

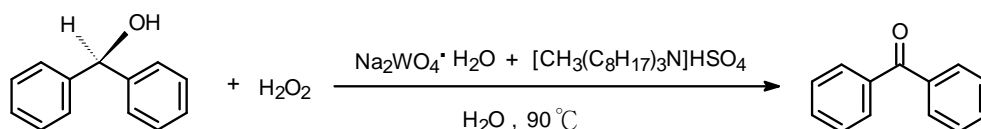
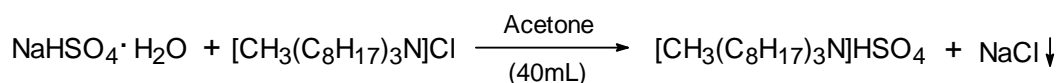
# 相轉移環保氧化反應

## 一、實驗目的：

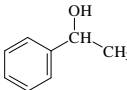
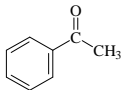
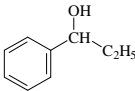
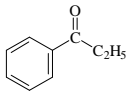
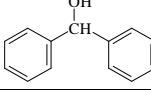
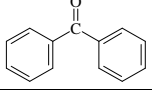
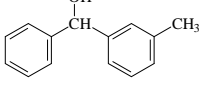
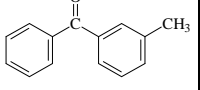
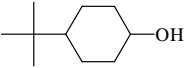
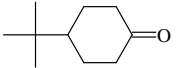
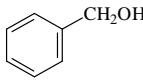
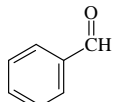
對致力於官能基轉換的研究而言，醇的氧化是重要的一環。讓二級醇經過氧化變成酮類，在大二的有機化學實驗課程中幾乎是必做的實驗。通常，在實驗中除了合成酮類之外，也可以學習利用紅外光譜儀來鑑定醇、酮的官能基；同時亦可使用氣相層析儀來檢驗最終的產物。在實驗室中進行氧化反應最常使用到的氧化劑通常是六價鉻（如三氧化鉻），或其衍生物如 PCC 及 PDC 等。

我們深知六價鉻或其衍生物對身體健康及環境污染有相當大的影響，所以我們更應修正實驗來致力於環境的保護。因此化學家們研究另類的氧化劑—既能進行氧化反應，又能符合環保問題、成本效益，最常使用的是次氯酸鹽試劑，最近開發成功又比較便宜的氧化劑有雙氧水、氧氣等。在此處我們想要介紹的是：在一般的有機實驗室中，能有效率的、容易操作、符合環保且不使用有機溶劑的氧化反應。那就是利用  $\text{WO}_4^-$  及 35% 的雙氧水溶液當作氧化劑。

## 二、實驗方程式：



## 其他醇類之相轉移催化氧化反應

起始物	產物	處理方法	產率	純度
		萃取	88 91	98 96
		萃取	85 94	98 98
		萃取	93 98	98 98
		抽氣過濾	99 65	98 98
		抽氣過濾	95 89 60	94 98 86
		萃取	91 81 88	98 94 97

### 三、實驗原理：

#### 1、氧化與還原 (Oxidation & Reduction)：

①早期對氧化 (Oxidation) 的定義是指與氧結合，例如煤的燃燒、金屬的鏽蝕或是酒精中的乙醇轉化為乙酸 (醋酸) 等皆是氧化反應；而還原的定義則是從化合物中除去氧，例如鋁及鐵的煉製。

但是有些反應沒有氧的參與，僅有電子的轉移，因此若照舊的氧化還原觀念將無法解釋。所以我們將採取更廣泛的觀念來說明：「氧化還原反應是指化學反應中，涉及物質間電子的轉移形成氧化數的變化。」，我們可以由電子的失去或獲得來說明何者為氧化或還原。

②一般的定義為：氧化反應為反應使物質氧化數增高，本身放出電子，稱做還原劑；還原反應為反應使物質氧化數變低，本身得到電子，稱做氧化劑。在一個完整的方程式中，氧化反應和還原反應是同

