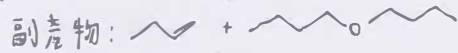
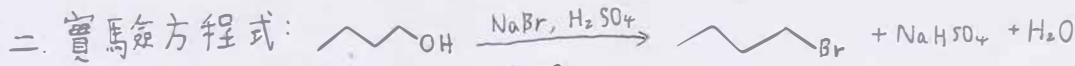


# 一. 實驗名稱: 醇到鹵烷的轉換 - 正溴丁烷的製備 (S<sub>N</sub>2反應)



## 三. 實驗原理:

1. 鹵化烷為烷類中的氫被鹵素原子取代而成, 常以 R-X 來表示。由於鹵化烷中的鹵素很容易和其它化合物的官能基發生取代反應, 因此常作為有機合成的起始物。

2. 鹵化烷類的製備方法:

(1) 向烷類照射 UV light, 直接進行取代反應。(但易生成異構物)

(2) 由烯類進行 Hydrohalogenation reaction ( $\xrightarrow{HX}$  or  $\xrightarrow{HX / ROOR}$ )

(3) 由烯類進行 Halogenation reaction ( $\xrightarrow{X_2}$ )

(4) 由醇類製備:

① 醇和鹵化磷反應 (越酸越快) ② 醇和氯化硫酰基 (SOCl<sub>2</sub>) 反應 ③ 醇和鹵化磷反應

無副反應 產率高 純度好

ex. PCl<sub>5</sub>, PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, PI...

3. 親核性取代反應: 親核性試劑與鹵化烷上的鹵素發生取代反應

(1) S<sub>N</sub>2: 親核性試劑由鹵素的相反方向接入 (背後攻擊), 為一步反應, Rate = k [substrate] [nucleophile]

(2) S<sub>N</sub>1: 為兩步反應, 其中第一步是速率決定步驟 (鹵素先離去), 因此反應速率和步驟數 = (親核試劑接上) 無關

4. 溴化烷的合成方法:

(1) 在一定沸點的 HBr (47% 濃度): 適用於 R<sub>2</sub>CHBr, R<sub>3</sub>CBr 的製備。

(2) 溴化鈉 (NaBr) 和過量硫酸的混合液: 製備 HBr。

(3) Br<sub>2</sub>: SO<sub>2</sub> 所產生的氫溴酸溶液。

5. 本實驗以 "NaBr + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" 方法來製備溴烷化合物。

(1) 以鹵對烷基 (-OH) 進行氫化, 產生易離去的基團 (-O<sup>+</sup>H<sub>2</sub>)

(2) 進行取代反應, 依照醇的結構差異, 一級醇用 S<sub>N</sub>2, 三級醇用於 S<sub>N</sub>1

(3) 由於脫去反應也同時發生, 且三級和二級醇可能發生分子重排反應, 因此可能產生烯類、烯類或重排的副產物。

## 四. 注意事項:

1. 可用 CaCl<sub>2</sub> 或無水硫酸鎂進行乾燥, 但 CaCl<sub>2</sub> 效果不如無水硫酸鎂。

2. "NaBr + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" 為可逆反應, 若 "NaBr + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" 過量可使反應平衡向右而提高 HBr 濃度。

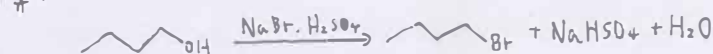
3. 決定蒸餾液是否為正溴丁烷, 可取些微蒸餾液到試管中, 加幾滴水看看是否可溶。

4. 蒸餾液中分出有兩相, 若有兩相有顏色可用 5% NaHSO<sub>3</sub> 水溶液除去。

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. 最終產物收集後作為實驗七起始物用。

7. 產率計算:



分子量 74.12 g/mole

137.03 g/mole

消耗 5 ml (4.05 g)

產出 ? g

莫耳 0.0546

0.0546 (理論)

· NaBr: 0.0646 mole

· 理論產量:

