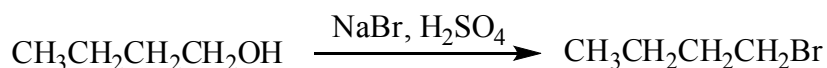


Η S_N2 αντίδραση: 1-Βρωμοβουτάνιο



b.p. 118 °C

d 0.810

M.W. 74.12

n_D^{20} 1.399

b.p. 101.6 °C

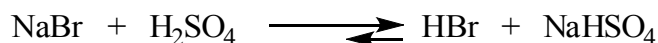
d 1.275

M.W. 137.03

n_D^{20} 1.439

Σε αυτό το πείραμα, η 1-βουτανόλη μετατρέπεται σε 1-βρωμοβουτάνιο διαμέσου μιας S_N2 πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Ένα πρωτοταγές αλκυλοβρωμίδιο μπορεί να παρασκευαστεί με θέρμανση της αντίστοιχης αλκοόλης είτε (1) με σταθερού σημείου ζέσης υδροβρώμιο (47% HBr); είτε (2) με ένα υδατικό διάλυμα βρωμιούχου νατρίου και περίσσεια θειικού οξέος, το οποίο είναι ένα μίγμα ισορροπίας που περιέχει υδροβρώμιο; και (3) είτε με διάλυμα υδροβρωμίου που παρασκευάζεται από τη διαβίβαση διοξειδίου του θείου σε αιώρημα βρωμίου σε νερό. Τα αντιδραστήρια (2) και (3) περιέχουν θειικό οξύ σε υψηλή συγκέντρωση ικανή να αφυδατώσει δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες προς ανεπιθύμητα παραπροϊόντα (αλκένια και αιθέρες), συνεπώς η HBr μέθοδος προτιμάται για την παρασκευή δευτεροταγών και τριτοταγών βρωμιδίων. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες δεν υφίστανται εύκολα αφυδάτωση και μπορούν να μετατραπούν ικανοποιητικά στα αντίστοιχα βρωμίδια με τις οικονομικές μεθόδους (2) και (3), εκτός αν έχουν μεγάλο μοριακό βάρος με αποτέλεσμα την έλλειψη διαλυτότητας στο υδατικό μίγμα. Η NaBr-H₂SO₄ μέθοδος προτιμάται έναντι της Br₂-SO₂ μεθόδου λόγω της δυσάρεστης οσμής του διοξειδίου του θείου.

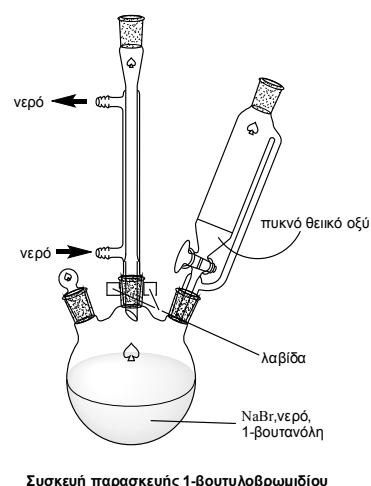
Θεωρητικά, για κάθε ένα ισοδύναμο 1-βουτανόλης που καταναλώνεται, χρησιμοποιείται ένα ισοδύναμο βρωμιούχου νατρίου και θειικού οξέος, στην πράξη χρησιμοποιείται μια μικρή περίσσεια (1.2 ισοδύναμα) βρωμιούχου νατρίου και διπλάσια ποσότητα της θεωρητικής του οξέος. Η περίσσεια του οξέος είναι απαραίτητη για την μετατόπιση της ισορροπίας που ευνοεί μια μεγάλη συγκέντρωση υδροβρωμίου. Τα πιθανά παραπροϊόντα της αντίδρασης



είναι το 1-βουτένιο, ο διβουτυλαιθέρας, και η αρχική αλκοόλη. Το αλκένιο διαχωρίζεται εύκολα με απόσταξη, αλλά οι άλλες ενώσεις βρίσκονται στην ίδια περιοχή σημείου ζέσης με το προϊόν. Αλλά, και τα τρία πιθανά παραπροϊόντα απομακρύνονται εύκολα από το μίγμα της αντίδρασης με εκχύλιση με πυκνό θειικό οξύ.

