

7. 鹵烷類的製備及化學反應

一、器材

圓底燒瓶、冷凝管、分液漏斗、應接管、水浴鍋、燒杯、錐形瓶、漏斗、簡單蒸餾裝置及試管等。

二、藥品

第三丁醇(Buty alcohol, $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_3$)，正氯化丁烷(n-Butyl chloride, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$)，第二氯化丁烷(sec-butyl chloride)，第三氯化丁烷，乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)，1%硝酸銀的酒精溶液，飽和 NaHCO_3 水溶液(10g/100mL 水)，碳酸氫鈉(NaHCO_3)，10%NaI 之丙酮溶液，無水 MgSO_4 ，濃 HCl，沸石，飽和 NaCl 水溶液(95g/250ml 水)，廣用指示劑，冰

三、實驗步驟

A. 第三氯化丁烷(Tert-butyl chloride)的製備：(分子量 92.57 沸點 51°C 密度 0.847)

1. 取 15ml 的第三丁醇(Tert-butyl alcohol)及 30ml 的濃 HCl 置入分液漏斗內，充份振盪。
2. 每次振盪後須打開上活塞洩出蒸氣，再振盪，如此重覆操作 5~6 分鐘，靜置分層後，萃取有機層(上層)。
3. 在有機層中加入 15ml 的飽和 NaCl 水作鹽析後，棄置水層，有機層再以 15ml 飽和 NaHCO_3 水溶液，中和酸鹼性(小心操作，因 NaHCO_3 很容易產生蒸氣)後棄置水層。
4. 最後有機層以 15ml 的水洗滌之。
5. 將有機層傾入 1g 無水硫酸鎂的乾淨錐形瓶中乾燥 10 分鐘(錐形瓶需加蓋以防止產物流失)，過濾(產物有揮發性，小心操作)或傾析有機層。
6. 濾液利用簡單蒸餾法收集 $49^\circ\text{C} \sim 52^\circ\text{C}$ 的餾出液，計算產率。

註：如試藥等級不同而無反應時，第 1 步的第三丁醇與濃鹽酸混合液，需在反應瓶內稍微加熱後，再繼續操作。

B. 鹵烷類的性質檢驗：

每種性質檢定都準備四支試管(鹵素的取代反應準備三支試管)，分別置入純第三氯化丁烷、第二氯化丁烷、正氯化丁烷及實驗的餾出液，以檢驗各種鹵烷的性質及鑑定餾出液的純度。

一、比重試驗：(與水解試驗同時進行)

將四支試管(各加入 1ml 試驗液)分別加入 1ml 水中，比較其比重的大小。

二、鹵烷的水解：

四支試管(各加入 2ml 試驗液)分別加入 2ml 蒸餾水及 2 滴的廣用指示劑、搖動 10 秒靜置 10 分鐘，觀察顏色變化。

三、與硝酸銀的反應：

將四支試管(各加入 1ml 試驗液)分別加入 1ml 1% 硝酸銀的酒精溶液、搖動試管，觀察其沈澱顏色及沈澱的時間，並比較之。

四、鹵素的取代反應：

將三支試管(各加入 1ml 的正-氯丁烷、第二氯化丁烷、第三氯化丁烷)，分別加入 1ml NaI 的丙酮溶液，振動後放置 2~3 分鐘，觀察是否有沈澱產生，(如未有沈澱發生則將試管在 50°C 水浴加熱約 5 分鐘)觀察並比較其沈澱發生所需的時間。

實驗應注意事項

1. 因鹵素不溶於水，而易溶於乙醇中，因此與硝酸銀反應須在乙醇中進行，且其沈澱物的顏色不同；AgCl 為白色、AgBr 為淡黃色、AgI 為黃色。
2. 在大部份反應中，碘化物比溴化物活潑，而溴化物又比氯化物活潑其酸性大小為 HI>HBr>HCl。
3. 醇類在酸性溶液中加熱，很容易脫水形成烯類，因此須注意溫度的控制。
4. 在純化蒸餾前最好先將大部份的水用乾燥劑 (CaCl₂ 或硫酸鎂) 除水，否則會產生鹵烷的水解或不良之催化作用，如果反應後的反應混合物很少時，可不加 CaCl₂ 或硫酸鎂，以免連有機物也被吸乾。

實驗數據及結果

一、寫出實驗的化學反應式並計算產率

二、鹵烷的性質及檢驗：(需寫出各種反應的化學反應式)

化合物	比重(與水比)	水解反應	與硝酸銀反應	鹵素取代反應
第三氯化丁烷				
第二氯化丁烷				
正氯化丁烷				
餾出液				