

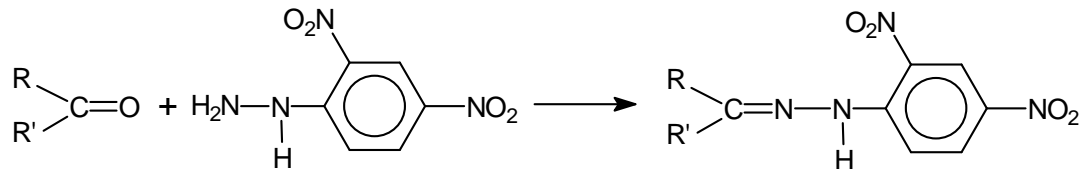
醛、酮的化學反應及檢驗

一、實驗目的：

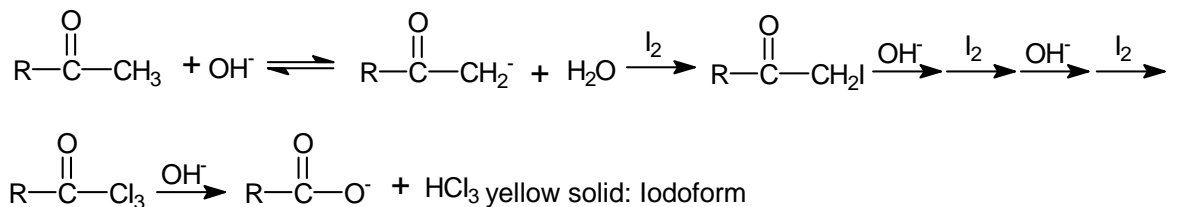
了解醛、酮的化學反應。其羰基行親核性加成反應，而產生各種不同之中間體，並進一步進行其他有機化合物之合成。並利用羰基與 2,4-二硝基肼的反應、銀鏡反應、碘仿反應及席夫試驗等方法來鑑定具有醛或酮官能基的化合物。

