

有机化学实验操作失误引导创新 ——以正溴丁烷制备为例

蒋历辉*, 管梦颖, 阳华, 陈国辉, 胡云宾, 袁俊, 邹应萍, 罗一鸣

中南大学化学化工学院, 长沙 410083

摘要: 用正丁醇、溴化钠和硫酸反应制备正溴丁烷是基础有机化学实验教学经常选用的实验, 本文设计了以正丁醇、溴化钠和硫酸为原料, 使用尾气吸收回流加热装置, 先将其中任意两个加热至回流, 再瞬间加入第三个原料, 详细考察了不同原料加入顺序、不同回流反应时间对正溴丁烷的产率的影响。实验结果可为国内院校开设有机化学实验课程提供实践参考, 并启发学生从实验失误中也可以引导实验创新。

关键词: 正溴丁烷; 操作失误; 反应时间; 实验创新

中图分类号: G64; O6

Innovations Driven by Misoperation in Organic Chemistry Experiments: Preparation of *n*-Bromobutane

Lihui Jiang*, Mengying Guan, Hua Yang, Guohui Chen, Yunbin Hu, Jun Yuan, Yingping Zou, Yiming Luo

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China.

Abstract: The preparation of *n*-bromobutane by the reaction of *n*-butanol, sodium bromide, and sulfuric acid is a basic experiment in organic chemistry. In this paper, a tail-gas-absorption reflux device was designed using these three reactants as raw materials. Any two of them were heated to reflux, and then the third was added instantaneously. The effects of different raw-material addition sequences and reflux times on the yield of *n*-bromobutane were investigated. This experiment can act as a practical reference for domestic universities endeavoring to set up organic chemistry laboratory courses and can also encourage students to see experimental mistakes as opportunities for innovation.

Key Words: *n*-Bromobutane; Misoperation; Reaction time; Innovation

有机化学实验是高等院校化学化工、材料、医学等各类专业的一门必修基础课程, 其教学的目的和任务是使学生掌握有机化学实验的基本操作技能; 加深对有机化学基本概念和理论的理解; 培养学生正确的选择有机化合物的合成、分离与鉴定的方法, 培养学生独立操作、准确观察现象、合理处理数据、准确描绘仪器装置图、规范撰写实验报告、查阅化学手册以及初步的设计实验的能力^[1-4]。正溴丁烷(1-溴丁烷、溴代正丁烷或正丁基溴)作为重要的烷基化试剂和化工原料广泛应用于合成有机磷化合物丁基膦^[5]、相转移催化剂和表面活性剂四正丁基溴化铵^[6,7]; 也是合成有机反应中间体邻二烷氧基苯的主要原料^[8]。用正丁醇、溴化钠和硫酸反应制备正溴丁烷作为伯卤代烃合成的

收稿: 2021-12-17; 录用: 2022-03-18; 网络发表: 2022-04-01

*通讯作者, Email: jianglh@csu.edu.cn

基金资助: 中南大学教育教学改革研究资助项目(2020jy084); 国家自然科学基金(21506258); 湖南省自然科学基金(2021JJ30793)

代表性实验,是基础有机化学实验教学经常开设的实验。国内的很多本《有机化学实验》教材中都选用了这个实验^[9,10],国外很多有机化学实验教材也选用它作为卤代烃合成的范例。部分研究者对此实验优化进行了比较多的探索,但对正丁醇、溴化钠和硫酸这三个原料的加入顺序对反应的影响尚未有文献深入研究。

中南大学应用化学、制药工程、化学工程与工艺、冶金工程、矿物加工工程、材料科学与工程、新能源材料与器件等专业在“有机化学实验”课程中开设了正溴丁烷的合成实验,实验要求学生掌握由醇制备溴代烷的原理和实验方法,掌握回流、蒸馏、溶液洗涤、有机液体干燥及尾气回收装置的基本操作。该实验因为操作步骤多,正溴丁烷制备回流时间和蒸馏时间较长,洗涤流程多而导致时间紧凑。有的同学因为洗涤操作失误弃去了有机层,在二次重做的过程中,将正丁醇和硫酸加热至回流才发现忘记加溴化钠,此时教师建议学生稍冷却反应体系后,直接补加溴化钠继续反应。实验结果表明:需要回流35 min的反应,只需要5 min即可完成。在这一实验结果启发下,本文详细研究了正丁醇、溴化钠和硫酸这三种原料先后加入顺序对反应的影响。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

