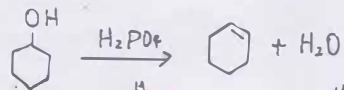
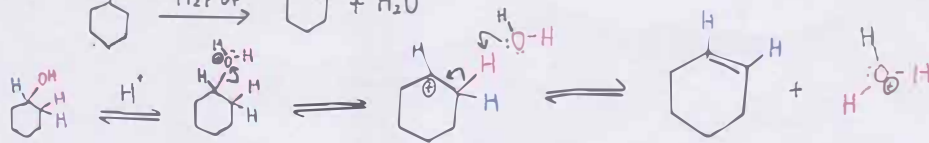


# 一 實驗名稱：醇類到烯類的轉換

## 二 實驗方程式：

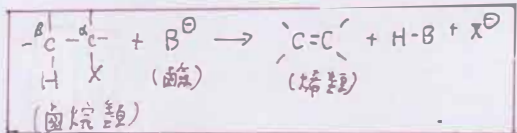


反應機構：



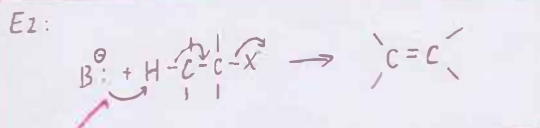
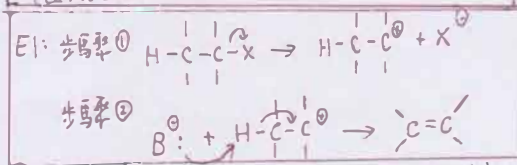
## 三 實驗原理：

1. 鹵化烷類在鹼的作用下容易發生β-脫去反應，又稱1,2-脫去反應。可分為E1和E2：



E1: 為兩步反應，鹵化烷會先脫去鹵素，之後鹼抓去鹵化烷上的β-H 形成烯類。

E2: 僅一個步驟，鹼抓β-H的同時發生雙鍵形成和離去基的脫離。



2. 取代反應 vs. 脫去反應：由於親核性試劑和鹼都是利用孤對電子進行反應，因此親核性取代反應常和脫去反應同時發生。

(1) S<sub>N</sub>2 對 E2:

① 受體(鹵化物)：一級：利於 S<sub>N</sub>2，二級：利於 E2，三級：S<sub>N</sub>2 無法發生

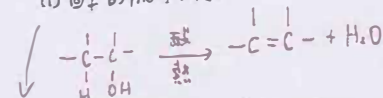
② 提高溫度有利於脫去反應 ③ 立體障礙較大的鹵化不容易發生 S<sub>N</sub>2 (不易背後攻擊發生)

④ 鹼/親核試劑的相對鹼性及偏極化性

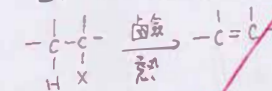
(2) S<sub>N</sub>1 對 E1: 兩者在速率決定步驟(步驟一)相同，故反應條件相似，唯 S<sub>N</sub>1 較易在低溫下進行。

3. 烯類製備的方法：

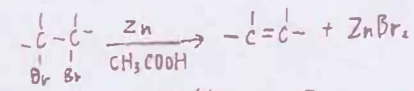
(1) 醇的脫水反應：



(2) 鹵化烷類的脫鹵化氫反應：

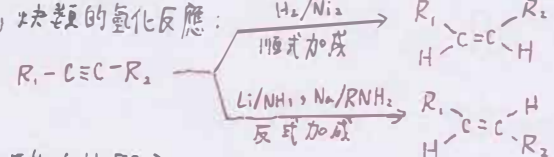


(3) 鄰二鹵化物之脫鹵反應：



包 ① 將醇在氧化鎂等催化劑上進行高溫催化脫水。  
含 ② 在酸性條件下脫水 (Acid-Catalytic dehydration)

(4) 炔類的氫化反應：



4. 本次實驗：

(1) 脫水劑：根據醇類的結構選擇，本實驗將使用磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)。

(2) 醇的酸催化脫水反應是以 E1 進行，反應速率取決於第一步，也就是中間產物中碳陽離子的穩定度 (三級 > 二級 > 一級) 以及醇的反應性 (三級 > 二級 > 一級) 決定反應速率。