二、實驗方程式：

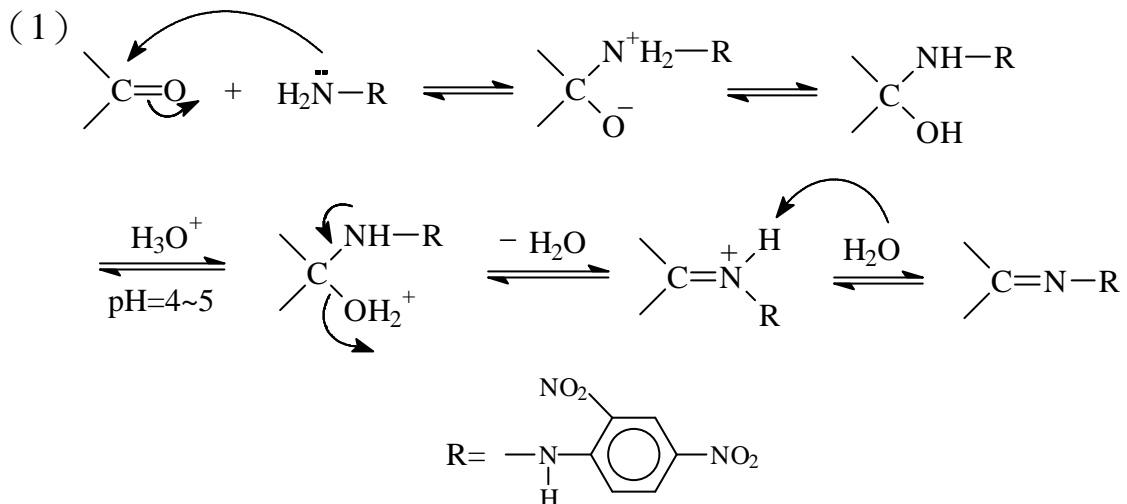
1、羰基與 2,4-二硝基肼 (2,4-DNP) 的反應



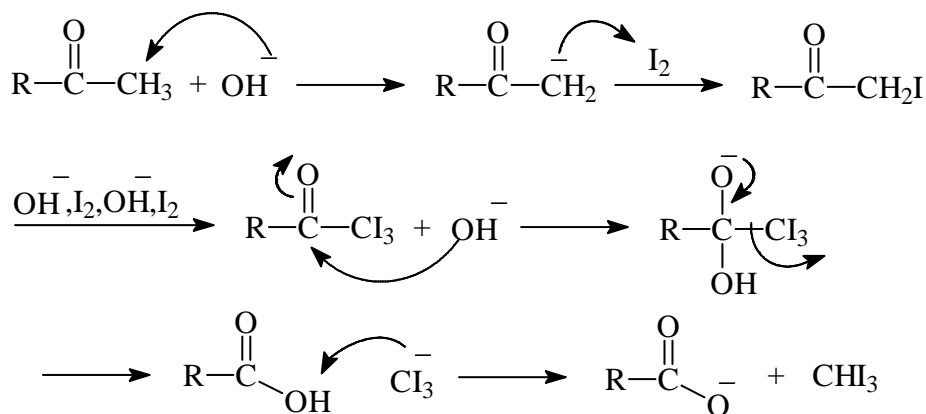
2、碘仿反應



反應機構：



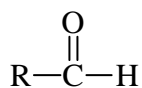
(2)



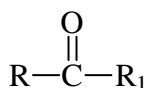
CHI_3 (碘仿, 黃色固體)

三、實驗原理：

1、醛的通式



酮的通式



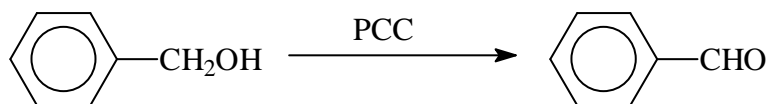
①具有極性的羰基

②醛較酮易進行碳氧雙鍵的親核性加成反應 (立體障礙及電子因素)

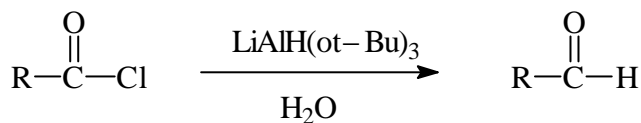
③沸點較相似分子量的碳氫化合物高 (可與水產生氫鍵), 但較相似分子量的醇低 (不能形成分子間氫鍵)。

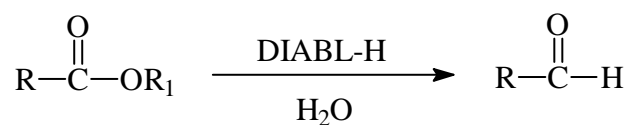
2、醛的製備：

①1°醇的氧化 (PCC: $\text{CrO}_3 \cdot \text{Pyr} \cdot \text{HCl}$; 將**醇類**氧化成**醛類**最常用的試劑)



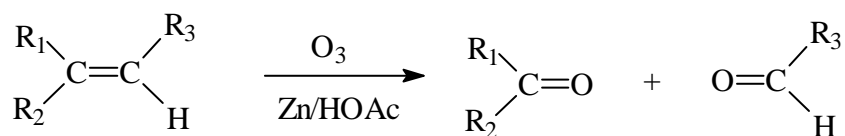
②羧酸衍生物的還原





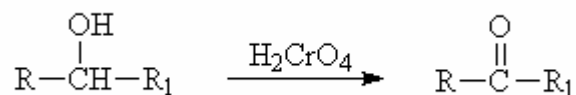
**若羧酸衍生物加入 LiAlH_4 ，會直接還原成 1° 醇而不會在醛停下來。

