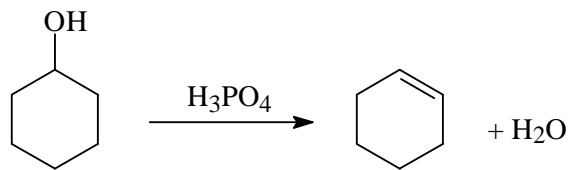


# 醇類到烯類的轉換—環己烯的製備

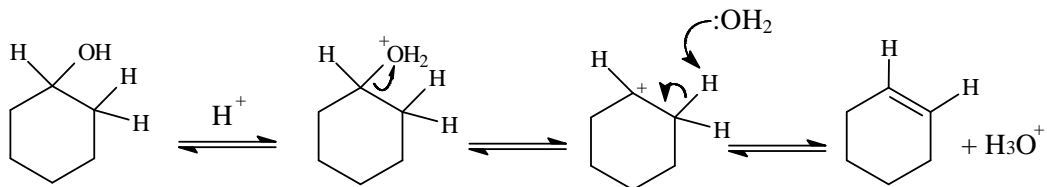
## 一、實驗目的：

了解醇類在酸性條件催化下如何經由一連串的反應機構轉變為烯類。本實驗乃是在磷酸當催化劑的情形下將環己醇轉變成環己烯。並學習 E1、E2 的反應。

## 二、實驗方程式：

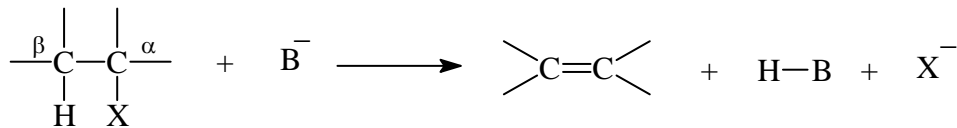


反應機構：



## 三、實驗原理：

1、鹵化烷類除極易進行親核性取代反應之外，另一特色就是會發生脫去反應（ $\beta$ -脫去反應），鹵化烷類脫去鹵化氫形成烯類或醇類脫水形成烯類即是最典型的 $\beta$ -脫去反應，又稱為 1,2-脫去反應。



鹵烷類

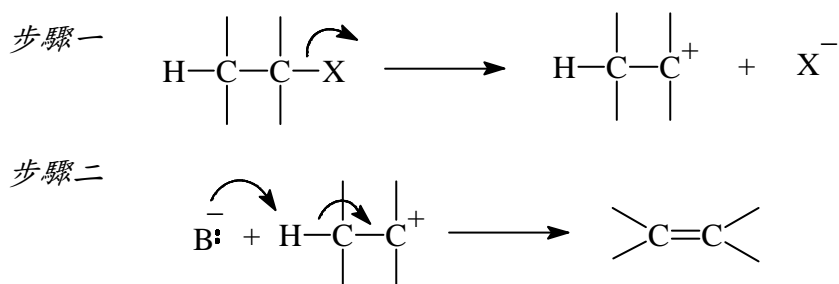
鹼

烯類

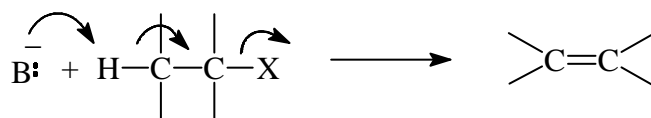
在鹼的存在下，鹵素可由碳上脫去而氫自鄰旁碳上移去形成烯類，含鹵素的碳為 $\alpha$ -碳，而含氫之相鄰碳則稱為 $\beta$ -碳。事實上， $\beta$ -脫去反應包含兩種不同的反應機構，其基本差異在於鍵的斷裂及鍵形成步驟之時間，與親核性取代反應之兩種機構  $S_N1$ 、 $S_N2$  相似。 $\beta$

—脫去反應依反應機構可區分為 E1、E2。

①E1：E 表示脫去 (elimination)，1 表示在速率決定步驟之中間體僅僅只有一種物質參與反應。當與鹼反應失去氫形成碳—碳雙鍵之前 C—X 鍵已完全斷裂。E1 的反應機構包含兩個步驟，第一步驟是慢的步驟也就是速率決定步驟 (rds) — 鹵化烷類上鹵素自動脫離形成一穩定的碳陽離子 (中間體)，第二步驟則為鹼抓去鹵化烷上的β—氫形成烯類。



②E2：其反應機構僅有一個步驟，鹼抓β—氫且同時發生雙鍵的形成及離去基的脫離，此時產生之過渡狀態同時有兩種物質 (B<sup>-</sup> 及 X)，故稱 E2。