Σύνθεση του 1-βρωμοβουτανίου

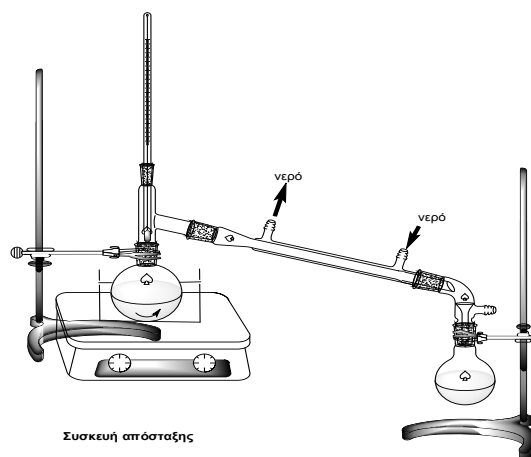
Σε μια τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα και σταγονομετρικό χωνί τοποθετούνται 13.3 g (0.129 mol) βρωμιούχου νατρίου, 15 mL νερού, και 10 mL (0.108 mol) 1-βουτανόλης. Διαμέσου του σταγονομετρικού χωνιού προστίθενται, αργά με συνεχή ανάδευση, 11.5 mL (0.200 mol) πυκνού θειικού οξέος. Αφού προστεθεί όλο το θειικό οξύ προσαρμόζεται ελαιόλουτρο, και το μίγμα της αντίδρασης βράζεται ήπια για 45 min. Η άνω φάση που σύντομα διαχωρίζεται περιλαμβάνει το 1-βουτυλοβρωμίδιο, αφού η υδατική φάση των ανόργανων αλάτων έχει μεγαλύτερη πυκνότητα. Μετά το τέλος του βρασμού, η συσκευή μετατρέπεται σε συσκευή απόσταξης, και το μίγμα της αντίδρασης αποστάζεται μέχρις ότου δεν παρατηρούνται ελαιώδεις σταγόνες στο απόσταγμα. Η θερμοκρασία της απόσταξης φθάνει τους 115 °C λόγω της αζεοτροπικής απόσταξης του 1-βουτυλοβρωμιδίου με νερό που περιέχει αυξημένες ποσότητες θειικού οξέος.



Το απόσταγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε διαχωριστικό χωνί, 10 mL νερού προστίθενται, και η οργανική στοιβάδα του 1-βρωμοβουτανίου (κάτω φάση) διαχωρίζεται ενώ η υδατική στοιβάδα (πάνω φάση) απορρίπτεται. Η οργανική στοιβάδα πλένεται διαδοχικά με 10 mL πυκνού H_2SO_4 , 20 mL νερού, 20 mL 5% υδατικού διαλύματος Na_2CO_3 , και 20 mL νερού. Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στη χρήση του πυκνού θειικού οξέος. Θα πρέπει να προσέξετε ότι το διαχωριστικό χωνί δεν πρέπει να παρουσιάζει διαρροές από τη στρόφιγγα και το πάμα. Η πυκνότητα του θειικού οξέος (d 1.84) είναι μεγαλύτερη του 1-βρωμοβουτανίου (d 1.275), συνεπώς εύκολα αναγνωρίζεται η οργανική στοιβάδα; ένας εμπειρικός τρόπος αναγνώρισης της οργανικής στοιβάδας είναι η ρίψη μερικών σταγόνων της κάτω φάσης σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει νερό, αν το υλικό είναι διαλυτό (H_2SO_4) ή δυσδιάλυτο (1-βρωμοβουτάνιο).

Η θολή οργανική στοιβάδα ξηραίνεται με προσθήκη 1 g άνυδρου $CaCl_2$, το ξηραντικό διηθείται και το 1-βρωμοβουτάνιο αποστάζεται, και συλλέγεται το υλικό που αποστάζει στην περιοχή 99-103 °C.

Υπολογίζετε την απόδοση της αντίδρασης, πραγματοποιείται το



Beilstein τέστ ανίχνευσης αλογόνου, μετράται το δείκτη διάθλασης, και στη συνέχεια λαμβάνετε φάσματα IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT.

Καθαρισμός:

Προσεκτικά αραιώνετε όλα τα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιήσατε με άφθονο νερό (το έκπλυμα θειικού οξέος, το 5% υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου), τα ενώνετε, και τα εξουδετερώνετε με διάλυμα ανθρακικού νατρίου πριν τα απορρίψετε. Το υπόλειμμα της απόσταξης απορρίπτεται στο δοχείο συλλογής αλογονωμένων.

Ερωτήσεις:

1. Ποια πειραματική μέθοδο θα προτείνατε για την παρασκευή α) του 1-βρωμοοκτανίου β) του *tert*-βουτυλοβρωμιδίου
2. Ποιες ακαθαρσίες (παραπροϊόντα) μπορεί να περιέχει το μίγμα της αντίδρασης μετά το τέλος του 45-min βρασμού.
3. Πως αντιδρούν οι ακαθαρσίες (παραπροϊόντα) με το πυκνό θειικό οξύ.
4. Γιατί δεν μπορούμε να πραγματοποιήσουμε το 45-min βρασμό σε κωνική φιάλη αντί της τρίλαιμης φιάλης.
5. Γιατί είναι απαραίτητο να ξηράνουμε το 1-βρωμοβουτάνιο πριν την απόσταξη.