③ 臭氧解：烯類經過臭氧作用後產生醛類或酮類化合物。

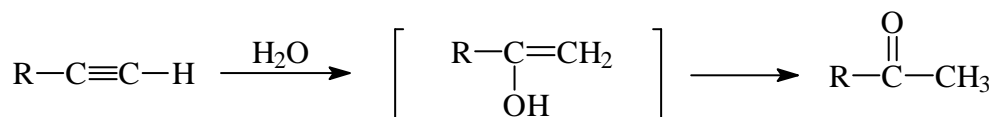


3、酮的製備：

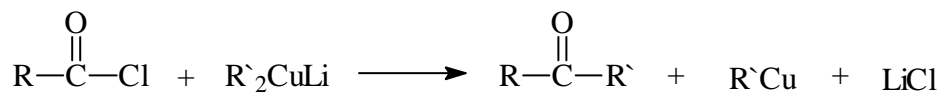
① 2° 醇的氧化



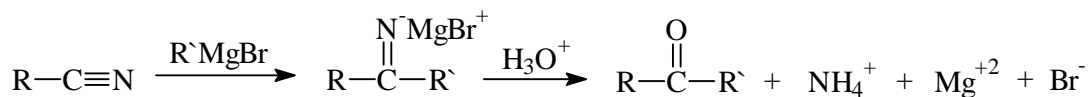
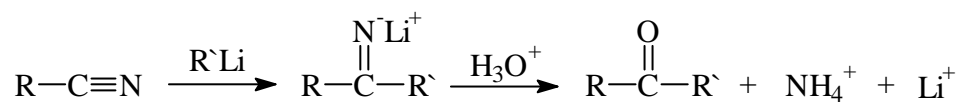
② 炔類的水合反應



③ 醯氯類與二烷基銅的鋰化物反應

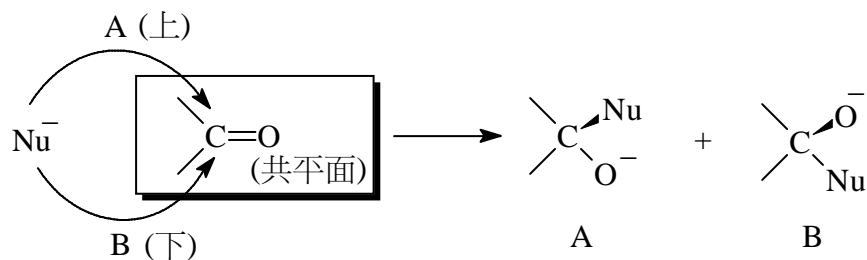


④ 腈類與有機鋰或葛林納試劑反應

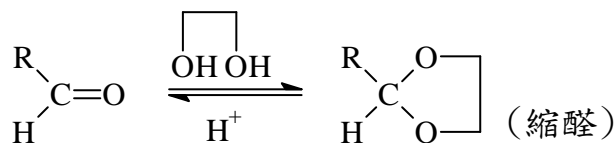
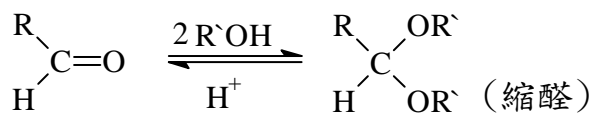
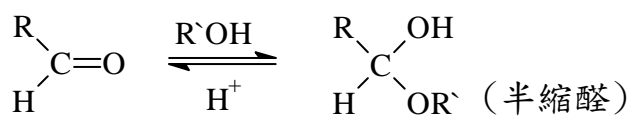
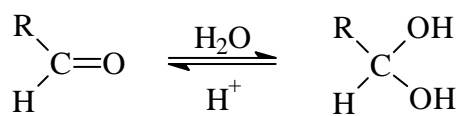


4、醛與酮的反應（親核性加成反應）：

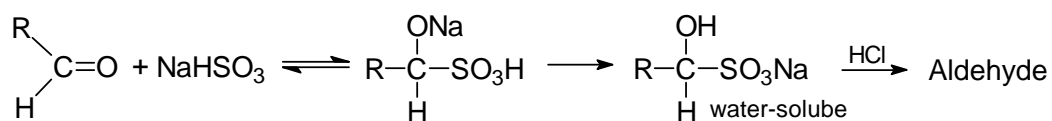
(1)