時存在。氧化反應中放出的電子數目與還原反應得到的電子數目必須保持平衡，放出電子的稱為還原劑，得電子的稱為氧化劑。

	氧化	還原
早期觀念	與氧化合之反應	失去氧之反應
氧化數觀念	氧化數增加之半反應	氧化數減少之半反應
電子觀念	失去電子之半反應	得到電子之半反應
※氧化還原必同時發生，但不必在同一位置發生。		

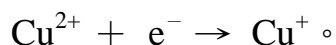
氧化劑	還原劑
使他物氧化，本身被還原	使他物還原，本身被氧化
使他物失去電子而本身得到電子	使他物得到電子而本身失去電子

例如：

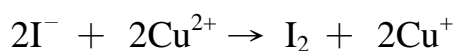
碘離子和銅離子的作用，碘離子從氧化數-1，變成碘分子，放出兩個電子。



同時銅離子從氧化數+2，得到一個電子變成亞銅離子，氧化數為+1



經過電子平衡後，方程式變成：

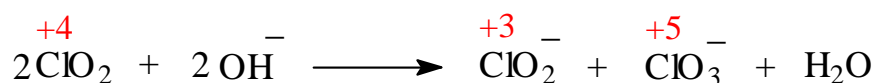


此時



③自身氧化還原（不均反應）：化合物中某元素，在反應中氧化數同時有增加或減少之現象。（或稱為不對稱反應）

例如：

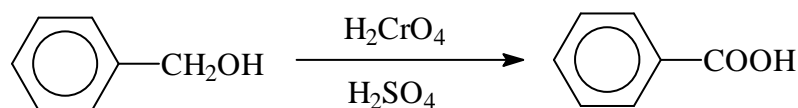


2、常用氧化劑、還原劑及其變化：

氧化劑		還原劑	
KMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (強鹼)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
	MnO <sub>2</sub> (中性)	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub>
	Mn <sup>2+</sup> (酸性)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 、CrO <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
X <sub>2</sub> (鹵素)	X <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	S
	NO		
濃 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>		

3、有機化學中常用的氧化劑：

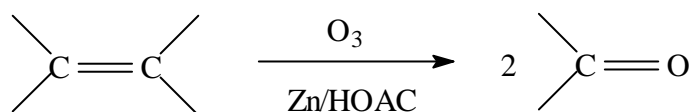
①Jone's reagent : H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Acetone ; 可將醇類直接氧化成酸類。



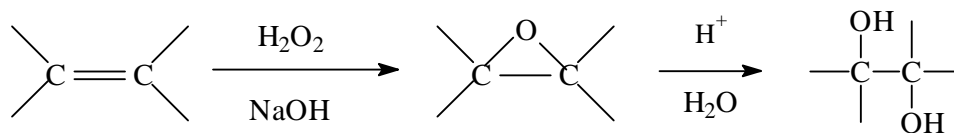
②PCC : CrO<sub>3</sub>.Pyr.HCl ; 將醇類氧化成醛類最常用的試劑。



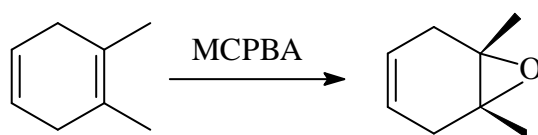
③臭氧解：烯類經過臭氧作用後產生醛類或酮類化合物。



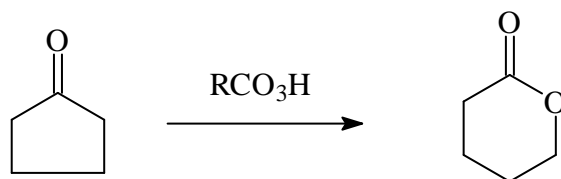
④Hydrogen peroxide：烯類與過氧化氫（雙氧水）作用後先產生環氧  
 醚類（epoxide），之後再進行水解而得到雙醇化合物。



