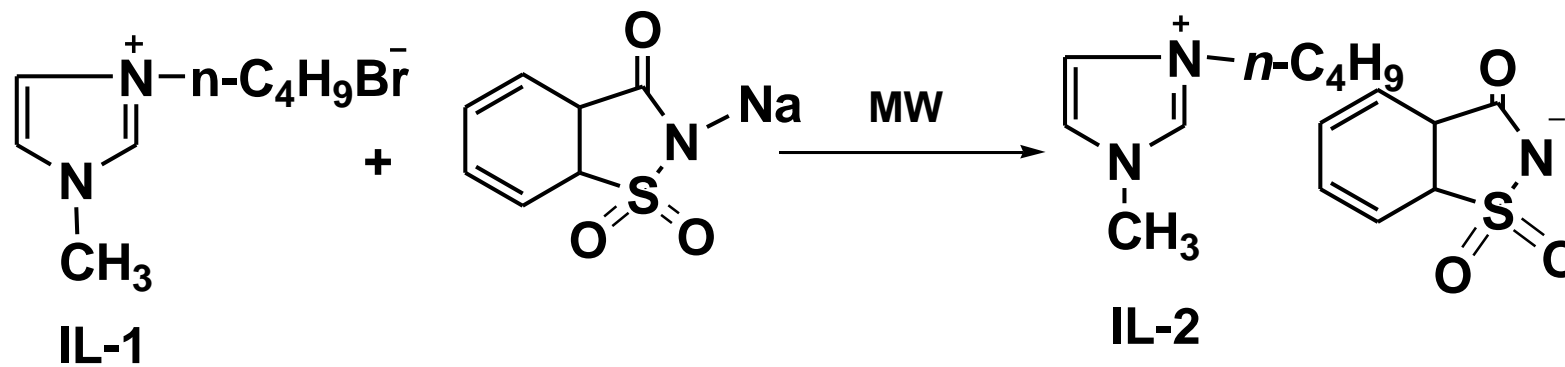


5. 实验步骤

2. 室温离子液体—1-甲基-3-丁基咪唑糖精钠盐 (IL-2) 的制备

在50 mL 单口圆底烧瓶中加入**8.0 g (0.036 mol) IL-1**，**糖精钠 4.0 g (0.036 mol)**，置于微波合成仪中，装上球形冷凝管，设定功率为600 W，反应时间为5 min。反应完毕，加入25 mL丙酮，充分摇动，在布氏漏斗上铺上一层2 cm厚度的硅藻土后，小心抽滤，滤液用旋转蒸发仪将丙酮蒸出，剩余物于90 °C下真空干燥24 h，即得到**1-甲基-3-丁基咪唑的糖精钠盐 (IL-2)**。