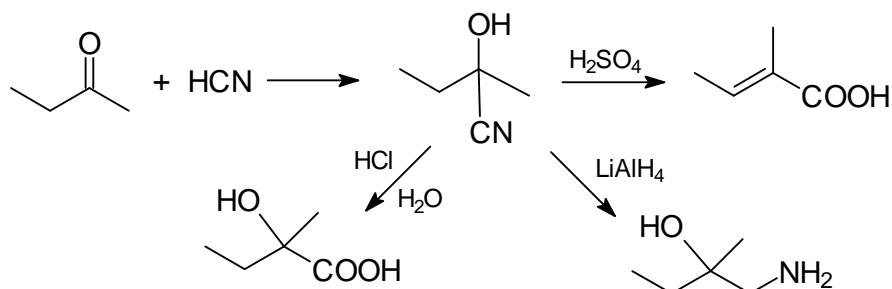
①水及醇的加成反應



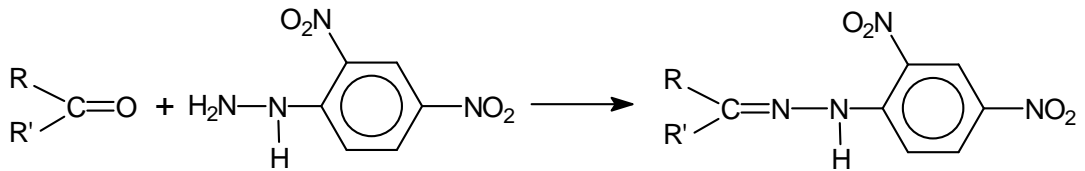
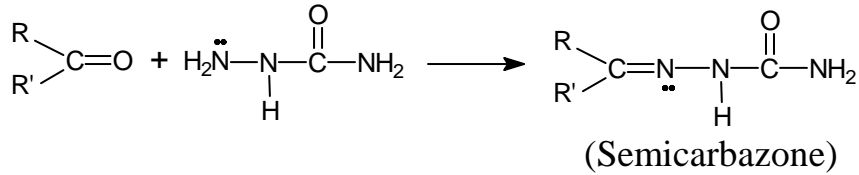
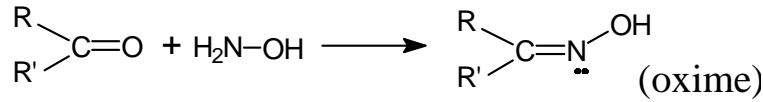
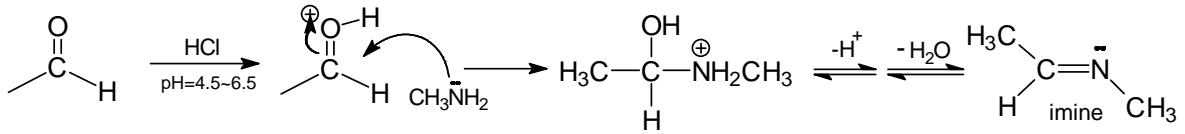
②亞硫酸氫鈉的加成反應：工業上純化醛類的方法，同時以可用來區分醛類及甲基酮類。



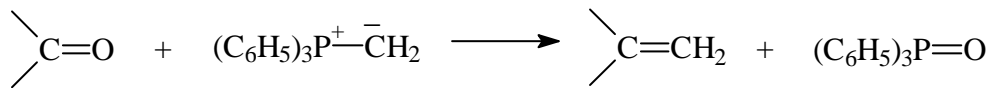
③氰化氫加成反應：因為CN⁻的毒性所以進行此實驗需十分小心，但氰醇是非常有用的有機合成中間體。