(3) 因為此為可逆反應，將因平衡而停止，故需不斷將烯 (沸點較低) 蒸出，同時避免烯烴聚合。

(4) 當有兩種以上的烯類可能生成時，主產物將由 "Saytzev's Rule" 決定 (雙鍵上取代基越多越穩定)。

(5) 醇要先經過質子化，使 -OH 轉為較易脫去的 -OH<sub>2</sub><sup>+</sup>。

(6) 追蹤溶劑：利用排擠效應提高產率，將使用甲苯 (沸點為 110°C，當被蒸出時會帶著 環己烯 產物)

## 四. 注意事項：

1. 在收集和轉移環己烯時，最好保持冰浴以免因揮發而使產率降低。
2. 所使用的蒸餾裝置必須保持乾燥。
3. 加入磷酸後應攪拌均勻，使其與環己醇充分混合，否則加熱後易發生局部聚合作用。
4. 環己烯屬於極易燃物，必須小心處理，遠離火源。
5. 在加入追趕溶劑前務必關閉火源，以免發生火源。
6. 磷酸會侵蝕組織細胞，必須戴手套使用。
7. 產物可用 Br<sub>2</sub> 或 KMnO<sub>4</sub> 來檢驗產物正確性。

## 五. 實驗步驟與觀察:

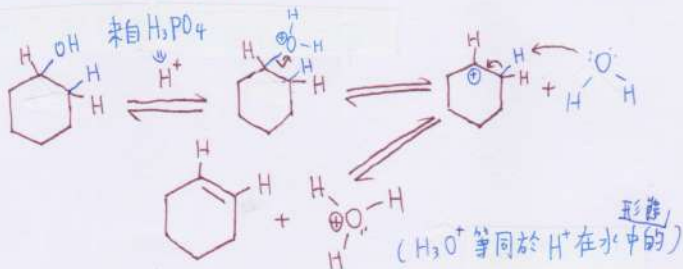
1. 取 50 ml 圓底燒瓶以塑膠滴管量測並加入 5 ml 環己醇。

· 環己醇 (cyclohexanol), 因具有分子間氫鍵 (具有高沸點 (148°C) 和高黏性的特點。

· 其中高沸點的特性使後續以簡易蒸餾取產物環己烯 (沸點 83°C) 更加容易。

2. 將圓底燒瓶置於冷水浴 (常溫) 下, 緩慢滴入 2 ml 磷酸 (85% 濃度), 邊滴邊攪拌以利反應進行。

· 此時磷酸將供應  $H^+$  使脫水反應進行, 其中  $H^+$  不會消耗, 因此稱為酸催化。



· 由於脫去的物質實際上為水, 因此又稱此反應為醇的酸催化脫水反應。(為 E1 反應)

3. 在圓底燒瓶中加入沸石 2~4 粒, 並架設簡易蒸餾裝置。

· 沸石是避免空沸用。

· 蒸餾裝置包含圓底燒瓶本身、蒸餾組、溫度計、分液漏斗 (裝載蒸餾液)。

· 所有器具皆具有磨砂口, 安裝後可達成氣密, 為方便事後拆除, 需塗上凡士林。

· 木炭底座以超高溫燒製, 堅硬、導熱快、保溫能力強, 且可完美包覆燒瓶, 使加熱均勻。

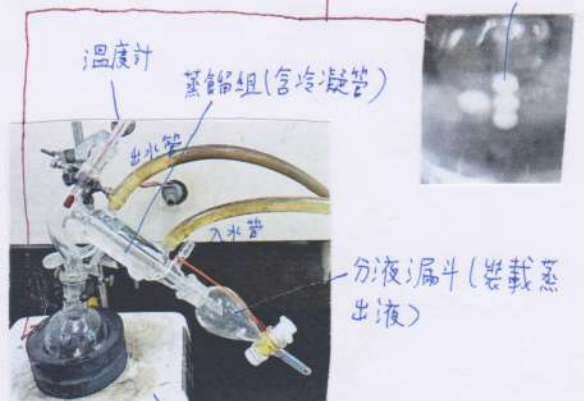
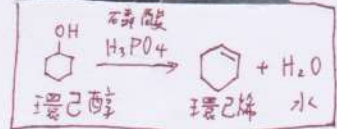
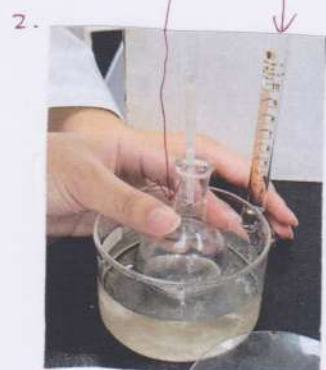
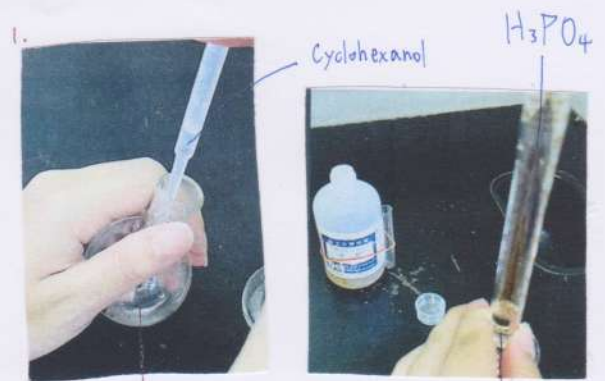
· 器具安裝應由下而上、由左而右依序安裝。

