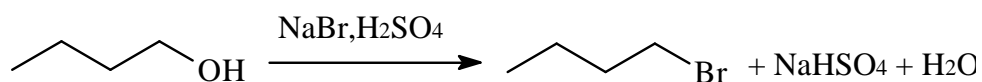


醇到鹵烷的轉換－正溴丁烷的製備

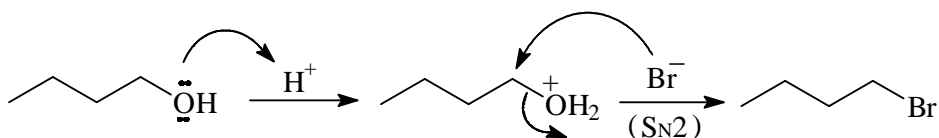
一、實驗目的：

鹵烷類可由相對應的醇類以鹵離子作為親核性試劑進行雙分子的親核性取代反應 (S_N2) 而得。此實驗由正丁醇製備 1-溴丁烷。並學習單分子親核性取代反應 (S_N1) 及雙分子親核性取代反應 (S_N2)。

二、實驗方程式：



反應機構：

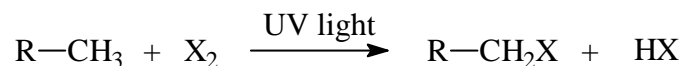


三、實驗原理：

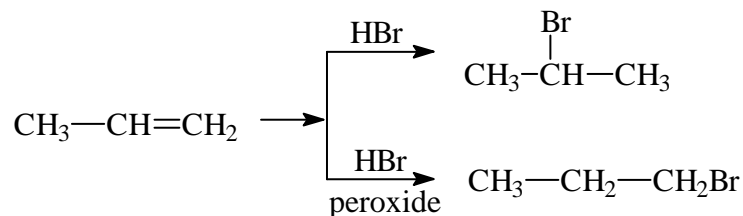
1、鹵化烷為烷類中的氫被鹵素原子取代而稱之，其通式為 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ，常以 R-X 來表示。鹵化烷中的鹵素很容易和其他化合物的官能基發生取代反應進而生成其他的合成原料，所以鹵化烷類經常扮演有機合成的中間角色（橋樑），因此，在有機合成化學中是一種十分重要的起始物。

2、鹵化烷類的製備方法：

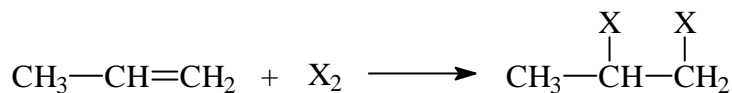
(1) 由烷類進行照光 (UV)，直接進行取代反應。但此法易生成異構物。



(2) 由烯類進行鹵化氫的加成反應（依馬可尼可夫規則——氫接在比較多氫的碳上），但若有過氧化物存在則違反馬可尼可夫規則（氫接在比較少氫的碳上）

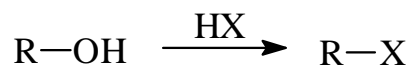


(3) 由烯類進行鹵素的加成反應

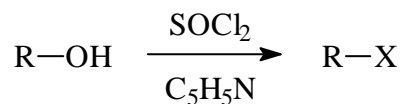


(4) 鹵化烷可由醇類依下列方法製備：

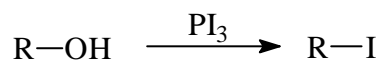
①醇和氫鹵酸反應：其反應速率依所使用酸不同而不同（酸性越強，反應速率越快— $\text{HI} > \text{HCl} > \text{HBr}$ ）



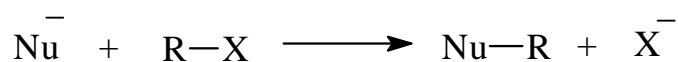
②醇和氯化硫醯基（ SOCl_2 ）反應：此方法是製備氯化烷的好方法，具有無副反應、產率高、純度好等優點。



③醇和鹵化磷反應：常用的鹵化磷有 PCl_3 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PI_3 等