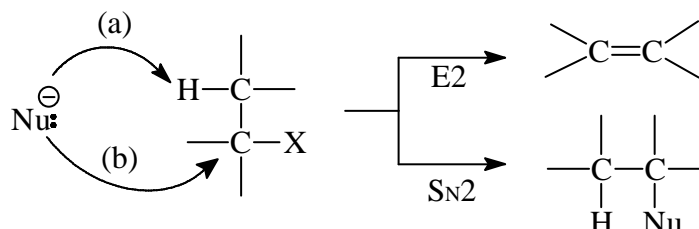


③E1 與 E2 之比較：

類型	E1	E2
親核性試劑	弱鹼	強鹼
反應速率	k [R-X]	k [R-X][base]
離去基	較好的離去基 (Ex: -Ots <sup>-</sup> )	較差的離去基 (Ex: -Br <sup>-</sup> 、-Cl <sup>-</sup> )
溶劑效應	極性、質子性溶劑 (幫助穩定碳陽離子)	非極性、非質子性溶劑.
中間體的產生	產生碳陽離子，須注意可能會出現重排	沒有中間體的生成

## 2、取代反應 vs 脫去反應：

因為親核性試劑或鹼的反應都是利用其未鍵結電子對進行反應。因此所有的親核性試劑都可能是鹼，而鹼也都可能是親核性試劑，所以親核性取代反應和脫去反應經常同時發生。



### (1) $S_N2$ 對 $E2$ ：

①當受質為一級鹵化物則  $S_N2$  反應較為有利；然而，受質為二級鹵化物則  $E2$  反應較為有利；至於受質為三級鹵化物無法進行  $S_N2$  反應，幾乎完全進行  $E2$  反應。

②提高溫度對脫去反應是十分有幫助的，因為脫去反應較取代反應具有較高之活化自由能。

③立體障礙較大的鹼有利於脫去反應，因為不容易進行背後攻擊而達到取代的效果。

④鹼/親核劑的相對鹼性及偏極化性。使用強而稍強偏極性的鹼如醯胺離子 ( $\text{NH}_2^-$ ) 或烷氧離子 (尤其是有障礙性者) 有利於進行脫去反應。若使用弱鹼性離子如氯離子或醋酸根離子或是弱鹼性而高偏極化離子如溴離子、碘離子或  $\text{RS}^-$  則會增加進行取代反應的機會。

### (2) $S_N1$ 對 $E1$ ：

$S_N1$  及  $E1$  反應都是經由形成共同中間體的過程，此二者的反應條件十分類似，唯一的差別就在於溫度的高低。通常在大多數單分子反應中低溫下較易進行取代反應。

(3) S<sub>N</sub>1、S<sub>N</sub>2、E1、E2 反應摘要：

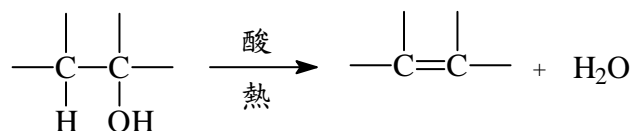
CH <sub>3</sub> X	RCH <sub>2</sub> X	R <sub>2</sub> CHX	R <sub>3</sub> CX
甲基	1°	2°	3°
S <sub>N</sub> 2、E2			S <sub>N</sub> 1、E1、E2
產生 S <sub>N</sub> 2	主要產生 S <sub>N</sub> 2 除非使用立體障礙較大的強鹼如 ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sup>-</sup> )，才得到 E2。	使用弱鹼 (I <sup>-</sup> 、CN <sup>-</sup> 、RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) 主要產生 S <sub>N</sub> 2，而使用強鹼 (RO <sup>-</sup> ) 主要是 E2。	無 S <sub>N</sub> 2。在溶劑分解作用產生 S <sub>N</sub> 1/E1，低溫時有利於 S <sub>N</sub> 1。當使用強鹼時 (RO <sup>-</sup> ) E2 佔優勢。

3、烯類製備的方法：

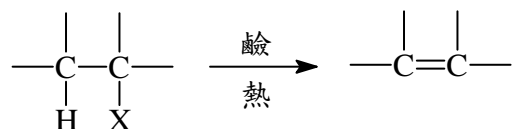
(1) 醇的脫水反應：

① 將醇在氧化鋁等催化劑上進行高溫催化脫水。

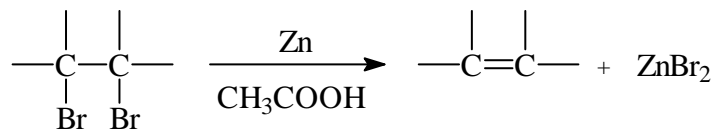
② 在酸性條件下醇脫水 (Acid-Catalytic dehydration)。