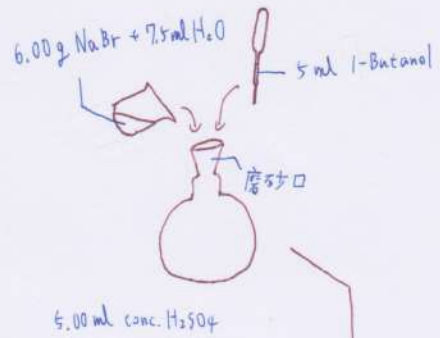
137.03 g/mole X 0.0546 mole

= 7.48 g

· 產率 = ? g / 7.48 g

## 五. 實驗步驟 & 實驗觀察:

- ① 取 50 ml 圓底燒瓶, 加入 6.00 g 溴化鈉 (NaBr)、75 ml 水和 5 ml 正丁醇 (n-Butyl alcohol 或稱 1-Butanol)。
- NaBr 是一種極易溶於水的鹽類, 但是一般多為白色粉末狀, 容易沾附在容器表面, 因此為了避免倒入時沾黏在瓶口導致損失, 可以先在燒杯中混合成水溶液後再加入。
  - 水的功能是做為溶劑溶解 NaBr 因為其無法溶解於 1-Butanol 中。(會在後續再討論)



- ② 準備水浴用的容器, 裝入冷水, 並將燒瓶浸泡其中, 然後緩慢滴入 5.00 ml 濃硫酸 (conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 並持續搖晃。



- 建議可以滴 5 min, 持續而緩慢的滴入。
- 這是為了避免硫酸造成脫水現象的發生, 使產率下降 (大量產生  $\text{H}_2\text{O}$ ) 的副產物。如果發現燒瓶中的溶液變黑 (正常情況下會逐漸變成橘黃色), 代表硫酸添加過快。可能是溴生成。
- 此時 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 正在將 1-Butanol 上的羟基質子化:

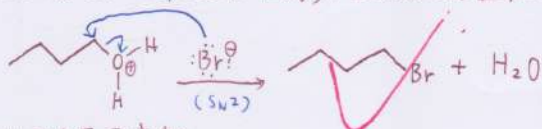


- ③ 放入沸石 2~3 粒, 將燒瓶架設在加熱板上的石墨皿上, 並安裝回流冷凝管。持續加熱直到蒸氣環在冷凝管中形成, 之後繼續加熱約 20 min。

- 由於本次進行的反應需要較多的時間, 因此須使用回流冷凝管將蒸發的溶劑重新回到溶液中。
- 需注意蒸氣環的高度, 如果太高代表冷卻效率不足, 需要調整水流量和加熱板強度。(注意, 水流量太高容易使水壓上升, 導致橡膠管脫落)



- 此時, S<sub>N</sub>2 反應正在進行, 1-Bromobutane 正在生成:



- 以及少量副產物:



④ 完成反應後將裝置抬起冷卻，之後改裝上簡易蒸餾裝置，在出口處以分液漏斗收集蒸餾液，當蒸餾溫度到達  $115^{\circ}\text{C}$  時停止，再度抬起冷卻。

- 目標產物 1-Bromobutane (溴丁烷 CCCCBr) 的沸點為  $102^{\circ}\text{C}$ ，蒸餾到  $115^{\circ}\text{C}$  可完全收集。
- 加熱速度不能太快，避免溫度急遽上升，造成危險。
- 大約在  $80^{\circ}\text{C}$  時開始觀察到蒸餾液產出，之後停滯在  $96^{\circ}\text{C}$  很長時間 (可能是水)，之後在  $104^{\circ}\text{C}$  左右停留。



剩下的東西  
(含毒廢液)

⑤ 取下分液漏斗後，加入 5ml 的 10%  $\text{NaHSO}_4$  水溶液搖晃混合，之後收集有機層。

- $\text{NaHSO}_4$  會和鹵素反應，可以藉此脫去剩餘的溴。
- 本次實驗的主產物 1-Bromobutane 密度大 (比重為 1.28)，因此其產生的有機層會在下層。
- 可以滴入水，觀察量變多的一層即為水層。