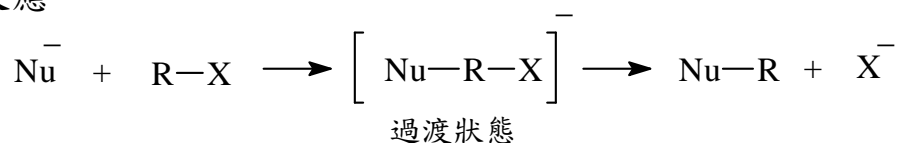


3、親核性取代反應：在此反應類型中利用親核性試劑來與鹵化烷類上的鹵素進行取代交換反應。此時碳—鹵素鍵斷裂，而親核性試劑上的未鍵結電子會和碳原子形成另一個新的鍵。

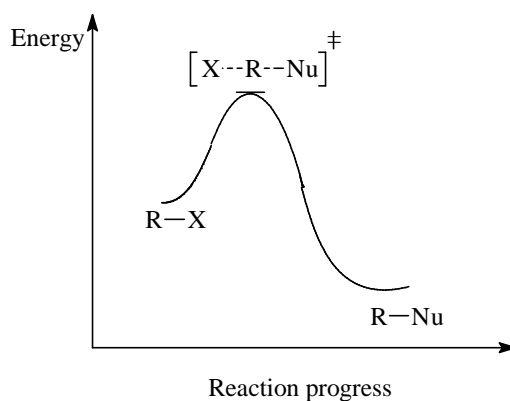


①S_N2 (雙分子親核性取代反應):

親核性試劑從帶有鹵素之碳原子的後側接近，亦即直接從鹵素的相反方向接近，此為背後攻擊。此時親核性試劑慢慢與帶有鹵素的碳原子形成新的鍵結；而碳原子與鹵素的鍵結慢慢變弱，最後斷裂。在這過程中便會形成親核性試劑與鹵素對碳原子形成鍵結互相競爭，產生一種過渡狀態，而且反應機構只涉及單一步驟。故稱之為雙分子親核性取代反應。

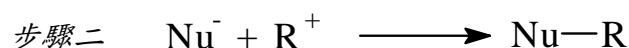
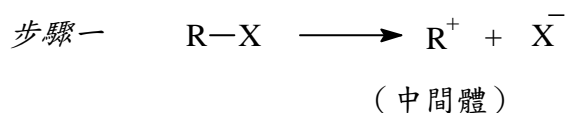


S_N2 位能圖:

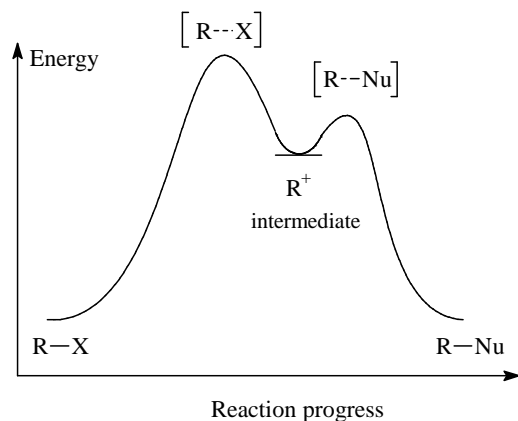


②S_N1 (單分子親核性取代反應):

其反應機構可區分為兩個步驟。第一步驟是慢的步驟也就是速率決定步驟 (r d s): 鹵化烷類上鹵素自動脫離形成一穩定的碳陽離子 (中間體)，第二步驟則為親核性物質直接與碳原子形成鍵結。



S_N1 位能圖：



如此便完成了另一種反應機構的親核性取代反應，在步驟中可見均為單一分子的反應，故稱之為單分子親核性取代反應。

****請注意 S_N2 (雙分子親核性取代反應) 與 S_N1 (單分子親核性取代反應) 的異同。**

3、溴化烷的合成方法：

- ①在一定沸點的氫溴酸 (HBr 47%) ——適用於製備 R_2CHBr 和 R_3CBr 。
- ②溴化鈉 (NaBr) 和過量硫酸的混合液 —— HBr。
- ③ Br_2-SO_2 所產生氫溴酸溶液。