正丁醇(上海麦克林生化科技有限公司,分析纯),碳酸氢钠、浓硫酸(湖南大兴化学试剂有限公司,分析纯),氯化钙、溴化钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),氘代氯仿(百灵威科技有限公司,优级纯)。

1.2 实验仪器

电子天平(XS204型,瑞士Mettler Toledo公司),磁力加热搅拌器(Heidolph MR Hei-Tec型,德国Heidolph公司),核磁共振波谱仪(AVANCE III 400 MHz,德国Bruker公司),电热鼓风干燥箱(DGF30型,南京上元分析仪器有限公司)。

1.3 正溴丁烷的合成

硫酸溶液的配制:取纯净水100 mL于500 mL烧杯中,冰水浴冷却下,缓慢倒入100 mL浓硫酸,边加边搅拌,全部加完充分冷却至室温后,转入干净的带塞玻璃瓶中备用,三天内使用完毕。

将油浴锅升温至140 °C,启用fast-heat模式快速加热,待油浴锅稳定后。往100 mL三颈烧瓶中,加入正丁醇、硫酸、溴化钠中的任意两个反应原料,放入搅拌子,开启搅拌,搅拌速度为900 r·min⁻¹,迅速组装好回流-吸气反应装置(图1),用5%氢氧化钠溶液作吸收剂。准确计时,加热5 min,反应瓶内有液滴回流。此时,拔开三颈烧瓶侧口塞子,并迅速加入另一反应原料,如果有固体残余瓶壁上,必须用滴管快速吸取反应瓶中液体,冲洗进反应体系。采用秒表计时,反应时间设定为5、10、15、20和25 min。

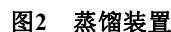
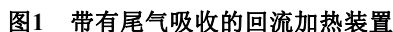
反应完毕,将三颈烧瓶撤离油浴锅,待其稍冷却后,将反应体系从三颈烧瓶转入单口烧瓶(必须趁热,不然NaHSO₄冷却结块妨碍液体转移)。组装蒸馏装置(图2),蒸出粗产物正溴丁烷,准确计时,10 min完成蒸馏。残留液也应趁热倒入酸液回收瓶中,防止NaHSO₄在烧瓶内冷却结块。

1.4 粗产物洗涤

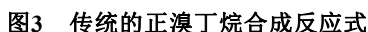
确保下口塞子关闭,将蒸馏所得馏分转入分液漏斗,先用等体积水洗涤,分去水层,小心地将有机层转入提前准备好的另一干燥的分液漏斗中,用等体积的浓硫酸洗涤,谨慎振摇,尽量分去下层的硫酸层,有机层依次用等体积的水、饱和碳酸氢钠溶液及水洗涤后,有机层再用无水氯化钙干燥(氯化钙应适量多加并间歇振荡,直到液体澄清,新加的氯化钙均匀悬浮体系为止)。

1.5 蒸馏得纯正溴丁烷

将上述干燥好的无色透明液体转入干燥的蒸馏烧瓶中,加入2-3粒沸石,组装干净且干燥的蒸馏实验装置,收集99-102 °C的馏分,称重产品。



2.1 正溴丁烷合成中涉及的各类化学反应



2.2 后加溴化钠对反应的影响

根据文献调研，正溴丁烷的制备一般都是加入三个原料并组装好回流吸收装置后，加热回流进行反应，回流时间一般为 35 min，再将粗产物进行蒸馏。但学生在产物后处理纯化过程中用浓硫酸洗去正丁醇、丁醚这一步，由于牢记卤代烷密度比水大，酸洗的时候也误认为有机相在下层而把产