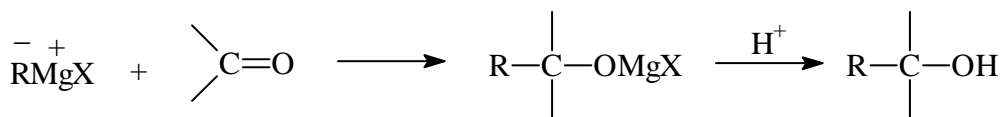
④ 氮衍生物的加成反應：



⑤ wittig reaction：由醛酮類變成烯類的方法

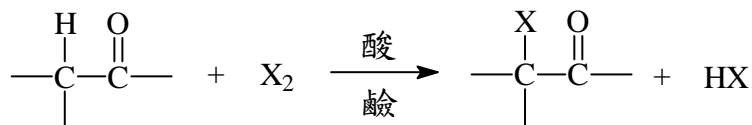


⑥ 有機金屬的加成反應：增加碳數常用的方法



(2) α -氫的酸鹼反應：

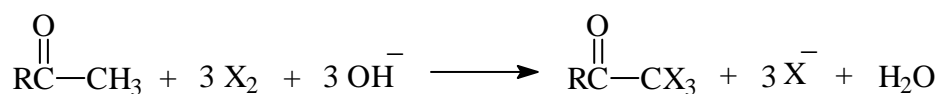
① 鹵化反應（酸催化、鹼促進的鹵化反應）



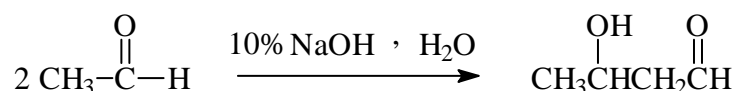
② 鹵仿反應：

當甲基酮在鹼性溶液中與鹵素作用時，會在具有 α -氫的碳上進行多重鹵化取代反應，而在分子內產生三鹵甲基酮。再經過鹼的攻擊後，

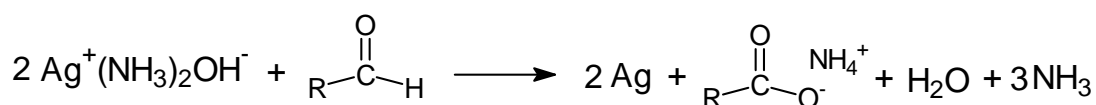
造成羰基和三鹵甲基間的碳—碳鍵斷裂，最後生成一個羧酸陰離子及鹵仿。



③ 醛醇反應：



5、托倫試驗（銀鏡反應）：



四、實驗步驟：

1、2,4-DNP 的檢驗（簡驗化合物是否為醛或酮）：

2,4-DNP 試劑：

3 克 2,4-DNP + 15 毫升濃硫酸 + 20 毫升蒸餾水(冰浴) + 70 毫升 95% 乙醇 → 攪拌溶解 → 過濾

步驟：

取一隻乾淨的試管（務必洗淨烘乾，以免影響檢測結果）

↓

加入 2 滴欲鑑定的試樣 + 1 毫升甲醇 + 0.5 毫升 2,4-DNP 試劑

↓

劇烈搖晃

↓

出現沉澱物即表示化合物為醛或酮

↓

若無立即出現沉澱，則靜置 15 分鐘

注意事項：

①烯醇類易氧化成醛酮類而呈“陽性反應”

②沉澱物若是：

黃色→則表示醛酮上的羰基並未與其他官能基產生共軛

橘紅色→則表示醛酮上的羰基與其他官能基（如雙鍵或苯環）產生共軛。

2、托倫試驗（銀鏡反應）：鑑定醛類化合物

試劑：（為保持活性，使用前才配製）

2 毫升 5% 硝酸銀溶液 + 1 毫升 10% 氫氧化鈉溶液 + ~3.5 毫升 2.8% 氨水

↓

攪拌直到氧化銀完全溶解

↓

再加水稀釋至 10 毫升 → $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$

步驟：

先以 10% 氫氧化鈉溶液沖洗試管

↓

加入 1 毫升 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$

↓

加入 1 滴的試樣

↓

若無銀沉澱產生，隔水加熱，再確定是否有銀的產生

有銀沉澱 → 醛

3、碘仿反應：(檢驗甲基酮官能基)