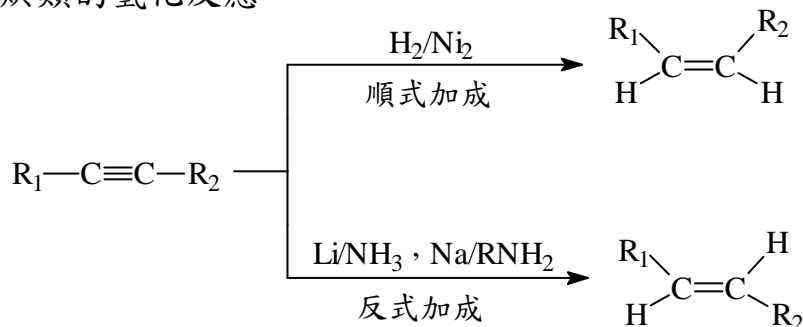
(2) 鹵烷類的脫鹵化氫反應：



(3) 鄰二溴化物之脫鹵反應：



(4) 炔類的氫化反應：



4、本實驗室醇類在酸性條件下脫水得到烯類：

①根據醇類的結構不同，常用的脫水劑有硫酸、磷酸及五氧化二磷等。

②醇的酸催化脫水反應是以 E1 進行，在反應過程中會先形成碳陽離子 (Carbocation)，在形成碳陽離子的步驟為速率決定步驟 (rate determining step)，故所形成碳陽離子的穩定度決定了反應的快慢。

碳陽離子的穩定性：三級 > 二級 > 一級。

醇的反應性：三級 > 二級 > 一級。

③醇酸催化脫水產生烯；烯酸催化加水生成醇，故整個反應是可逆的，為使反應完全，必須不斷地將生成的烯（沸點較低）蒸出，也避免了烯烴的聚合。

④當有兩種以上的烯類可能生成時，主要產物是依照 " Saytsev's Rule " 來決定（烯類雙鍵上的取代基愈多愈穩定）。

⑤醇脫水的第一步為質子化 (protonation)，因為  $-OH$  不是一個好的離去基，經質子化後得  $-^+OH_2$  是中性的，所以是好的離去基。

5、實驗：由環己醇合成出環己烯

①本實驗所用的脫水劑為磷酸  $H_3PO_4$ ，而不使用硫酸（因為硫酸為一強脫水劑，會使物質脫水變黑，且會造成  $SO_2$  的增加）。

②對於產率的提高，追蹤溶劑 (chaser solvent) 的加入是一個好辦法。追蹤溶劑乃是利用 **排擠效應** 而達到提高產率的目的。一個合適的追蹤溶劑往往不與水互溶、有高沸點且不與產物共沸的特性。本實驗所選擇的追蹤溶劑為甲苯，沸點  $110^\circ C$ （當甲苯的蒸汽蒸餾出時，會伴隨將較具揮發性的環己烯一並帶出）。

③E1 反應所形成的碳陽離子為二級，而  $-OH$  非一個好的離去基，故先在酸中質子化，以形成較好的離去基  $-^+OH_2$ 。

#### 四、實驗步驟：

取一個 50 毫升的圓底燒瓶加入 10 克（10.4 毫升）環己醇  
（cyclohexanol，mp=25°C）

↓

在冷水浴的情況下，很緩慢的滴入 2.5 毫升 85% 磷酸（邊滴邊攪拌圓底燒瓶）

↓

進行部分蒸餾

↓

直接以分液漏斗收集蒸出液（直到圓底燒瓶內的體積變成原來的 1/3）  
（≐ 剩 3~5 毫升）— ①

↓（記錄下溫度）

將整個部分蒸餾裝置靜置至室溫（需停止加熱關閉火源）

↓

從冷凝管上方加入 5 毫升的甲苯當追蹤溶劑

↓

繼續蒸餾，收集蒸出液（直到圓底燒瓶內的體積變成原來的 1/2）

— ②；圓底燒瓶之殘留液須倒入“不含鹵素有機廢液桶”內，並用 1 毫升丙酮沖洗瓶子，沖洗液再倒入“不含鹵素有機廢液桶”內。

↓

將①與②合併在一起，置入分液漏斗

↓

加入等體積（約 10 毫升）的飽和食鹽水進行萃取

↓

收集有機層（水層可用大量水稀釋後倒入水槽）

↓

加入無水硫酸鎂去水

↓

過濾並收集濾液（濾紙及過濾後之硫酸鎂可丟置於垃圾桶）

↓

將濾液進行部分蒸餾

↓

收集蒸出液溫度範圍（b.p.=81~85°C，cyclohexene bp=83°C）（收集瓶先烘乾、秤重），圓底燒瓶之殘留液須倒入”不含鹵素有機廢液桶”內。

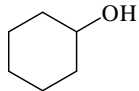
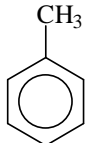
↓