4、本實驗以 "NaBr-H₂SO₄" 方法來製備溴烷化合物：

①反應在酸性介質中，開始進行時，醇首先質子化，使原來較難離去的基團-OH 變成較易離去的基團-OH₂⁺。

②親核性試劑 (Nucleophile) X- 對於受質 (Substrate) R-OH 的反應是依 S_N1 或 S_N2 進行，取決於醇類的結構；一級醇按 S_N2 進行而三級醇則按 S_N1 進行。

③與取代反應同時存在的是脫去反應 (三級醇和二級醇同時存在著分子重排反應)，故對於不同的反應對象，可能存在於醚類、烯類或重排的副產物。

反應物	產物
n-C ₄ H ₉ OH	n-C ₄ H ₉ Br (主產物)
NaBr	C ₄ H ₉ OC ₄ H ₉
H ₂ SO ₄	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂
	n-C ₄ H ₉ OH

四、實驗步驟：

取 6.65 克溴化鈉 (NaBr) + 7.5 毫升蒸餾水+ 5 毫升正丁醇 (n-butyl alcohol) 置入 50 毫升圓底燒瓶中

↓

在冰浴的情況下，以每秒鐘一滴的速度緩緩滴入 5.75 毫升的濃硫酸

↓

架設迴流裝置如右圖，並迴流 30 分鐘 (此時反應開始進行)

↓

迴流時間終了移開火源，降溫至室溫

↓

架設簡易蒸餾裝置，開始蒸餾

↓

收集蒸餾液約 10mL

↓ (使用錐形瓶收集)

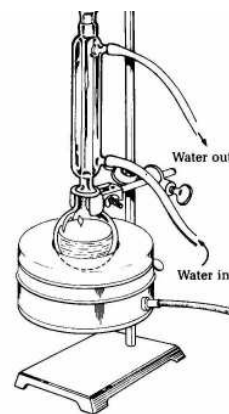
將收集到的蒸餾液置入分液漏斗內，並事先在分液漏斗內加入 5 毫升的水

↓

萃取後收集有機層

↓←加入 10 毫升 10% 亞硫酸氫鈉 (NaHSO₃(aq)) 水溶液

萃取後收集有機層 (水層統一以大的錐形瓶集中收集)



↓← 加入 5 毫升的濃硫酸（輕輕搖晃）且靜置 5 分鐘（上層為有機層）
萃取後收集有機層（下層為硫酸，請稀釋後倒入收集水層之錐形瓶內）

↓←加入 10 毫升 10% 氫氧化鈉水溶液

萃取後收集有機層（水層加入 10 毫升的水稀釋後，倒入收集水層之錐形瓶內）

↓←加入 10 毫升蒸餾水

萃取後收集有機層（水層倒入收集水層之錐形瓶內）

↓←有機層分離後，加入無水硫酸鎂（ $MgSO_4$ ）去水
過濾並收集濾液

↓

簡易蒸餾

↓

收集蒸出液溫度範圍（b.p.=99~103°C）

（圓底瓶內之殘留物，倒入”含鹵素有機廢液桶”，用 1 毫升丙酮沖洗
瓶子，沖洗液再倒入”含鹵素有機廢液桶”）

↓

秤重計算產率

五、儀器裝置：

迴流裝置、蒸餾裝置、分液漏斗、燒杯及漏斗等

六、藥品性質：

n-Butanol 正丁醇 $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	無色易燃略有雜醇油氣味的液體，有毒，比重 0.81，沸點 117.7°C，與乙醇、乙醚、乙酸乙酯、氯仿及苯等有機溶劑互溶。與水共沸，共沸溫度 92°C，共沸混合物中含 63% 正丁醇。可作脂肪、石蠟、樹脂、塗料、橡膠及有機合成反應的溶劑，
--	---

