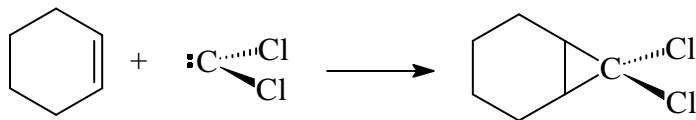


# 相轉移催化和碳烯反應： 二氯碳烯和環己烯的反應

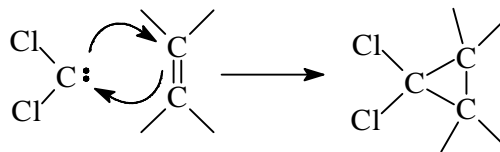
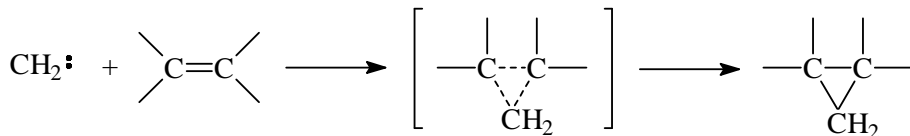
## 一、實驗目的：

在有機合成中若遇到水相和有機相的非均勻相反應，通常反應速率慢、產率低、條件嚴苛有些甚至無法反應。然而自從相轉移催化劑的方法被發明之後，能幫助水相中的反應物能輕鬆轉入有機相以利反應的進行，提高產率，使得原本無法進行的實驗可以順利的進行，也因此相轉移催化劑的應用日趨廣泛。

## 二、實驗方程式：



反應機構：



## 三、實驗原理：

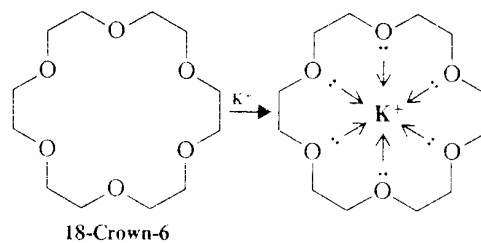
### 1、相轉移催化劑(phase-transfer catalysis)：

(1) 將難混合的水相和有機相，藉由加入相轉移催化劑(phase-transfer catalysis)，使水相中的離子反應物可以進入有機相而和有機相中的受質進行反應。

(2) 相轉移催化劑主要有兩類：

①鹽類化合物：四級銨鹽(quaternary ammonium halide； $R_4N^+X^-$ )其中以苄基三乙基氯化銨(benztriethylammonium chloride)和四丁基硫酸銨(TBAB)最為常用。在這類化合物中，烴基是屬於油溶性基團，又銨鹽易溶於水，故可以達到相轉移催化的目的。但若烴基太小，則油溶性差，一般要求烴基的總量（分子量）約大於 150。

②冠醚：常用的有 18-冠-6(18-crown-6)，二苯基 18-冠-6(diphenyl 18-crown-6)，二環己基 18-冠-6(dicyclohexanyl 18-crown-6)，冠醚具有和某些金屬離子錯合的特性而能溶於有機相。

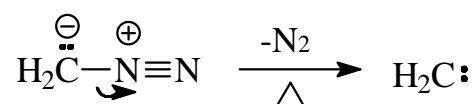


## 2、碳烯：

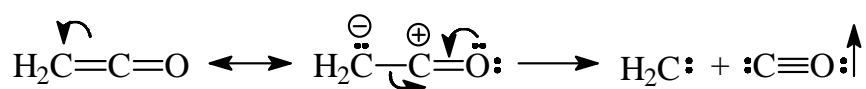
(1) 碳烯( $:CH_2$  或  $:CR_2$ )和二氯碳烯( $:CCl_2$ )是具非常活性的反應中間體，因為碳烯的碳價電子層只有六個電子，不足八個，因此碳烯是一個強的親電子性試劑(electrophile)。其最具特色的反應為碳氫鍵間的插入反應和對烯類及炔類的順式加成反應(cis-addition)，而形成三圓環狀化合物。而且碳烯的加成是具有立體專一性的(stereospecific)：若烯類的結構是反式的，則產物也將會是反式；若烯類的結構是順式的，則產物也將會是順式。

