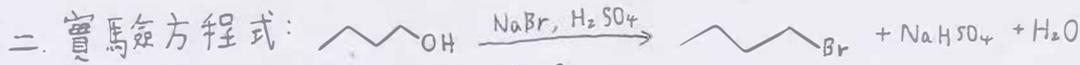


一. 實驗名稱: 醇到鹵烷的轉換 - 正溴丁烷的製備 (S_N2 反應)



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 (SOCl₂) 反應 ③ 醇和鹵化磷反應

無副反應 產率高 純度好

ex. PCl₅, PCl₃, PBr₃, 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_N2: 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_N1: 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 R₂CHBr, R₃CBr 的製備。

(2) 溴化鈉 (NaBr) 和過量硫酸的混合液: 製備 HBr。

(3) Br₂: SO₂ 所產生的氫溴酸溶液。

5. 本實驗以 "NaBr - H₂SO₄" 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⁺H₂)

(2) 進行取代反應, 依照醇的結構差異, 一級醇用 S_N2, 三級醇用於 S_N1

(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 CaCl₂ 或無水硫酸鎂進行乾燥, 但 CaCl₂ 效果不如無水硫酸鎂。

2. "NaBr + H₂SO₄" 為可逆反應, 若 "NaBr + H₂SO₄" 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% NaHSO₃ 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:

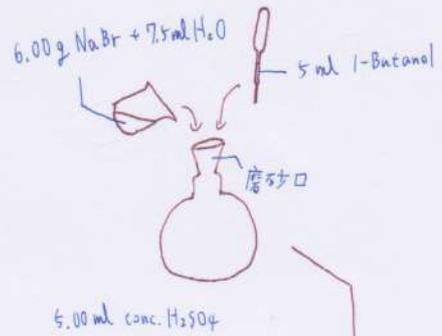
137.03 g/mole X 0.0546 mole

= 7.48 g

· 產率 = ? g / 7.48 g

五. 實驗步驟 & 實驗觀察:

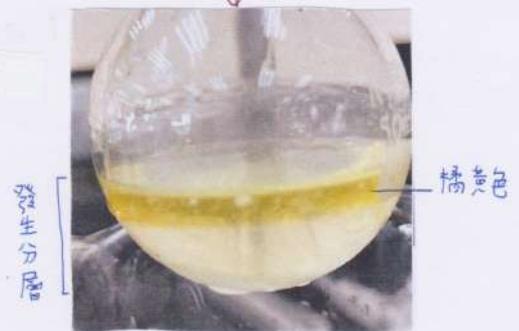
- ① 取 50 ml 圓底燒瓶, 加入 6.00 g 溴化鈉 (NaBr)、75 ml 水和 5 ml 正丁醇 (n-Butyl alcohol 或稱 1-Butanol)。
- NaBr 是一種極易溶於水的鹽類, 但是一般多為白色粉末狀, 容易沾附在容器表面, 因此為了避免倒入時沾黏在瓶口導致損失, 可以先在燒杯中混合成水溶液後再加入。
 - 水的功能是做為溶劑溶解 NaBr 因為其無法溶解於 1-Butanol 中。(會在後續再討論)



- 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. H₂SO₄), 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 H_2O) 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 H₂SO₄ 正在將 1-Butanol 上的羥基質子化:

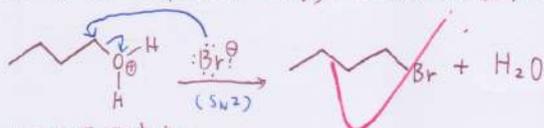


- ③ 放入沸石 2~3 粒, 將燒瓶架設在加熱板上的石墨皿上, 並安裝回流冷凝管。持續加熱直到蒸氣環在冷凝管中形成, 之後繼續加熱約 20 min。

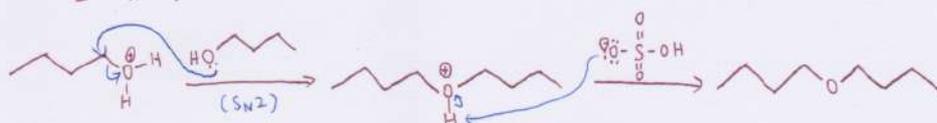
- 由於本次進行的反應需要較多的時間, 因此須使用回流冷凝管將蒸發的溶劑重新回到溶液中。
- 需注意蒸氣環的高度, 如果太高代表冷卻效率不足, 需要調整水流量和加熱板強度。(注意, 水流量太高容易使水壓上升, 導致橡膠管脫落)