10%  $\text{NaHSO}_4$  水溶液 (5ml)  
搖晃

⑥ 加入無水硫酸鎂粉末去除殘留的水分，之後倒入量筒中，測量重量和體積，並計算產率和密度。

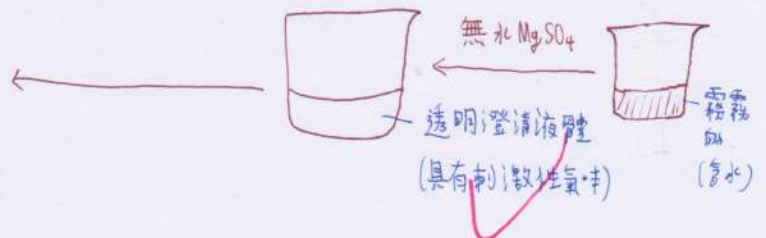
- 須先測量量筒空重 (27.836g)。



等待分層



有機層  
(1-Bromobutane)



## 六. 結果:



產物: 3.928 g  
3.8 ml

理論值: 7.443 g  
5.8 ml

$$\text{產率(重量)} = \frac{3.928 \text{ g}}{7.443 \text{ g}} \times 100\% = 52.77\%$$

密度 = 1.0357 g/ml

比重 = 1.28 g/ml

特徵: 透明澄清 (符合特徵)

沸點: 在 104°C 蒸出

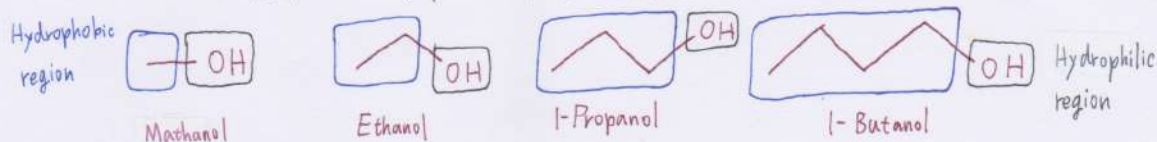
沸點: 102°C

## 七. 討論:

### 1. 在第②步發生的分層成分:

在第二步時產生的橘黃色分層中有可能含有少量的主產物  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  和副產物外, 比較有可能是 1-Butanol, 因為其比重為 0.81 g/ml, 而主產物為 1.28 g/ml 會使有機層下沉。

此外正丁醇實際上並不像常見的甲醇和乙醇一樣會溶 (miscible) 在水中。



甲醇、乙醇、丙醇(正丙醇或異丙醇)的親水性高, 可以以任何比例與水混合, 永不分層, 但從丁醇開始, 疏水部分(碳鏈)太大, 已經失去了 miscibility, 取而代之的是 solubility, butanol 只能在少於一定比例的情況下溶 (soluble) 在水中。

而 1-Butanol 在 25°C 時在水中的溶解度約為 7.3 ~ 7.7 g/100 ml 水 (來自安全資料表)。因此 5 ml 的 1-Butanol 大約為 4.05 g, 需要 55.5 ~ 52.6 ml 的水才能完全溶解。然而我們只加入了 7.5 ml 的水, 因此會有大量的 1-Butanol 浮在水面上。

(補充說明: 當碳鏈到達 8 以上時就不再能溶於水了, octanol 僅被認為具有極少量的 solubility 在常溫水中)

此外, 橘黃色的顏色很可能是來自於  $\text{Br}_2$ , 可能的形態為  $\text{HBr}^\oplus$  和  $\text{Br}_2$ , 但前者不具有顏色, 而後者極易揮發, 因此有可能是所謂的「溴水」, 是含有少量溴單質的水溶液。

然而假設真為如此, 則前面將上層認為是 1-Butanol 溶液的想法就會不成立, 也許上層真為溴水, 而 1-Butanol 則因含有 1-Bromobutane 的緣故下沉到了下方。