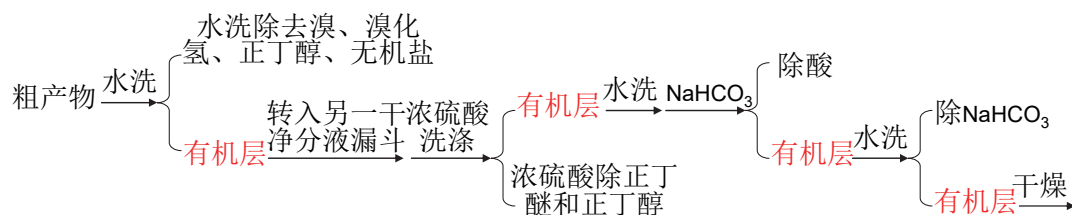


图5 正溴丁烷分离流程图

每次洗涤中有机层所在上下层已在图中展示

物倒掉导致实验失败。征得老师同意后，二次重做实验，但是因为这个实验是两位同学一组，一个同学称好溴化钠包好放在边上，另一同学匆忙之间忘记加入溴化钠，直到反应瓶内刚有微微液体回流才看到实验桌上的溴化钠。这时经过和老师商议，考虑到实验时间不允许重复做第三次，经过思考后，在和同学确认实验刚刚回流，老师建议学生停止加热，拔开冷凝管，直接倒入溴化钠，再迅速接好装置继续反应，按照正常完成实验。结果表明，根据实验教材和文献中需要回流 35 min 的反应，回流反应 5 min 后即可看到有机层，随即停止反应再蒸馏 10 min 蒸出粗产物，经过后处理纯化，所得正溴丁烷产率与其他同学组相类似，这真是令人惊喜的实验结果。

为了验证后加入溴化钠，不同回流时间对反应的影响，本文在实验内容1.3小节的基础上，首先加入反应原料6.2 mL (5.0 g, 0.068 mol)正丁醇和提前配好的20.0 mL硫酸溶液，加热5 min，当体系刚好回流时，迅速加入事先称好的8.3 g (0.08 mol)研细的溴化钠，严格控制反应回流时间为5、10、15、20和25 min进行实验。可以看到，当没加入溴化钠时，反应体系为均相无色透明溶液，当加入溴化钠，回流5 min后即可看到分层。不同反应回流时间体系拍照如图6所示。

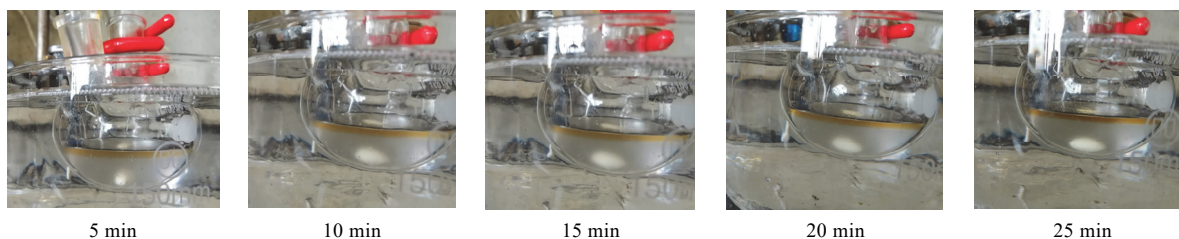


图6 不同反应回流时间有机层图

从图6可以看出，虽然回流时间不同，但有机层厚度没有明显变化。回流反应结束后，按照实验内容1.3、1.4和1.5小节完成实验，所得正溴丁烷产量列在表1。

表1 后加溴化钠，产量随反应时间的变化

反应时间/min	正溴丁烷产量/g	反应时间/min	正溴丁烷产量/g
5	4.269	20	4.220
10	4.255	25	4.234
15	4.230		

从表1可以看出后加溴化钠，正溴丁烷产量基本恒定，为确保是反应时间对产量的影响，本文控制先加入正丁醇和硫酸溶液加热5 min至刚好回流，然后蒸馏粗产物的时间也严格控制为10 min。表1的实验结果证明实验教材中需要回流35 min的反应，5 min确实即可顺利完成。本文推测反应机理如图7所示：

