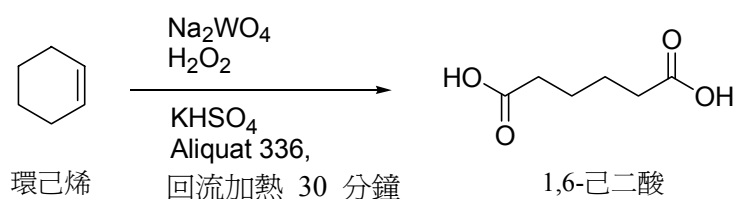


實驗(十二)
綠色化學：
1,6-己二酸的一種環保製法

學生工作紙

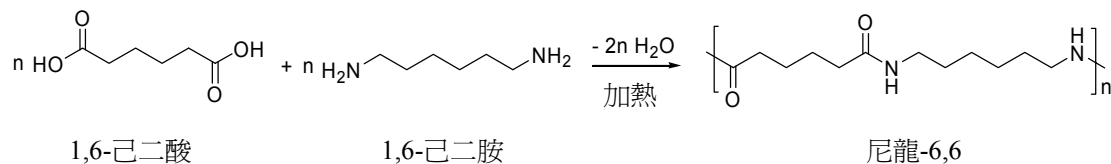
目的

在相轉移催化劑 (Aliquat 336) 存在的條件下，藉環己烯的催化氧化作用來製備 1,6-己二酸。



背景資料

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每年達 2.2 百萬公噸，常用的製造方法是利用硝酸把環己醇或環己酮氧化；至於在實驗室內製備少量 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能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% H_2O_2 水溶液作為氧化劑，並加以少量錳(VI)酸鈉 (Na_2WO_4) 和 Aliquat 336 作為催化劑，可把環己烯氧化為 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(VI)鈉和 Aliquat 336，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。而且，這兩催化劑在反應中得到再生，未被消耗，可循環再用，故不論在環保或經濟上都有好處。

安全措施

實驗應在良好通風的實驗室或煙櫥中進行。當處理化學藥品時需留心，不要讓皮膚沾上化學藥品。應按照老師的指導，來處理化學廢物、破爛玻璃用品及剩餘的物料。



必須戴上安全眼鏡

Aliquat 336 有毒和有刺激性，避免與皮膚接觸。

KHSO₄ 具酸性和中等程度的刺激性。

30% H₂O₂ 水溶液具強腐蝕性，皮膚和眼睛若沾到，會遭到嚴重灼傷，故處理時，必須帶上手套和安全眼鏡。

環己烯是易燃的有機液體，必須遠離火源。

本反應會放出一些難嗅的氣味，應在通風良好的實驗室進行，若能在煙櫥中進行更為理想。

把混合物回流加熱應倍加小心，絕不可把密閉系統加熱，因為可能引致爆炸。確保水冷凝器入水位和排水位的膠管接駁正確。

反應混合物含有 Aliquat 336，應正確和小心地把反應後的殘餘物作為有機化學廢料棄置。

使用的物料和儀器

Aliquat 336 (氯化甲基·三辛基銨)		
	有害 / 刺激性	有毒
30% 過氧化氫溶液		
	腐蝕性	氧化性
二水合鎢(VI)酸鈉		
	有害 / 刺激性	有毒
無水 CaCl ₂		
	有害 / 刺激性	
KHSO ₄		
		腐蝕性

環己烯



易燃



有害 / 刺激性

油浴

冰水浴

50-cm³ 錐形瓶 (2 個)

抽濾燒瓶

濾紙

稱量天平

布赫勒爾漏斗

滴管

刮勺

50-cm³ 圓底燒瓶


水冷凝器

乾燥管



電熱攪拌器

磁力攪拌棒


實驗步驟

 有關本實驗的照片可在以下網站取得 <http://www.chem.cuhk.edu.hk/ssc.htm>。




注意：反應可能放出難嗅氣味，故應在良好通風的煙櫥中進行實驗。若不提供煙櫥，可把裝有氯化鈣的乾燥管接在回流加熱的冷凝管上端，把難嗅的氣味減至最少。

1. 用無水氯化鈣填充一乾燥管。
2. 把 0.80 g 二水鎢(VI)酸鈉、0.80 g Aliquat 336、10.8 cm³ 30% 過氧化氫溶液和 0.60 g KHSO₄ 相繼加入一 50-cm³ 圓底燒瓶。

注意：30% 過氧化氫溶液具強腐蝕性，能對眼睛和皮膚造成嚴重傷害，使用時應特別小心。

3. 把磁棒放入圓底燒瓶，並用電熱攪拌器攪拌混合物。
4. 把 2.5 cm³ 環己烯加入圓底燒瓶的混合物中。
5. 在圓底燒瓶上安裝一水冷凝器以進行回流加熱，並把裝有氯化鈣的乾燥管與水冷凝管頂部的開口連接，以減低氣味。
6. 利用熱油浴把混合物煮沸 30 分鐘，並利用磁攪拌器劇烈攪拌混合物。