需要如同萃取時一樣, 加入些許水才能知道答案, 可惜我們當時並沒有做這件事情。

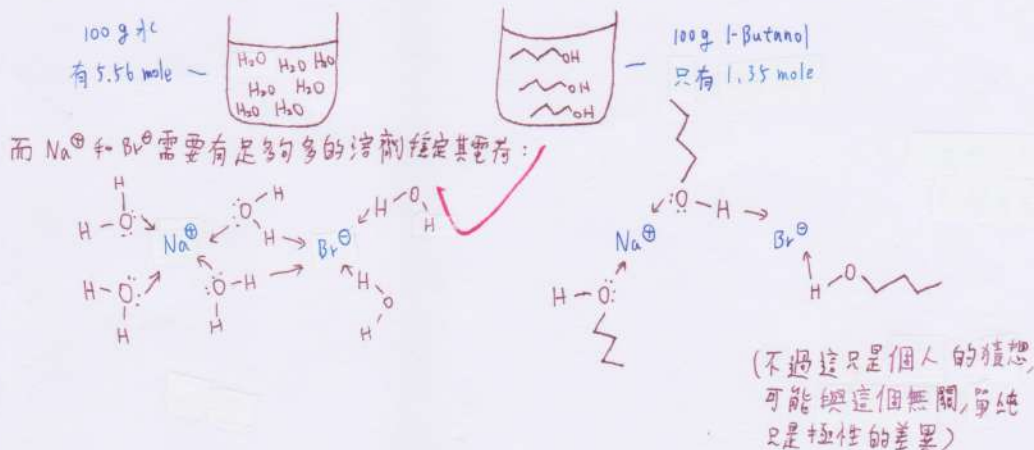
2. 調配反應物(第④步馬琴)加入水的原因:

水的功能是用來溶解 NaBr 用的, 因為 NaBr 不溶於 1-Butanol, 這可能是因為 1-Butanol 的極性太小, 這點可以從其介電常數得到一個量化的比較:

	<chem>CO</chem>	<chem>CCO</chem>	<chem>CCCCO</chem>	<chem>O</chem>	✓ 介電常數 < 15 為非極性, > 15 為極性 • 因此這些都同樣屬於 Polar protic solvents, 但水明顯高於所有其他類。
介電常數	33	24	18	80	
密度	0.791 g/ml	0.789 g/ml	0.810 g/ml	1.000 g/ml	
	Methanol	Ethanol	1-Butanol	Water	

NaBr 是一種鹽類, 溶解後會產生陽離子  $\text{Na}^+$  和陰離子  $\text{Br}^-$ , 因此需要有極性足夠高的溶劑來穩定住正電荷和負電荷才能保持溶解。

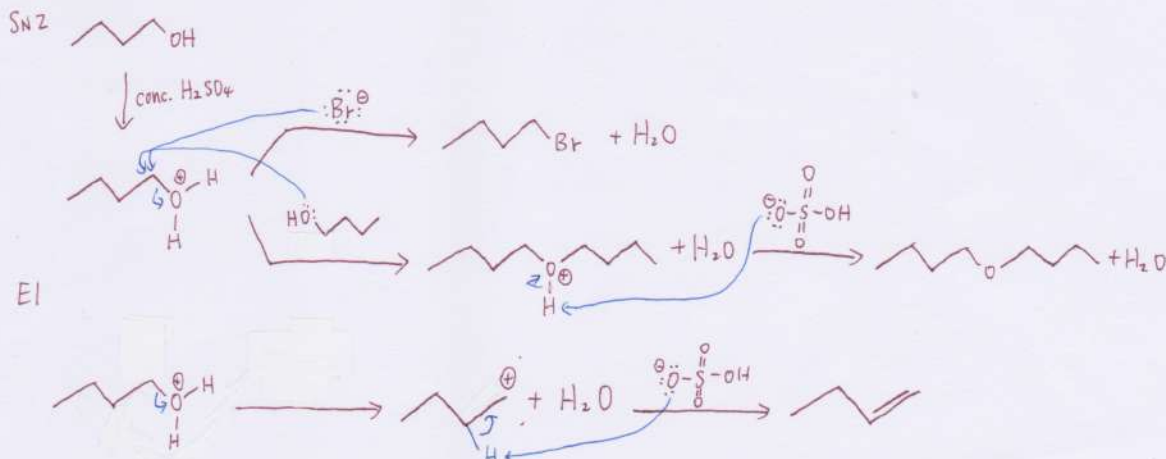
另外, 或許可以從分子數量上來理解, 假設單一顆分子水和 1-Butanol 作為溶劑的能力一致, 在相同體積或質量下水分子的數量也遠多於 1-Butanol。



總而言之, 當加入鹽類時, 以水來調配才能使 NaBr 解離, 並分散於溶液中使  $\text{S}_{\text{N}}2$  反應 CCCCO + Br- -> CCCCBr 進行。