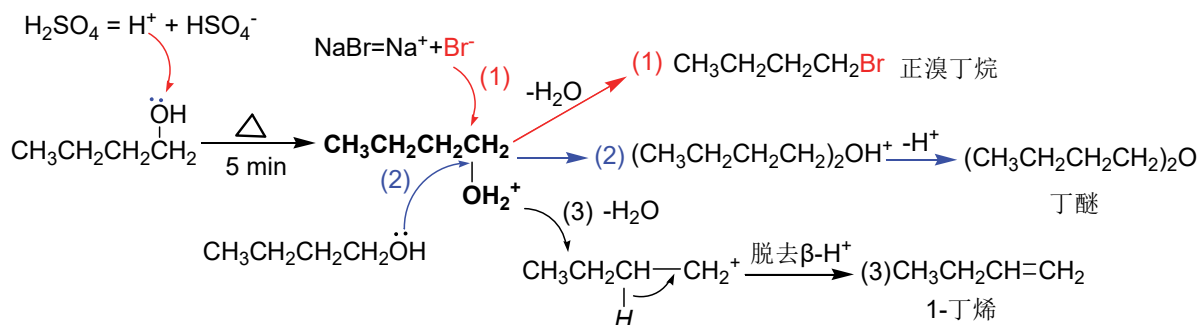


图7 后加溴化钠的反应机理

从上述机理分析可以看出, 在没有溴化钠存在的情况下, 硫酸加热回流促使正丁醇质子化形成𨭱盐, 将较难离去的基团OH⁻转变成较易离去的H₂O。溴化钠的加入时机很关键, 当𨭱盐形成以后, 此时加入溴化钠立即产生Br⁻并进攻带正电的碳原子促使H₂O的离去生成正溴丁烷, 如图7中的反应路线(1)。而如果溴化钠一直不加入反应体系, 那么正丁醇可能进攻带正电的碳原子生成丁醚, 如图7中的反应路线(2)。还有一种反应方式, H₂O离去生成碳正离子, 进而脱去β-H(图7中路线3斜体表示的氢), 生成1-丁烯, 如图7中的反应路线(3)。当生成1-丁基碳正离子后, 也可如图4先发生1,2-氢原迁移生成仲丁基碳正离子, 再脱去质子得到2-丁烯, 或被溴离子进攻得到2-溴丁烷。

2.3 后加正丁醇对反应的影响

经典的正溴丁烷制备理论认为正丁醇是与氢溴酸反应得到, 鉴于氢溴酸是种极易挥发的无机酸, 因此在制备时采用溴化钠与硫酸作用产生氢溴酸直接参与反应。基于这个思路, 本文设计硫酸先与溴化钠反应生成溴化氢后再加入正丁醇反应。具体操作为: 三颈烧瓶中先加入8.3 g溴化钠和20.0 mL硫酸溶液, 加热5 min至刚好回流, 然后迅速加入6.2 mL正丁醇, 反应不同的时间后再蒸馏10 min, 采用同样的反应条件做了反应时间分别为5、10、15、20和25 min的实验, 所得正溴丁烷产量列在表2。特别需要说明的是, 本文每次实验所用试剂用量保持一致, 所改变的是试剂添加到反应体系顺序不一样。

表2 后加正丁醇, 产量随反应时间的变化

反应时间/min	正溴丁烷产量/g	反应时间/min	正溴丁烷产量/g
5	2.571	20	3.854
10	3.321	25	4.239
15	3.712		

从表2可以看出, 后加正丁醇的正溴丁烷产量随反应时间的延长, 产量稳定增加, 当反应时间达25 min时, 产量与后加溴化钠接近。分析先加溴化钠与硫酸的反应机理, 如图8所示。溴化钠与硫酸