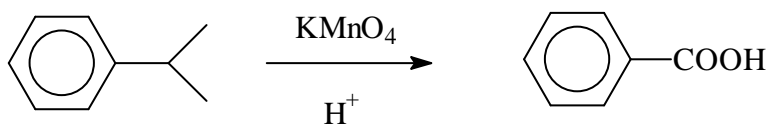
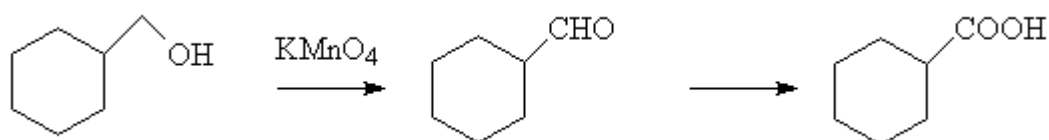
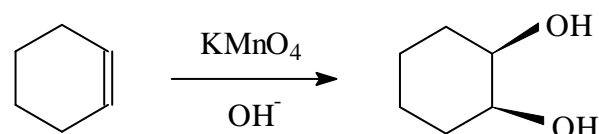
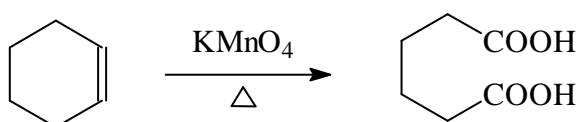
⑤MCPBA (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>H)：烯類與過氧酸作用產生環氧醚類（epoxide）