- 此時, S_N2 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°C 時停止，再度抬起冷卻。

- 目標產物 1-Bromobutane (溴丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) 的沸點為 102°C ，蒸餾到 115°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°C 時開始觀察到蒸餾液產出，之後停滯在 96°C 很長時間 (可能是水)，之後在 104°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% NaHSO_4 水溶液搖晃混合，之後收集有機層。

- 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% 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。

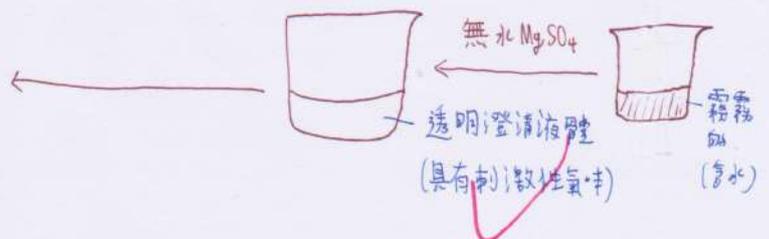
- 須先測量量筒空重 (27.836g)。



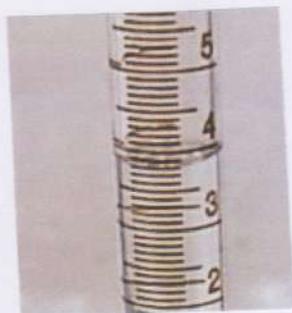
等待分層



有機層
(1-Bromobutane)



六. 結果:



$$= 3.928 \text{ g}$$

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

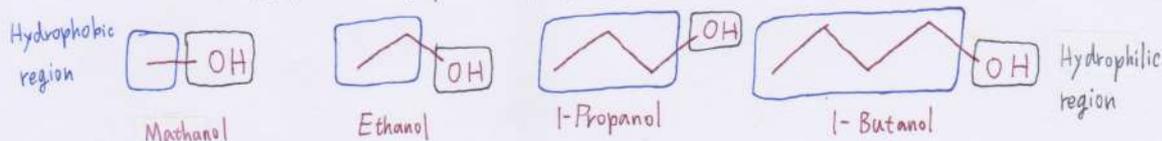
沸點: 102°C

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 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 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。

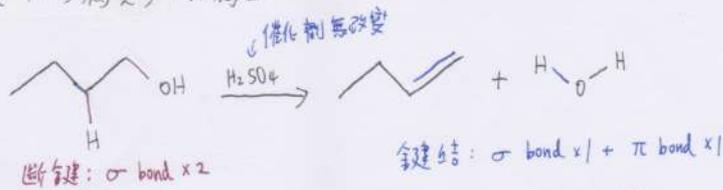
(補充說明: 當碳鏈到達 8 以上時就不再能溶於水了, octanol 僅被認為具有極少量的 solubility 在常溫水中)

此外, 橘黃色的顏色很可能是來自於 Br_2 , 可能的形態為 HBr^\oplus 和 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。

其中在第③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， ΔH 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 ΔS 上，從一個分子變兩個，亂度上升， $\Delta S > 0$ ， $(-T\Delta S) < 0$ 絕對溫度，小恒 > 0

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

⊕ ⊖

若要 $\Delta G < 0$ (反應進行)， T 越大越好。

並且 1-Butene 沸點極低，在第③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。

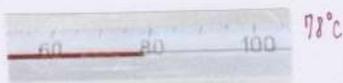
而 CCCCO 和主產物一樣來自於 S_N2 反應，其生成難以避免，好在其沸點很高，不易在蒸餾之後殘留於蒸餾液中。 141 °C

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③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	<chem>CCCCO</chem>	74	5 ml 4.05 g	0.0547 mole
溴化鈉	NaBr	46	6.00 g	0.13 mole
硫酸	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>	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	<chem>CCCCBr</chem>	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