	還用於製造增塑劑（鄰苯二甲酸二丁酯），乙酸丁酯、去垢劑及其他含丁基化合物。在有機合成反應中利用它與水共沸作脫水劑。
Sodium Bromide 溴化鈉 NaBr	無色晶體或白色粉末。味鹹而為苦。能從空氣中吸收溼氣而結成硬塊，室溫時水溶液中析出二水合物，30°C 以上析出無水物。沸點 1390°C，熔點 747°C，易溶於水，微溶於乙醇。在酸性條件下，可被氧化而游離出溴，將稍過量的溴加入氫氧化鈉溶液，生成溴化鈉和溴酸鈉的混合物，蒸乾後用碳還原溴酸鈉即得，可製溴化銀感光劑，醫療上用作鎮靜藥，在合成化學中作為溴化劑。
Sulfuric Acid 硫酸 H ₂ SO ₄	純粹的無水硫酸為無色無臭的油狀液體；不純物則成黃色或棕色。沸點 338°C，能與許多金屬反應，濃硫酸有強烈的腐蝕性及脫水性，常用做化學試劑和用於製造肥料，並廣泛應用於淨化石油以及染料等工業中。
Magnesium Sulfate 硫酸鎂 MgSO ₄	分子量 120.38。有無水鹽及其他多種含水鹽的存在。一般所稱的硫酸鎂鎂七水鹽。在天然界中是和鹼金屬一起生成的複鹽形態產生。為白色粉末。比重 2.66，熔點 1185°C。常用來當作乾燥劑使用，遇水會凝結成塊。

七、注意事項：

- 1、可用氯化鈣 CaCl₂ 和無水硫酸鎂進行乾燥，作為乾燥劑（drying agent），但氯化鈣效果不如無水硫酸鎂。
- 2、“NaBr + H₂SO₄”為可逆反應，若“NaBr + H₂SO₄”過量可使反應平衡往右進行而提高 HBr 的濃度。

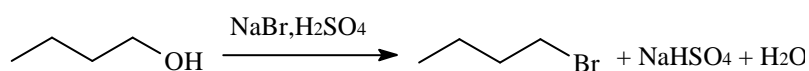
3、決定蒸餾液是否為正溴丁烷，可取些微蒸餾液到試管中，加幾滴水至試管中看看是否可溶，和萃取法中判斷有機層相同的原理。

4、蒸餾液中分出有機相，若有機相有顏色可用 5% 亞硫酸氫鈉 (NaHSO_3) 水溶液洗一次，以除去溴。

5、**水層處理：經助教確認產物無誤後，將收集水層之錐形瓶用大量水稀釋後倒入水槽。**

6、最終產物用藥品瓶收集，作為實驗七起始物用。

7、產率計算：



分子量：74.12 克/莫耳

分子量：137.03 克/莫耳

消耗：5 毫升 (4.05 克)

產量：5.00 克

莫耳：0.0546 (限量)

理論莫耳：0.0546

溴化鈉：0.0646 莫耳

理論產量：137.03 克/莫耳 \times 0.0546 莫耳 = 7.48 克

產率：5.00 克 / 7.48 克 = 66.84%

八、實驗問題：

1、利用本實驗的方法，試著合成正溴辛烷及三級丁基溴？

2、若要合成正氯丁烷應如何修正此實驗？

3、請寫出溴分子與亞硫酸氫鈉作用之化學方程式？

4、說明迴流 30 分鐘的目的？為何不直接加熱至沸騰？

5、為何在蒸餾正溴丁烷之前需先完全去水？

6、請寫出本實驗過程中可能生成的所有產物（包含副產物）？

7、在化學反應方程式： $2A + 3B + C \longrightarrow 2D + E + C$ 中；A, B, C 的用量分別為 9.2g, 12.3g 和 9.8g；主要產物 D 的產量是 9.9g；(分子量：A=46g/mol, B=82g/mol, C=98g/mol, D=110g/mol)；請問：

- (1) 次要產物 E 的分子量為何？
- (2) 何者是催化劑？
- (3) 何者是限量試劑？
- (4) 主要產物 D 的產率是多少？

醇到鹵烷的轉換—正溴丁烷的製備

實驗報告

學系： 姓名： 學號： 組別： 日期：

數據及結果：

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
正丁醇				
溴化鈉				
硫酸				

產物	結構式	分子量	理論莫耳數	理論值
溴丁烷	顏色	沸點	比重	實際值

*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = _____ %