

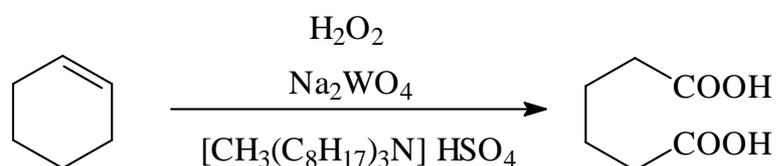
綠色化學

1,6-己二酸的環保製法

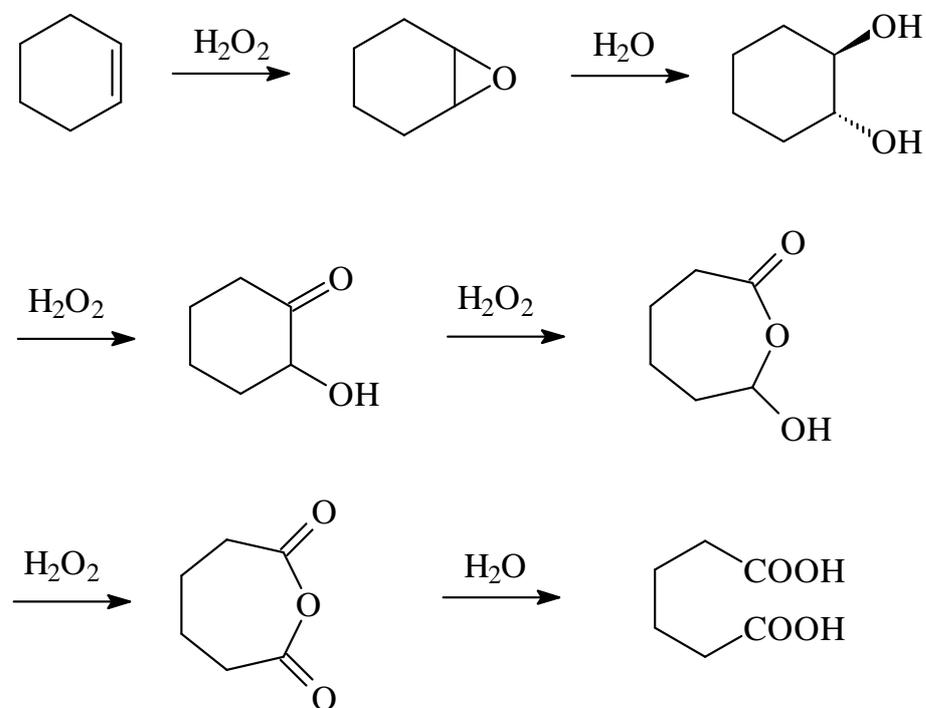
一、實驗目的：

在相轉移催化劑 $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}] \text{HSO}_4$ 與鎢酸鈉存在的條件下，以雙氧水氧化環己烯的作用來製備 1,6-己二酸。

二、實驗方程式：

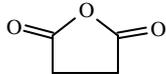
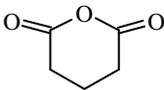
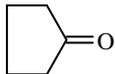
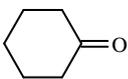


反應機構：

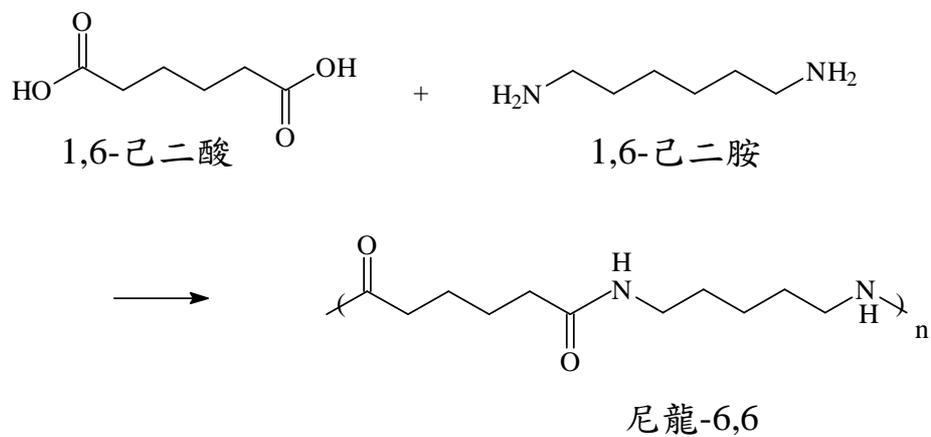


三、實驗原理：

1、二酸類：

$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	<u>O</u> xalic acid	$\text{CO}_2 + \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{C})_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	<u>M</u> alonic acid	$\text{CO}_2 + \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{C})_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	<u>S</u> uccinic acid	$\text{H}_2\text{O} + $ 
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{C})_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	<u>G</u> lutaric acid	$\text{H}_2\text{O} + $ 
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{C})_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	<u>A</u> dipic acid	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + $ 
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{C})_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	<u>P</u> imelic acid	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + $ 