### (2) 碳烯的製備：

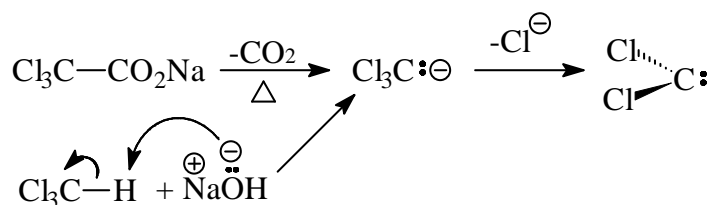
①重氮化合物(diazo compound)的光或熱分解



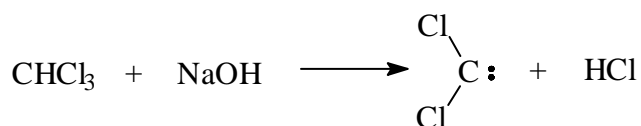
②烯酮類化合物分解：



③三氯乙酸鈉的熱分解：

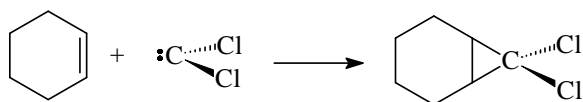


④50%氫氧化鈉水溶液中氯仿的 $\alpha$ -脫去反應

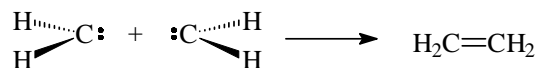


(3) 碳烯的反應：

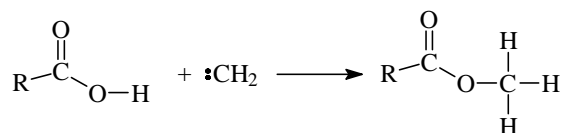
①親電性環化加成反應：



②偶合反應：

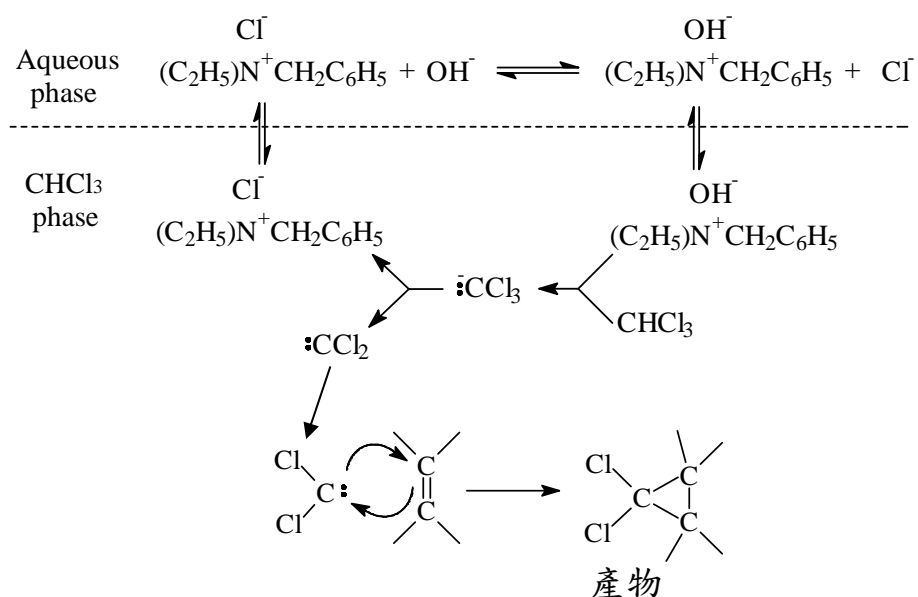


③插入反應



3、7、7-二氯二環[4.1.0]庚烷(7,7-dichlorobicyclo[4.1.0]heptane)的合成：

因為50%氫氧化鈉水溶液在水相而氯仿在有機相，兩者無法充分混合產生碳烯(carbene)，所以加入苺基三乙基氯化銨(benztriethyl ammonium chloride)當作相轉移催化劑，使得氫氧化鈉與氯仿產生作用順利產生二氯碳烯(dichlorocarbene)，此時二氯碳烯再與環己烯上的雙鍵進行順式加成反應而得到產物。