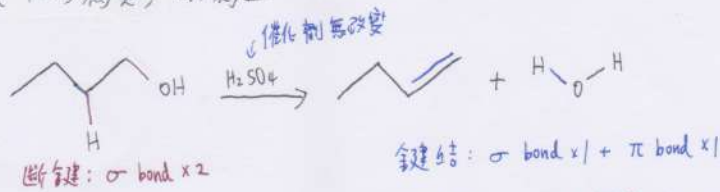
3. 副產物來源與特性:

本次實驗中, 有大量的副產物產生: (以及水)



其中 CCCCOCC 沸點為  $141^\circ\text{C}$ , 密度  $0.77 \text{ g/ml}$ , CCCC=C 沸點  $-6.47^\circ\text{C}$ , 密度  $0.62 \text{ g/ml}$ 。  
 Di butylether                      1-Butene

其中在第④步中的水浴應能減少 1-Butene 的產生，因為 Elimination reaction 需要高溫進行因為其  $(-T\Delta S)$  為負， $\Delta H$  為正。



$$\Delta H^\circ = \text{斷鍵} - \text{鍵結} = \sigma \text{ bond 鍵能} - \pi \text{ bond 鍵能}$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ > 0$$

而  $\Delta S$  上，從一個分子變兩個，亂度上升， $\Delta S > 0$ ， $(-T\Delta S) < 0$  絕對溫度，小恆  $> 0$

$$\Delta G = \Delta H^\circ + (-T\Delta S)$$

⊕      ⊖

若要  $\Delta G < 0$  (反應進行)， $T$  越大越好。

並且 1-Butene 沸點極低，在第④步中即使有用回流冷凝管，也應該會揮發，不會影響產物純度，因此並非本次產物密度低的主因。

而 CCCCO 和主產物一樣來自於  $S_N2$  反應，其生成難以避免，好在其沸點很高，不易在蒸餾之後殘留於蒸餾液中。 141 °C

#### 4. 蒸餾時溫度停滯的現象:

蒸餾時隨著溫度上升到某主成分的沸點時，該成分就會吸收大部分的熱量用於蒸發，或著沸點較低的微量成分也會先離開進入蒸餾液中。

因此蒸餾酒會利用這點分批蒐集不同時間段的蒸餾液，而在實驗和分析中分開收集不同溫度段的蒸餾液。

在本次實驗中我們觀察到在大約 71°C 時滴出了第一滴的蒸餾液。



↓ 緩慢上升至



↓ 104°C 停滯

↓ 115°C 關火、抬起裝置

↓ 極速上升中



最終溫度

在 78°C ~ 96°C 間不斷有蒸氣冒出，最終在 96°C 沸騰並停下，大量透明澄清的液體產出，我們推測那些是水，不過也有少量的其它液體 並不與主要的液體相溶，在經過了前面對於副產物、反應物的分析後並未發現沸點在此溫度帶的物質，因此也有可能是少量揮發的產物或正丁醇。

當水(可能)蒸發完後溫度快速上升到 104°C，此時有可能是主產物 溴丁烷 (1-Bromobutane) 正在被蒸餾，也確實看到了分層。

不過最後在 118°C 因操作因素停留了一段時間，我們最終的產物密度為 1.0337 g/mL 比預期的 1.28 g/mL 低了很多，推測其最有可能參雜的物質是正丁醇(沸點 117~118°C，密度 0.81 g/mL)，但也不排除含有其它雜質。 未消耗完的反應物


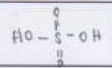
假如此推論是正確的，更快的操作，或花費更多時間在第④步應該能夠提升純度。

# 醇到鹵烷的轉換—正溴丁烷的製備

## 實驗報告

學系：食科2B 姓名：董子澤 學號：S10620236 組別：第五組 日期：2022/11/16

### 數據及結果：

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
正丁醇		74	5 ml 4.05 g	0.0547 mole
溴化鈉	NaBr	46	6.00 g	0.13 mole
硫酸		98	5.00 ml	0.094 mole

產物	結構式	分子量	理論莫耳數	理論值
溴丁烷		136	0.0547 mole	7.443 g
	顏色	沸點	比重	實際值
	透明無色	102 °C	1.28 g/ml	3.928 g

密度：1.0339 g/ml

3.8 ml  
3.928 g

\*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = 52.97 %

95