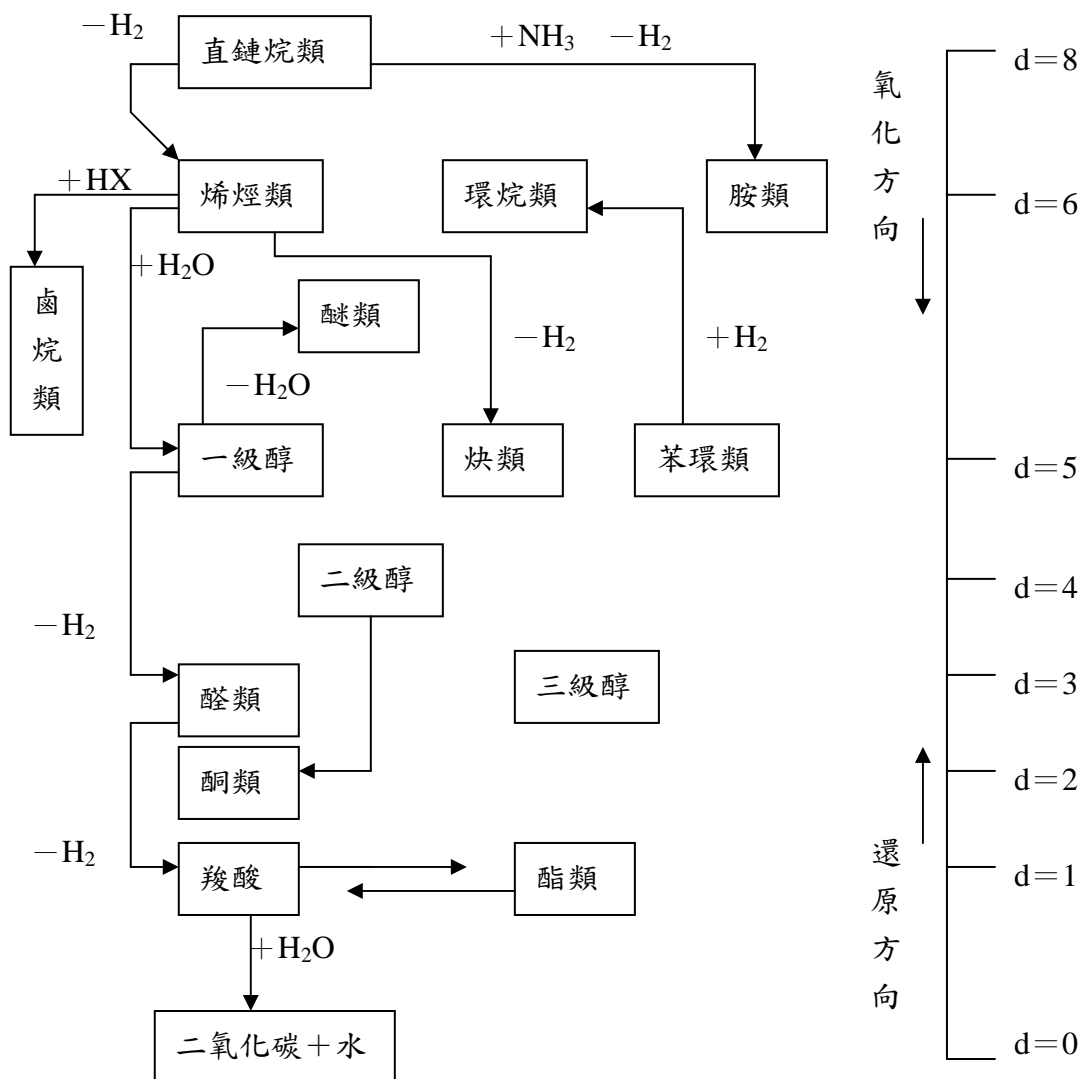
⑥Baeyer-Villiger：酮類與過氧酸作用產生酯類（ester）



⑦KMnO<sub>4</sub>：

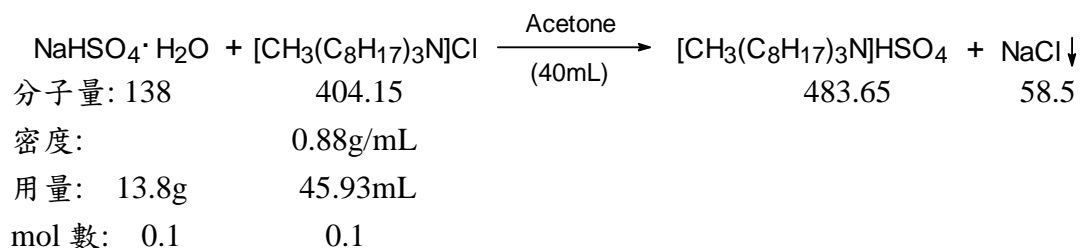


#### 4、有機化合物氧化還原反應位能圖：



#### 四、實驗步驟：

(1) 相轉移催化劑  $[CH_3(C_8H_{17})_3N]HSO_4$  的製備：



取一個 100 毫升的圓底瓶 + 46 毫升  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{Cl}$

↓

以 40 毫升的丙酮清洗量取  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{Cl}$  之量筒後加入圓底瓶中

↓

加入 14 克硫酸氫鈉，攪拌 24 小時後過濾

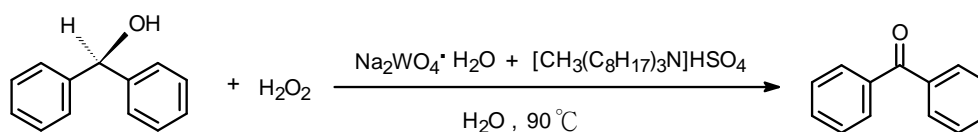
↓

濾液在  $50^\circ\text{C}$  水浴中旋轉濃縮

↓

即得約 50 毫升  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$ 。

(2) 以雙氧水氧化二苯甲醇(二苯酮的製備):



分子量:	184.2	34	329.9	483.7	182.2
密度:		1.13g/mL			理論產量: 2.28g
用量:	2.3g	1.5mL	0.1g	0.15mL	產量: _____
mmol 數:	12.5	17.5	0.3	~0.3	%yield: _____

取一個 25 毫升乾淨的圓底燒瓶 + 2.3 克二苯甲醇 + 0.1 克

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + 0.15 毫升(3 滴)  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$  + 5 毫升蒸餾水及

1.5 毫升 35% 雙氧水

↓

室溫下攪拌 2 分鐘 (置入磁石)

↓

加熱迴流 1 小時 (反應中將攪拌器開關開至最大)