#### 四、實驗步驟：

取一個 50 毫升洗淨的圓底燒瓶加入 4.1 克 (5.05 毫升) 環己烯 (cyclohexene)、6 克 (4.2 毫升) 氯仿 (CHCl<sub>3</sub>) 及 10 毫升 50% 氫氧化鈉 (NaOH)

↓

瓶內溶液會分兩層 (有機層及水層)

↓

加入 0.2 克 苄基三乙基氯化銨 (benzyltriethylammonium chloride)

↓

攪拌 5 分鐘 (直到出現乳化現象)

↓

控制瓶內溶液溫度約 50~60°C 持續 10 分鐘

↓

冷卻至 35°C (此時瓶內溶液出現淡黃色乳化層)

↓

將 25 毫升的蒸餾水加入瓶內，再將瓶內溶液倒入分液漏斗中

↓

收集有機層 — ①

↓

以 5 毫升的乙醚萃取分液漏斗中的水層

↓

收集有機層 — ②

↓

將收集到的有機層 ① ② 合併在一起

↓

再以 10 毫升水萃取有機層 ① ②

↓

收集有機層

↓

以無水硫酸鎂去水（若去水完全溶液會變澄清）

↓

收集蒸出液溫度範圍（b.p.= 195~200°C）（收集瓶先烘乾、秤重）  
（b.p. ≐ 100°C at P=36mmHg）

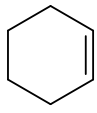
↓

秤重並計算產率

## 五、儀器裝置：

蒸餾裝置、分液漏斗、量筒及燒杯等

## 六、藥品性質：

<p>Cyclohexene 環己烯 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub></p> 	<p>存在於煤焦油中，無色液體，比重 0.81，沸點 83°C，不溶於水，與乙醇、乙酸乙酯、氯仿、苯、石油醚及四氯化碳等溶劑。工業上由環己醇在酸催化存在下經高溫脫水製得，實驗室中由環己醇經硫酸脫水製得。重要的</p>
--	--

	化工原料，可用作萃取劑，具有高辛烷值氣油的穩定劑。吸入會引起輕度中毒。
Chloroform 氯仿 CHCl <sub>3</sub>	學名「三氯甲烷」，無色有甜味易揮發的不燃性液體。密度 1.498(15°C)，沸點 62°C，難溶於水，易溶於有機溶劑。在光的作用下，能被空氣氧化成劇毒的光氣(COCl <sub>2</sub> )。常用做溶劑，在醫藥上用作麻醉劑，是有機合成常用的原料。
Magnesium Sulfate 硫酸鎂 MgSO <sub>4</sub>	分子量 120.38。有無水鹽及其他多種含水鹽的存在。一般所稱的硫酸鎂為七水鹽。在自然界中是以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。
Benzyltriethyl ammonium chloride 苄基三乙基氯化銨 CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	常用的相轉移催化劑，無味白色粉末，極易潮解。 

### 七、注意事項：

- 1、氯仿具致癌性，應小心處理最好在通風櫥中進行且要避免與皮膚接觸。
- 2、50% 氫氧化鈉具有強腐蝕性。

### 八、實驗問題：

- 1、何謂碳烯 (carbene) ？
- 2、相轉移催化劑有哪兩類？
- 3、相轉移催化劑的功用為何？

# 相轉移催化和碳烯反應 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
環己烯				
氯仿				
苄基三乙基氯化銨				
氫氧化鈉				

產物	顏色	分子量	理論莫耳數	理論值
結構式				
		沸點	比重	實際值

\*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = \_\_\_\_\_%