注意：加熱時，須把混合物劇烈攪拌，因為反應的速率決定於有機液層及水溶液層是否有效混和。

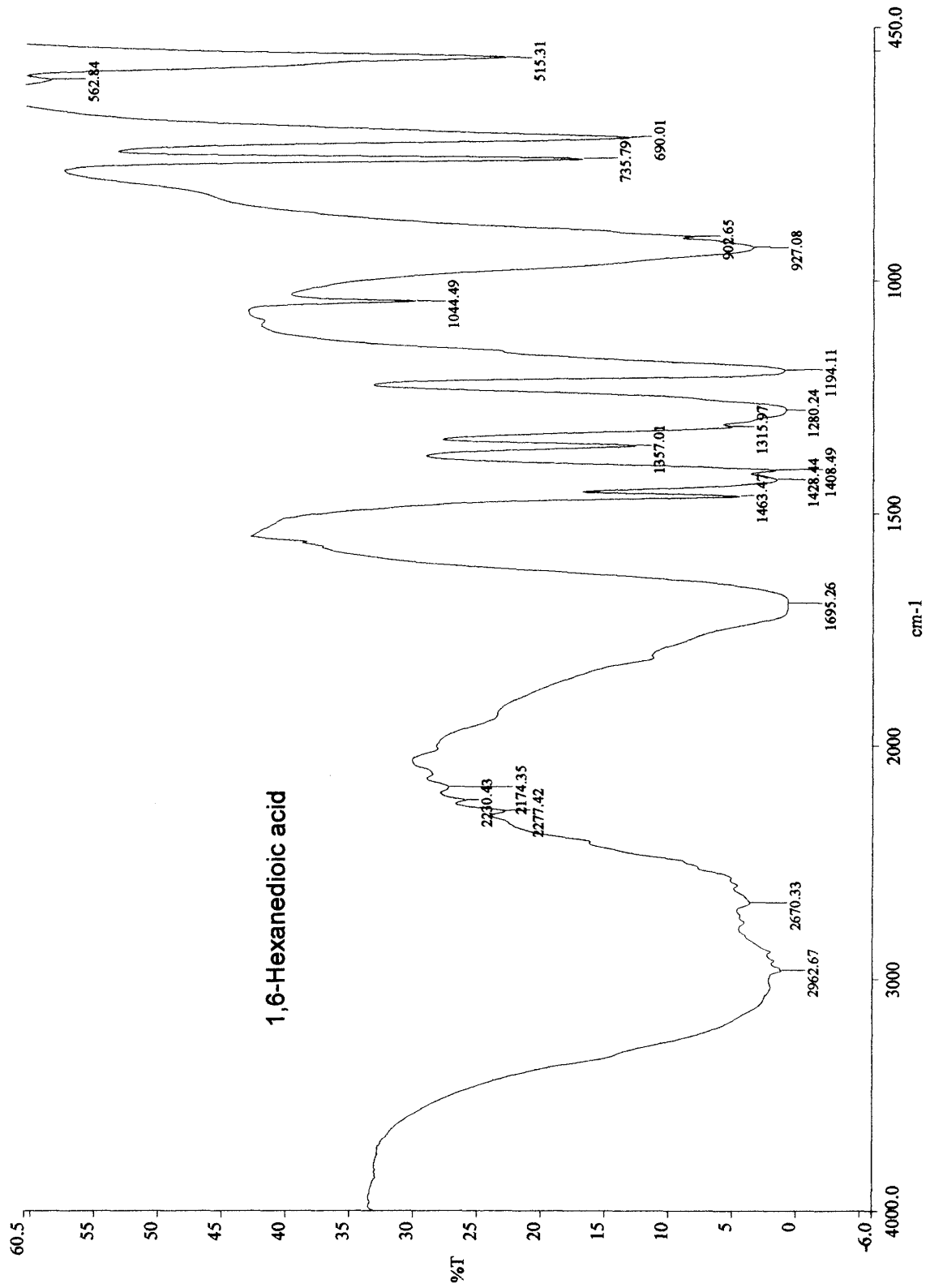
7. 要了解反應的完成程度，可間歇停止攪拌，檢查反應混合物是否仍然分層。若反應完成，即環己烯完全轉化為易溶於水的 1,6-己二酸時，溶液分層現象消失，只剩下水溶液層。
8. 用水浴冷卻圓底燒瓶內的混合物至室溫，讓生成物 1,6-己二酸結晶析出，隨後用冰水浴冷卻混合物 3 至 5 分鐘以確保生成物完全結晶。
9. 用吸濾法過濾混合物，用少量冷水清洗在布赫勒爾漏斗中的固體生成物。繼續吸濾數分鐘，讓布赫勒爾漏斗內的生成物乾燥。
10. 稱取生成物的質量，並計算反應的收穫百分率。