碘仿試劑：

2 克碘化鉀 + 1 克碘 + 8 毫升蒸餾水 → ~9 毫升三碘化鉀棕色溶液，攪拌盡可能完全溶解。

步驟：

取一隻乾淨的試管（務必洗淨烘乾，以免影響檢測結果）

↓

加入 2 滴（約 0.05 克）試樣 + 1 毫升 1,4 二氧六環 + 1 毫升 10% 氫氧化鈉溶液

↓

加入碘仿試劑，搖晃試管，直到試管褐色不再消退

↓

隔水加熱（約 60°C）

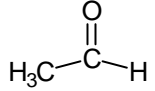
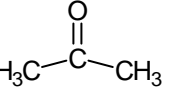
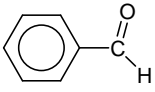
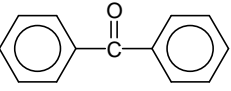
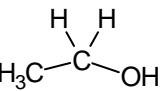
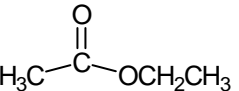
↓

若溶液褪色，則再加入碘仿試劑（直到加熱時顏色持續 2 分鐘）

↓

若有黃綠色沉澱，此化合物具有甲基酮官能基；

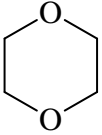
若無黃綠色沉澱，再加熱 15 分鐘，若仍無黃綠色沉澱則表示此化合物具有無甲基酮官能基。

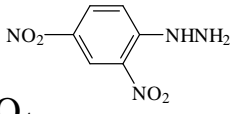
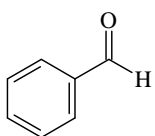
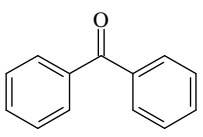
Samples	Structures	2,4-DNP	Iodoform test	Silver mirror
Ethanal		+	+	+
Acetone		+	+	-
Benzaldehyde		+	-	+
Benzophenone		+	-	-
Ethanol		-	+	-
Ethyl acetate		-	+	-
Unknown 1				
Unknown 2				
Unknown 3				

五、儀器裝置：

加熱攪拌器、三角錐形瓶、試管及燒杯等。

六、藥品性質：

<p>Iodine 碘 I₂</p>	<p>自然界中只有一種穩定的同位素。紫色晶體，有金屬光澤。性脆，易昇華，蒸氣成紫色。有毒！強烈刺激眼睛及皮膚，需密封保存。比重 4.93，熔點 113.5°C。在鹵素元素中化學活性最弱，但仍可與大部分元素直接化合，微溶於水，因水解產生不穩定的次碘酸使棕黃色水溶液呈酸性。有鹼金屬碘化物存在時，溶解度增加。易溶於乙醇、二硫化碳、氯仿、四氯化碳等有機溶劑。其酒精溶液稱為「碘酒」，用作消毒劑。遇澱粉變藍色，可用作定性鑑定和定量測定。用於醫藥、染料等工業，也用來抑制碘的化合物、感光材料，還用作催化劑、化學試劑等。</p>
<p>Potassium iodide 碘化鉀 KI</p>	<p>性質：白色晶體、粒狀或粉末、強苦鹼味、溶於水，乙醇，丙酮以及甘油。比重 3.123、熔點 686 度、沸點 1330 度、低毒性。用途：分析試劑、食品添加劑、光譜學、營養補充品</p>
<p>1,4-Dioxane 1,4 二氧六環 C₄H₈O₂</p> 	<p>無色液體，可燃，微香。密度 1.036，熔點 11°C，沸點 101.1°C，與水及常用有機溶劑混溶。化學性質穩定不與酸、鹼反應。性質與乙醚相似，故能用於一些要求反應溫度較高的格氏反應中來代替沸點的乙醚。用作醋酸纖維素、樹脂、植物油、礦物油等油溶性染料等的溶劑。</p>
<p>2,4-DNP (2,4-Dinitro-phenylhydrazine)</p>	<p>紅色結晶性粉末。易燃易爆，熔點約 200°C，微溶於水、乙醇、酸性較強的無機酸、乙醚</p>