2、1,6-己二酸在工業上是一種重要的化合物。它是製造尼龍-6,6的單體，涉及的反應如下：



1,6-己二酸的世界工業產量年達 1.2 萬公噸，常用的製造方法是用環己醇或環己酮氧化；至於在實驗室內製備少數 1,6-己二酸，則可用高錳酸鉀或重鉻酸鉀把環己醇氧化；但上述反應所用的氧化劑均會導致一些環境問題。例如工業上利用硝酸製造 1,6-己二酸時會釋出副產品 N_2O ， N_2O 是一環境污染物並被懷疑會引致溫室效應和破壞臭氧層，又能導致酸雨及化學煙霧的形成。估計每年因製造 1,6-己二酸而排放的氮氧化物高達 400,000 公噸，佔全世界因人類活動而產生的 N_2O 排放量的 8%。即使在實驗室製備 1,6-己二酸，所用的氧化劑亦含有有毒的金屬物質，必須安全處理這些化學廢料。

由於大眾對保護環境的意識增強，因此在設計化學合成時，會考慮其對環境所造成的影響，而且日益予以重視，包括對反應物及反應條件的選擇。 H_2O_2 水溶液是一理想而清潔的氧化劑，因為反應後生成無害的水。近期研究顯示，利用 30% 以上的 H_2O_2 水溶液作為氧化劑，並加以少量鎢酸鈉 (Na_2WO_4) 和 $[CH_3(C_8H_{17})_3N]HSO_4$ 作為催化劑，可以把環己烯氧化為 1,6-己二酸。在這反應中， H_2O_2 取代了危害環境的硝酸作為主要的氧化劑，而作為催化劑的鎢酸鈉和 $[CH_3(C_8H_{17})_3N]HSO_4$ ，只須加入少量便可，因此所產生的化學廢料以及對環境的危害，亦會減至最少。故不論在環保或經濟上都有好處。

四、實驗步驟：

將 2.5 毫升環己烯 + 10.8 毫升 H_2O_2 + 0.8 克鎢酸鈉 + 0.5 毫升 $[CH_3(C_8H_{17})_3N]HSO_4$ 加入一個乾淨的 50 毫升圓底燒瓶

↓

均勻攪拌約 1 分鐘

↓

迴流 30 分鐘（利用磁石劇烈攪拌）

↓

至溶液變成一層 即表示反應完成

↓

水浴冷卻至室溫

↓

靜置等待結晶 (1,6-己二酸)

↓

抽氣過濾收集結晶 (用 0.5 毫升的冰水洗結晶)

↓

烘乾

↓

秤重計算產率

五、儀器裝置：

加熱攪拌器、抽氣過濾裝置、分液漏斗、圓底燒瓶、三角錐形瓶及燒杯等。

六、藥品性質：

<p>Cyclohexene 環己烯 C_6H_{10}</p> 	<p>存在於煤焦油中，無色液體，比重 0.81，沸點 $83^{\circ}C$，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。</p>
---	---

Hydrogen peroxide 過氧化氫 H ₂ O ₂	又名雙氧水。凝固點-0.89℃，沸點 152℃，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
Sodium bisulfate 硫酸氫鈉 NaHSO ₄	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。
Sodium tungstate dihydrate 鎢酸鈉 Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	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。

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、[CH₃(C₈H₁₇)₃N] HSO₄ 亦可由三辛基胺 ((C₈H₁₇)₃N) 及硫酸二甲酯 ((CH₃)₂SO₄) 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。

八、實驗問題：

- 1、為何反應時需劇烈攪拌？
- 2、如何確定反應完全反應？

九、參考資料：

- 1、Loudon , "Organic Chemistry "
- 2、Solomons , "Fundamentals of Organic Chemistry"
- 3、Morrison and Boyd , "Organic Chemistry "
- 4、S. M. Reed and J. E. Hutchison. *J chem. Educ.*, 2000. 77, 1627.
- 5、K. Sato. M. Aoki and R. Noyori. *Science*. 1998. 281. 1646.
- 6、M. H. Thiemens and W. C. Trogler. *Science*. 1991. 251. 932.
- 7、M. Huke and D. W. Marks. *J chem. Educ.*, 2001. 78. 66.

1,6-己二酸的環保製法 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				
環己烯				
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% = _____%