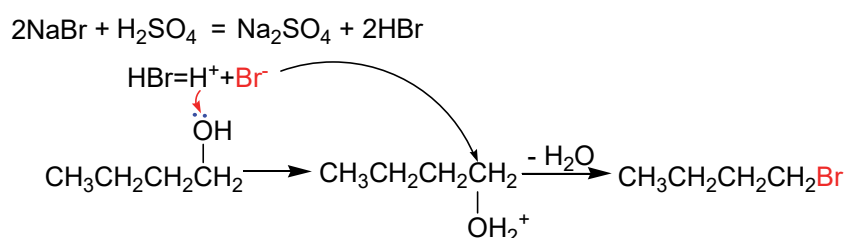


图8 后加正丁醇的反应机理

作用产生溴化氢非常快速,此时如果不迅速加入正丁醇,那么产生的氢溴酸高温下立即就被硫酸氧化生成溴,发生图4的反应。所以后加正丁醇对正溴丁烷的生成是越快加入越好,为了和整个研究体系保持一致,本文设置为溴化钠和硫酸溶液体系加热5 min至刚好回流立即加入正丁醇,随即体系中的质子进攻正丁醇上的孤对电子生成𓇑盐,然后按图7中的反应路线(1)进行,Br⁻进攻带正电的碳原子促使H₂O的离去生成正溴丁烷。但是这个反应决速步骤就是𓇑盐的生成,因此反应时间对正溴丁烷产量影响较大。实验结果与反应机理一致,随着时间延长,产物量增加,并最终和后加溴化钠接近。

2.4 后加硫酸对反应的影响

在“正溴丁烷的制备”本科实验教学中^[1],教材提供的实验内容为“加入8.3 g (0.08 mol)研细的溴化钠、6.2 mL (5 g, 0.068 mol)正丁醇和几粒沸石,安装好回流-吸气装置,用5%氢氧化钠溶液作吸收剂。将事先混合并冷却好的10 mL浓硫酸和10 mL水的混合液从三颈瓶的侧口加入到混合液中,振摇。”本文测试了后加溴化钠和后加正丁醇对正溴丁烷产量的影响,为了全面研究加料顺序与正溴丁烷产量的关系,按照实验教材内容设计了正丁醇与溴化钠加热5 min至刚好回流后加硫酸,反应不同时间后再蒸馏10 min的实验,采用同样的反应条件做了反应时间分别为5、10、15、20和25 min的实验,所得正溴丁烷产量列在表3。

表3 后加硫酸,产量随反应时间的变化

反应时间/min	正溴丁烷产量/g	反应时间/min	正溴丁烷产量/g
5	2.513	20	3.524
10	2.654	25	3.714
15	3.575		

从表3可以看出,后加硫酸的产率虽然随着反应时间的延长,正溴丁烷产量呈增加趋势,但是总体来说,这个方案产量是最低的,当反应时间为25 min时,实验所得正溴丁烷为3.714 g,对比上述两个方案,产量较少。这主要是因为溴化钠与正丁醇完全是两相,且溴化钠完全不溶于正丁醇,即使处在正丁醇回流的情况,也没有任何正溴丁烷的生成。而一旦硫酸加入后,正丁醇开始生成𓇑盐然后生成正溴丁烷,但与此同时,溴化钠与硫酸作用快速产生溴化氢,而且因为溴化氢的生成速度比正丁醇开始生成𓇑盐要快得多,可以明显观察到大量的溴化氢从冷凝管上端冒出,雾状气体很明显,而在后加溴化钠和后加正丁醇的两个方案中,没有观察到溴化氢逸出。

2.5 正溴丁烷¹H NMR表征

鉴于核磁¹H NMR表征已经在国内很多院校得以普及,也为了检测正溴丁烷纯度,采用核磁共振仪(400 M)对产物进行了¹H NMR表征。正溴丁烷谱图数据解析如下:¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.42 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.84 (dd, *J* = 14.5, 7.4 Hz, 2H), 1.53–1.41 (m, 2H), 0.94 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H)。因为溴原子的吸电子效应,在δ 3.42处是与溴原子直接相连的亚甲基质子信号峰,在δ 0.94处的三重峰是甲基的信号峰。图9为正溴丁烷的¹H NMR谱图及放大图。