↓

反應完成之後，室溫下冷卻

↓

將混合液倒入內含 10 毫升飽和食鹽水之分液漏斗中，用 10 毫升二氯甲烷清洗反應瓶後，倒入分液漏斗中萃取有機物

↓

收集有機層

↓

以無水硫酸鎂乾燥去水

↓

過濾

↓

旋轉濃縮（得到油狀產物）

↓

倒入燒杯並加入 5 毫升正己烷，一邊搖動一邊冰浴

↓

固體狀的二苯酮逐漸析出

↓

抽氣過濾裝置過濾

↓

以 TLC 檢測（正己烷/二氯甲烷=1:1；二苯酮  $R_f=0.35$ 、二苯醇  $R_f=0.15$ ）

↓

秤重並計算產率

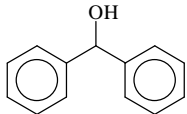
[可用管柱層析(正己烷/二氯甲烷=10/1 沖提)進行進一步的純化]

## 五、儀器裝置：

分液漏斗、抽氣過濾裝置、三角錐形瓶、量筒、漏斗及燒杯等.....



## 六、藥品性質：

<p>Methyltrioctyl ammonium chloride            甲基三辛基胺氯  <math>[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{Cl}</math></p>	<p>常用的相轉移催化劑，無味白色粉末，極易潮解。</p>
<p>Hydrogen peroxide            過氧化氫  <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></p>	<p>又名雙氧水。凝固點<math>-0.89^\circ\text{C}</math>，沸點<math>152^\circ\text{C}</math>，可和水無限混合，易溶於醚類，可溶於乙醇，不溶於苯及石油醚。物理性質與水相似。為一非常強的游離性溶劑，尤其在鹼性溶液中，具有強烈的氧化力。但不論在酸性或鹼性都是強氧化劑。市面上販售的過氧化氫通常是 30% 的水溶液。可作為氧化劑、漂白劑、消毒劑及液體火箭燃料</p>
<p>Sodium bisulfate            硫酸氫鈉  <math>\text{NaHSO}_4</math></p>	<p>白色固體，水溶液為強酸，易溶於水。遇乙醇會分解，應嚴密儲存。可作為分離礦物溶劑、清洗金屬及漂白皮革之用。</p>
<p>Benzhydrol            二苯醇  <math>\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OH}</math></p>	<p>白色固體，具芳香族臭味。不溶於水，溶於乙醚、二氯甲烷等有機溶劑。</p> <div style="text-align: center;">  </div>
<p>Sodium tungstate dihydrate            鎢酸鈉  <math>\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p>	<p>含二水化合物，為白色晶狀粉末，在空氣中風化，溶於水，不溶於乙醇，水溶液略帶鹼性。用作織物之耐火劑及耐水劑、生化試劑及錯化合物。</p>

## 七、注意事項：

- 1、35%雙氧水是一種強且具腐蝕性的氧化劑，需十分小心使用，在稱取時需以玻璃儀器來處理，千萬不可接觸到金屬。
- 2、 $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$  亦可由三辛基胺 ( $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ ) 及硫酸二甲酯 ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ) 製備而來。硫酸二甲酯為毒害物容易透過皮膚吸收，濃度過高會引發癌症，需在通風櫥內小心使用。
- 3、產物二苯甲酮 mp 範圍  $47\sim 48^\circ\text{C}$ ，烘乾請小心

## 八、實驗問題：

- 1、相轉移催化劑  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]\text{HSO}_4$  的製備中，此離子交換反應為何不能用水而需用丙酮當溶劑？
- 2、為何在反應（迴流）時，磁石需劇烈攪拌？

# 相轉移環保氧化反應 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
甲基三辛基胺氫硫酸				
二苯醇				
過氧化氫				
鎢酸鈉				

2、

產物	顏色	分子量	理論莫耳數	理論值
結構式				
		熔點	晶型	實際值

\*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = \_\_\_\_\_%

3、TLC 片（與標準品比較）：

①沖堤液為：\_\_\_\_\_

②自行畫出沖堤液前端

A：產物

B：二苯醇（標準品）

C：二苯酮（標準品）