5. 实验步骤



鱼腥味的红棕色
粘稠液体

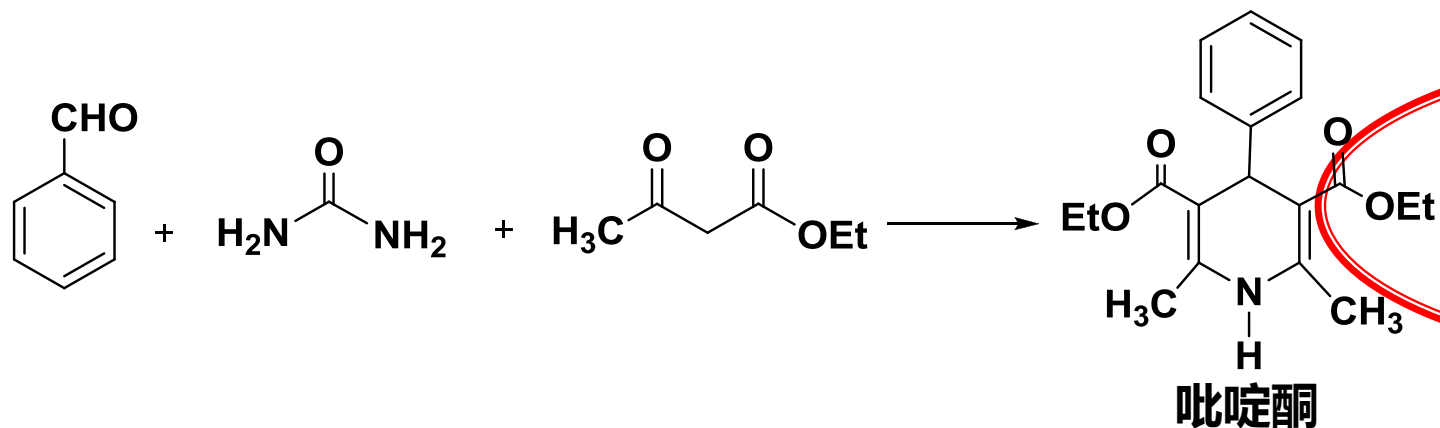
5. 实验步骤

3. 4-苯基-5-乙氧羰基-6-甲基-3,4-二氢吡啶-2(1H)-酮的制备 (Biginelli 反应)

在25 mL 三口烧瓶中依次加入尿素1.2 g (0.02 mol)、苯甲醛2.1 g (0.02 mol)、乙酰乙酸乙酯2.6 g (0.02 mol) , **2滴离子液体** , 安装球形冷凝管以及温度计。