4. 開始進行蒸餾, 並等待蒸出液滴出進入分液漏斗, 待蒸出液開始產生時記錄溫度。

· 環己烯沸點為 83°C, 這應該要是蒸出液出現的溫度 (81°C ~ 85°C)

· 待燒瓶內液體變為麥芽糖色時停止, 將蒸餾組上升, 並水浴冷卻燒瓶 (應兩人以上進行)。

· 分液漏斗拆下、上蓋, 進入下一步。

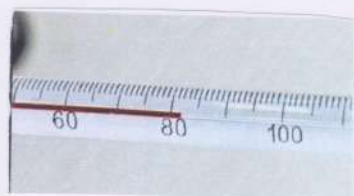


霧霧的 (代表含水) (蒸出液)



沸石大量起泡, 那是沸

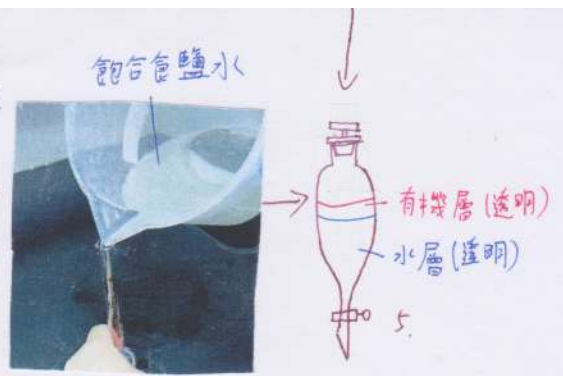
的沸液



5. 在分液漏斗中加入飽合鹽水 (10 ml), 進行萃取, 充分混合並等待分層, 之後提取有機層。

• 由於兩者皆為透明無色, 難以區分, 有兩種區別手段 ① 已知環己烯密度低 (0.811 g/ml), 因此上層為有機層 ② 加入一些水, 看哪一層變多, 那就是水層。

• 環己烯具有瓦斯味的惡臭, 除了奇臭無比之外易燃, 且會造成暈眩, 處理時必需確保通風, 且容器需進行密封, 避免因頭暈、噁心造成意外。



6. 使用無水硫酸鎂去水, 之後測量產物之重量和體積, 並比對密度 (純度判定) 及計算產率。

• 環己烯的理論產出為 0.048 莫耳 (3.936 g), 而比重為 0.811 g/ml。

• 其為透明無色、低黏性, 並有瓦斯味的液體。



	重量	比重
環己烯 理論值	3.936 g	0.811 g/ml
環己烯 實際值	1.565 g	0.745 g/ml

$$\text{產率} = (1.565 \text{ g} / 3.936 \text{ g}) \times 100\% = 39.76\%$$

## 六. 結果:

反應物: 環己醇 5 ml (4.81 g)

產物: 環己烯 2.1 ml, 0.745 g  
(正常比重: 0.811 g/ml, 產物:  $\frac{1.565 \text{ g}}{2.1 \text{ ml}} = 0.745 \text{ g/ml}$ )

收集蒸出液之溫度 (實際: 78 ~ 87 °C)

## 七. 討論:

1. 蒸餾時 (第4步) 燒瓶中溶液變深的原因:

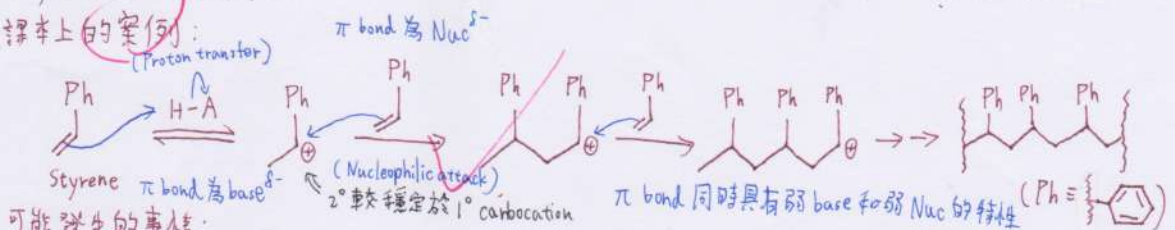
在第5步中, 可以觀察到燒瓶溶液的顏色緩慢變深直到變為類似於麥芽糖的黃褐色, 且黏著度似乎也有些微的提升, 那是什麼?