<p>2,4-二硝基苯肼</p>  <p>$C_6H_6N_4O_4$</p>	<p>等溶劑。可用作定性鑑定醛或酮類，還可用作炸藥。</p>
<p>Ethanol 乙醇 CH_3CH_2OH</p>	<p>俗稱酒精，無色易燃液體。具有特殊香氣及辣味，密度 0.789，沸點 $78.3^{\circ}C$，蒸氣能與空氣形成爆炸性混合物。純淨的乙醇會從空氣中迅速吸收水分，與水以任何比例互溶。最重要的用途為工業上的溶劑，亦是製備化工原料、染料、藥物、洗滌劑及合成橡膠的原料。化學性質活潑，能發生氧化、脫水及酯化等反應</p>
<p>Acetone 丙酮 CH_3COCH_3</p>	<p>無色微香液體，易著火，比重 0.788，沸點 $56.5^{\circ}C$。與水、乙醇、乙醚、氯仿、DMF、油類互溶。蒸氣能與空氣形成爆炸性混合物，化學性質活潑，廣泛用作工業溶劑。</p>
<p>Benzaldehyde 苯甲醛 C_6H_5CHO</p> 	<p>無色油狀液體，有杏仁香味，密度 1.046，沸點 $179^{\circ}C$。稍溶於水，能與乙醇、乙醚或氯仿混溶。在空氣中逐漸變成苯甲酸，經還原可生成苯甲醇。用作染料、香料及藥物等工業，亦用作檢驗生物的試劑。</p>
<p>Benzophenone 二苯酮 $C_{13}H_{10}O$</p> 	<p>分子量 169.23，無色或淡灰色結晶，有花香味，但有毒，比重 1.16，遇光變色，極易溶於乙醇、苯、乙醚、冰醋酸、二硫化碳、異丙醇，不溶於水，呈弱鹼性，可與強酸成鹽。</p>
<p>Ethyl Acetate 乙酸乙酯</p>	<p>由乙酸與乙醇在酸性條件下行酯化反應而得。沸點 $77.15^{\circ}C$，比重 0.90。易與乙醇、醚</p>



等有機溶劑混合。具有水果香味的無色、中性液體。易燃。可作為人工果實香精。

七、注意事項：

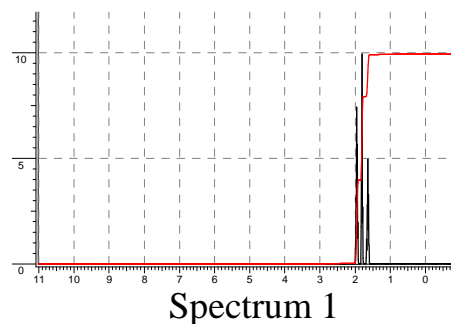
- 1、試管需清洗乾淨，避免藥品殘留；如用丙酮清洗，需以大量清水沖洗。
- 2、試管預先貼上標籤，避免混淆。

八、作業：

1、實驗中，unknown 1 的分子式為 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ，

H^1 -NMR 光譜如 Spectrum1，

試問其結構式為何？

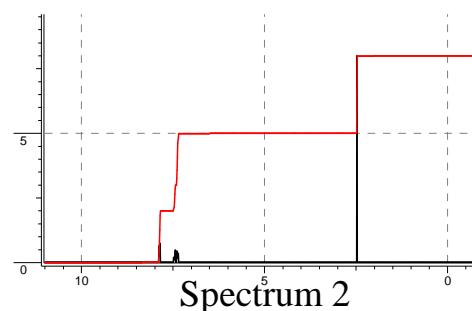


2、實驗中，unknown 2 的分子式為 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ，試問其結構式為何？

3、實驗中，unknown 3 的分子式為 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ ，

H^1 -NMR 光譜如 Spectrum2，

試問其結構式為何？



醛、酮的化學反應及檢驗 實驗報告

學系： 姓名： 學號： 組別： 日期：

數據及結果：

1、

藥品	結構式	2,4-DNP	Iodoform test
乙醛			
丙酮			
苯甲醛			
二苯酮			
乙醇			
乙酸乙酯			
未知物 1			
未知物 2			
未知物 3			

2、

2,4-DNP 試劑	2,4-DNP	濃硫酸	蒸餾水	95% 乙醇
	克	毫升	毫升	毫升
碘仿試劑	碘化鉀		碘	蒸餾水
	克		克	毫升