磁力搅拌下, 缓慢升温**至80℃**, 大约1 h后, 开始有大量白色固体析出, 继续保温反应0.5 h后, 停止反应, 抽滤, 滤饼用石油醚洗涤两次。

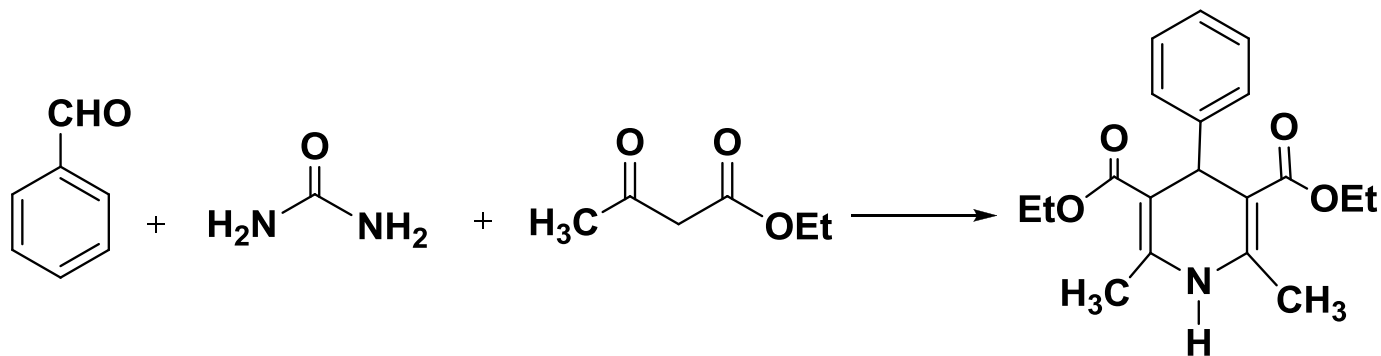
所得的粗产品用无水乙醇重结晶, 得白色针状结晶, 称重并计算产率。



反应的催化剂也可以采用其他的路易斯酸

5. 实验步骤

4. 数据处理

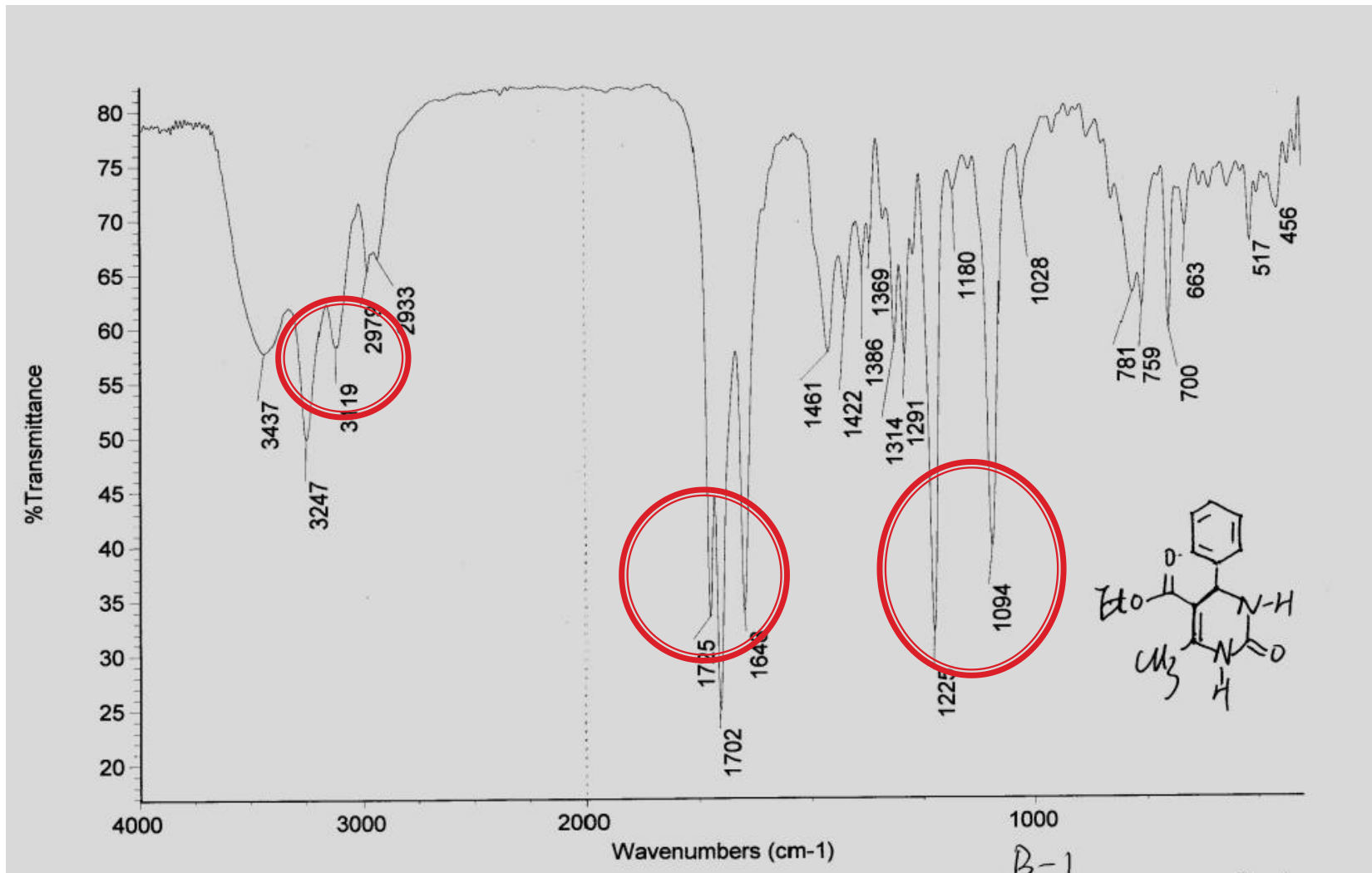


0.02 mol 0.02 mol 0.02 mol 0.02 mol

$$m_{\text{理论}} = 0.02 * M_{\text{吡啶酮}} = 0.02 * 260.29 = 5.21\text{g}$$

$$\text{Yield} = m_{\text{实际}} / m_{\text{理论}} * 100\% = m_{\text{实际}} / 5.21 * 100\%$$

5. 实验步骤



嘧啶酮的红外光谱

思考题

06

6. 思考题

1

什么是Biginelli反应？

2

反应结束，用石油醚洗涤固体得目的是？

3

何为离子液体？在有机合成中有哪些应用？





谢谢大家！

基础化学实验中心