由外觀和最初的成分 (環己醇和磷酸) 推測, 有兩種可能的原因:

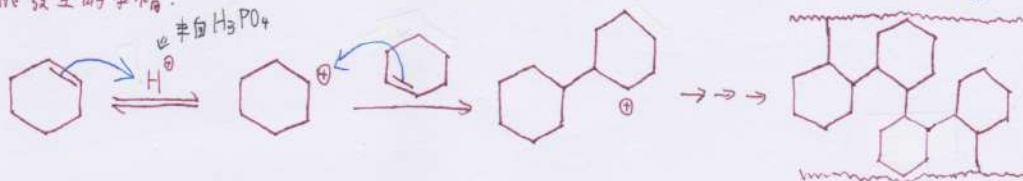
(1) 由酸導致的脫水/碳化現象: 當有機材料 (如皮膚) 被強酸沾到時發生 "變黑" 的現象, 這是由於酸將烷基脫去 (如同本實驗中的流程), 使碳元素析出導致, 然而這主要發生在碳水化合物上, 不太可能是主因。

(2) 烯烴的聚合反應: 在原理中有提及要及時蒸餾出環己烯, 除了是反應速率和產率的考量 (阻止反應因平衡而停止) 之外, 就是要避免環己烯的聚合。結合課本上的知識這很可能是發生了因酸而開始的陽離子聚合反應 (Cationic Polymerization) 的源故:

課本上的案例: (Proton transfer)



可能發生的事情:



但有可能不是這樣 (而且我應該轉個方向)

無論如何，溶液的變色很有可能來自聚合物的產生，以及因蒸餾造成的濃縮使之越來越深。  
(極性大小的關係)

2. 本實驗中以飽合食鹽水進行萃取的目的：  
介紹常識！越大越溶於水  
(也越像離子化合物)

在完成蒸餾後可以看見蒸出液有點霧霧的，那是由於極少的水分以小水滴的形式懸浮於液體中導致。這些小水滴難以自然聚集而分層，因此以飽合食鹽水沖洗後能有助於將其帶到水層中而與有機分離(在實作中可觀察到兩層都變的透明)。

3. 關於本次實驗中產物密度過低可能的原因：

在本次實驗中，主要以產物密度來簡單判斷產物的純度。容易參雜進入產物中的物質包含：水、環己醇、無水硫酸鎂……等，然而所有在實驗中用的材料密度都比做為產物應該會有較高的密度。

而我們的產物密度顯著的比純環己烯低上不少，除非有意想不到的低密度物質產生，最有可能的原因就是測量問題了。所使用的測量工具如量筒可測得了比真實更高的體積，或是秤重時測輕了(如歸零時發生的操作失誤)。

95

# 醇類到烯類的轉換環己烯的製備 實驗報告

學系：食科2B 姓名：董輝 學號：S10620236 組別：第五組 日期：2022/10/12

## 數據及結果：

1、

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
環己醇	<chem>C6H11OH</chem>	100	5 ml	0.048
磷酸	<chem>H3PO4</chem>		2 ml	

產物	結構式	分子量	理論莫耳數	理論值
1.565g 2.1ml	<chem>C6H10</chem>	82	0.048	3.936g
環己烯	顏色	沸點	比重	實際值
	透明無色	83°C	0.811 g/ml	1.565g (2.1ml)

$$\frac{1.565\text{g}}{2.1\text{ml}} = 0.745\text{g/ml}$$

\*實際收集液體的溫度範圍 = 78°C ~ 87°C

\*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = 39.76%

$$\frac{1.565\text{g}}{2.1\text{ml}} = 0.745\text{g/ml}$$

← 差距甚大

2、環己烯性質檢驗結果：

Br <sub>2</sub> /CCl <sub>4</sub> 檢驗	
KMnO <sub>4</sub> 檢驗	