秤重並計算產率

## 五、儀器裝置：

分餾裝置、分液漏斗、燒杯及量筒等

## 六、藥品性質：

<p>Cyclohexanol 環己醇 <math>C_6H_{11}OH</math></p> 	<p>無色液體，稍具黏稠性。具吸濕性，密度 0.96，沸點為 161°C，稍溶於水，易溶於乙醇、乙醚、苯、二硫化碳等溶劑，工業上由苯酚經氧化或環己烷經空氣催化氧化製得。具有醇類的一般性質，用作橡膠，硝化纖維的溶劑以及合成己二酸，增塑劑，尼龍 66 等原料。</p>
<p>Toluene 甲苯 <math>C_6H_5CH_3</math></p> 	<p>分子量 92.13。存在於石油中或煤瘡中，經分餾精製而得。初期是將妥路香膠予以乾餾製取，因而命以此名。無色，可燃性，似苯的氣味液體，凝固點-95°C，沸點 110.8°C，比重 0.867(20°C)。不溶於水，可與乙醇、乙醚、丙酮等有機溶劑互溶。為苯的甲基取代物，因為有甲基推電子之故，易行苯環的親電子取代反應，產物中的 2,4,6-</p>

	三硝基甲苯是著名的黃色炸藥 (TNT)。工業上常用來當合成的原料及溶劑。
Phosphoric Acid 磷酸 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	磷的含氧酸，為透明的黏稠液體，容易過冷成玻璃態，一般是 83~98% 的黏稠液體，易溶於水、乙醇。濃的磷酸溶液刺激皮膚、黏膜。熱的濃磷酸腐蝕瓷器，需用不鏽鋼容器儲存。以五氧化二磷溶於水製得，工業上用硫酸處理磷灰石即得。用硝酸使磷氧化，可得較純的磷酸。主要用製藥、食品、肥料等工業，也用作化學試劑。
Sodium Chloride 氯化鈉 NaCl	食鹽的主要成份，無色立方結晶或白色粉末，呈鹹味，熔點 801°C。通常含氯化鎂等雜質，易潮解，溫度對它的溶解度影響很小，難溶於乙醇。未高度精製的食鹽可供食用，精製後用以製備氯氣、金屬鈉、燒鹼等化工原料。生理上，氯化鈉是維持體內滲透壓平衡的主要鹽分，即所謂的生理食鹽水。

### 七、注意事項：

- 1、在收集和轉移環己烯時，最好保持冰浴以免因揮發而使產率降低。
- 2、所使用的蒸餾裝置必須保持乾燥。
- 3、加入磷酸後，應攪拌均勻，使它和環己醇充分混合，否則加熱後會發生局部聚合作用。
- 4、環己烯屬於極易燃物，必須小心處理遠離火源。
- 5、在加入追蹤溶劑前，務必關閉火源，以免發生危險。
- 6、磷酸會侵蝕組織細胞，必須戴手套使用。
- 7、產物可用 Br<sub>2</sub> 或 KMnO<sub>4</sub> 來檢驗產物正確性。
- 8、產物裝入藥品瓶中，並用封口膜將瓶蓋封住保留至實驗九使用。



## 八、實驗問題：

- 1、請寫出 E1 與 E2 的反應機構，並說明兩者的差異。
- 2、實驗中加入甲苯的意義？
- 3、為何所使用的裝置必須全程保持乾燥？
- 4、加入磷酸後，應攪拌均勻，使它和環己醇充分混合，否則加熱後會發生局部聚合作用，請寫出聚合的化學方程式。
- 5、加入飽和食鹽水進行萃取的目的？
- 6、以 2-庚醇為起始物進行脫水反應會得到何種產物？若改以 2-甲基 1-己醇為起始物？

# 醇類到烯類的轉換環己烯的製備 實驗報告

學系：            姓名：            學號：            組別：            日期：

## 數據及結果：

1、

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
環己醇				
磷酸				

產物	結構式	分子量	理論莫耳數	理論值
環己烯	顏色	沸點	比重	實際值

\* 實際收集液體的溫度範圍 = \_\_\_\_°C ~ \_\_\_\_°C

\* 產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = \_\_\_\_\_%

2、環己烯性質檢驗結果：

Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub> 檢驗	
KMnO <sub>4</sub> 檢驗	