光譜分析

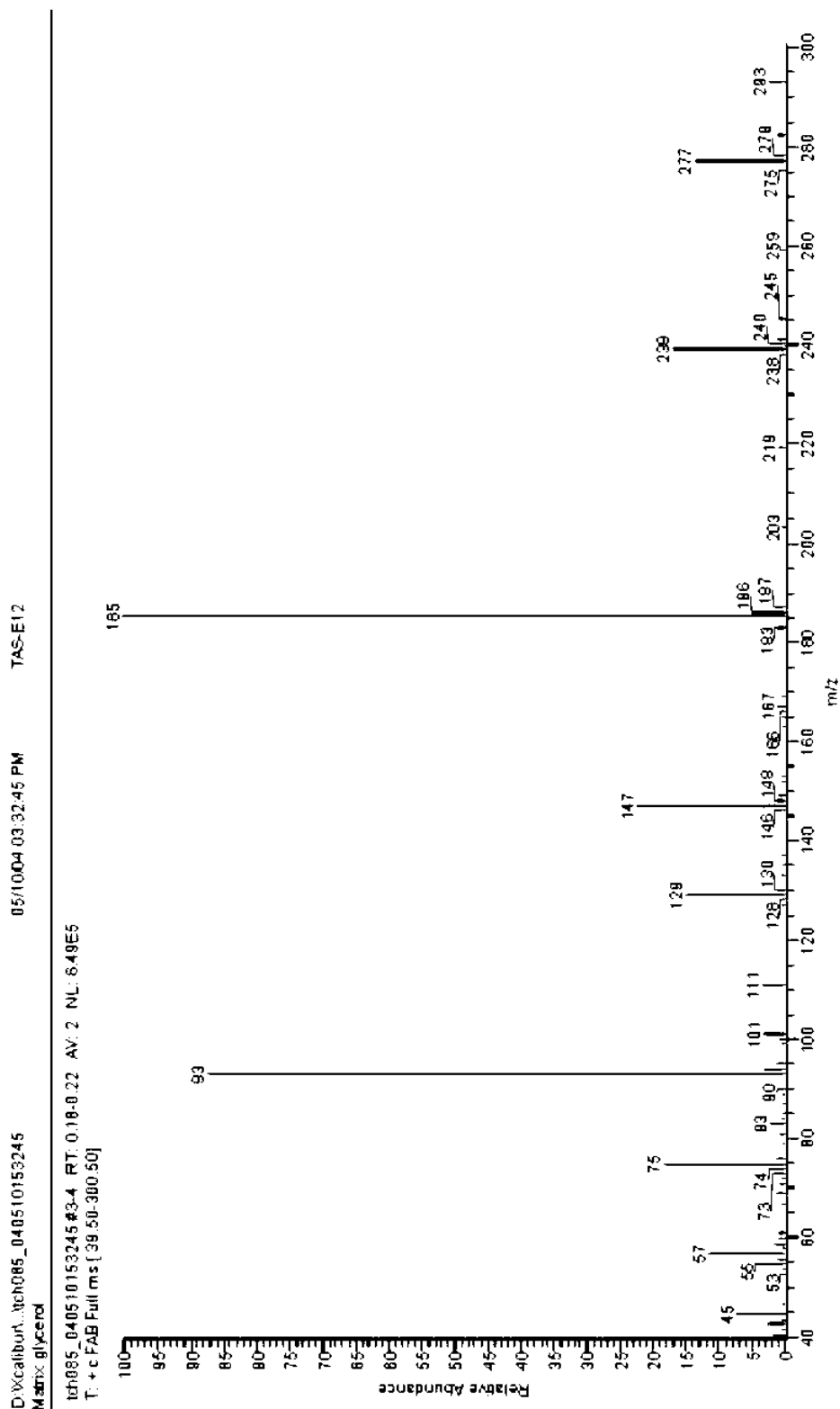
以下是 1,6-己二酸的紅外光譜圖及質譜圖，利用它們來：

- (i) 鑑定哪些官能基導致以下紅外吸收寬峰出現。
 - (a) 1695 cm^{-1}
 - (b) $2500 - 3300\text{ cm}^{-1}$ (寬峰)
- (ii) 從質譜圖鑑定分子離子峰。

譜圖 1: 1,6-己二酸的 IR 譜圖



譜圖 2: 1,6-己二酸的質譜圖



思考題

1. 催化劑在化學反應中有何作用？
 2. (a) 計算實驗所用以下試劑的摩爾數：
 - 環己烯
 - 過氧化氫水溶液（質量百分率=30%，密度 = 1.1100 g cm^{-3} ）
 - Aliquat 336
 - 二水合鎢(VI)酸鈉(b) 簡略解釋為何上述某些試劑只須加入極少量。
 3. 簡略解釋為何把反應混合物加熱時須劇烈攪拌。
 4. 如何從觀察確定反應的完成程度？
 5. 與 1,6-己二酸的傳統工業製法（用硝(VI)酸氧化環己醇／環己酮）比較，列出本實驗的優點。
-

參考書目

- 1 S. M. Reed and J. E. Hutchison, *J. Chem. Educ.*, 2000, **77**, 1627.
 - 2 K. Sato, M. Aoki and R. Noyori, *Science*, 1998, **281**, 1646.
 - 3 M. H. Thiemens and W. C. Trogler, *Science*, 1991, **251**, 932.
 - 4 M. Huke and D. W. Marks, *J. Chem. Educ.*, 2001, **78**, 66.
-