3 结语

有机化学实验中正溴丁烷的制备是一个具有代表性的卤代烃合成实验,实验室主要以硫酸与溴化钠反应生成溴化氢,再由溴化氢与正丁醇反应制得正溴丁烷。而中南大学材料专业学生无意之中忘记加入溴化钠,稍冷却后直接补加称好的溴化钠,结果表明回流反应时间可以从35 min缩短至5 min即可完成。实验结果不但为正溴丁烷的制备这个步骤多、耗时长的实验节省了时间,也从另一方面表明应该为学生提供更多的成长空间,允许他们试错,化学是实验科学,在实验中遵守安全前提下,尝试新的实验内容应该得到鼓励。

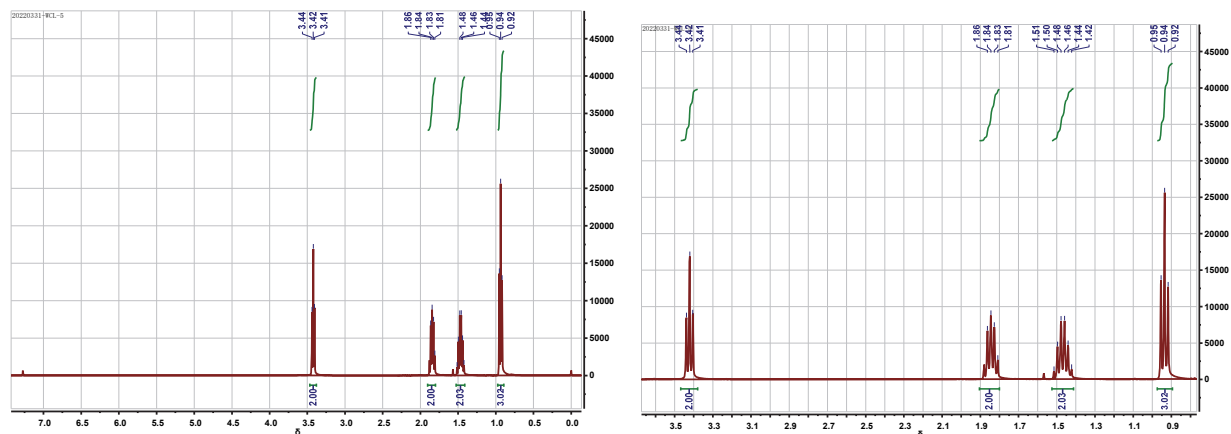


图9 正溴丁烷¹H NMR谱图(右图为局部放大图)

参 考 文 献

- [1] 罗一鸣, 唐瑞仁. 高等院校规划教材 有机化学实验. 长沙: 中南大学出版社, 2012.
- [2] 张永红, 王斌, 金伟伟, 夏昱, 刘晨江. 大学化学, **2020**, 35 (12), 180.
- [3] 蒋历辉, 陈国辉, 王微宏, 邹应萍, 罗一鸣. 大学化学, **2020**, 35 (1), 98.
- [4] 蒋历辉, 陈国辉, 王微宏, 邹应萍. 教育现代化, **2019**, 6 (33), 230.
- [5] 蒋历辉, 陈国辉, 彭建红, 邹应萍. 教育信息化论坛, **2018**, 2 (11), 28.
- [6] 刘占祥, 吴百乐, 秦敏锐, 邵东贝, 蔡黄菊, 赵华绒. 大学化学, **2020**, 35 (7), 27.
- [7] 高占先, 蒋山, 张爱丽, 周科衍. 大学化学, **1995**, 10 (1), 44.
- [8] 张永红, 王斌, 金伟伟, 夏昱, 刘晨江. 大学化学, **2020**, 35 (12), 180.
- [9] 王丽波, 徐雅琴, 邢志勇, 张鑫. 实验室科学, **2015**, 18 (5), 43.
- [10] 刘绚艳, 余媛媛, 施丽丽. 实验室科学, **2015**, 18 (2), 40.