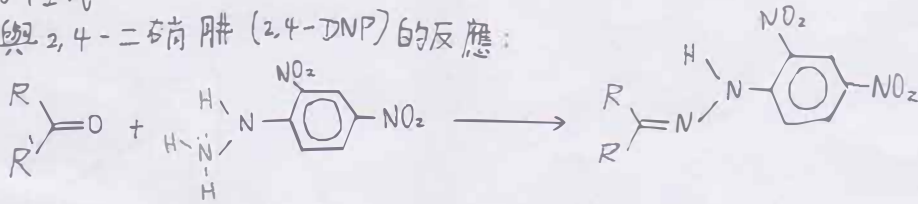


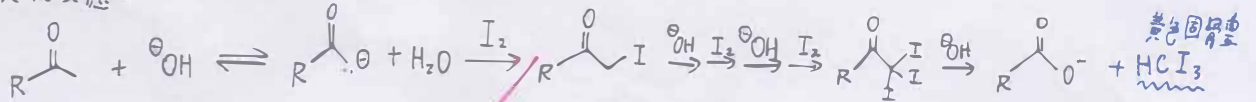
# 一、實驗名稱：醛、酮的化學反應及檢驗

## 二、實驗方程式：

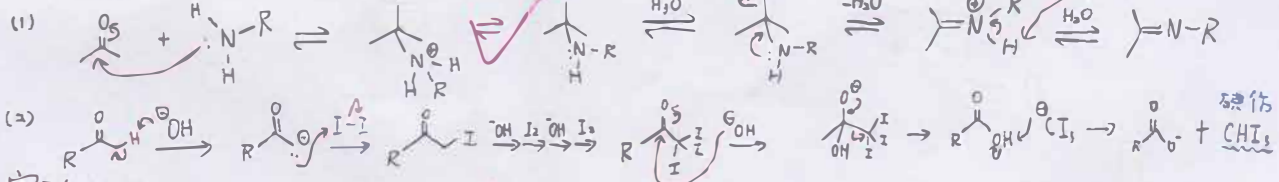
1. 羰基與 2,4-二硝基肼 (2,4-DNP) 的反應：



2. 石叻仿反應：



反應機構：



## 三、實驗原理：

1. 醛和酮的特性：(1) 具有極性的羰基 (2) 醛比酮易進行親核性加成反應 (立體障礙和電子因素) (3) 沸點相比相似分子量的碳氫化合物高 (因會和水產生氫鍵)，但相比於相似分子量的醇低 (因無法形成分子間氫鍵)。

2. 醛的製備：(1) 一級醇的氧化 ( $R-CH_2OH \xrightarrow{[O]} R-CHO$ ) (2) 羧酸衍生物的還原 ( $R-COCl \rightarrow R-CHO$ ) (3) 臭氧分解 ( $R_1R_2C=CR_3 \xrightarrow{O_3, Zn} R_1R_2C=O + R_3CHO$ )。

3. 酮的製備：(1) 二級醇的氧化 ( $R_1R_2CHOH \xrightarrow{[O]} R_1R_2C=O$ ) (2) 炔類的水合反應 ( $R-C\equiv C-H \xrightarrow{H_2O} R-C(=O)-CH_2-R$ ) (3) 酰氯類與二烷基銅的鋰化物反應 ( $R-COCl + R'_2CuLi \rightarrow R-CO-R' + R'_2CuLiCl$ ) (4) 腈類與有機鋰或葛林納試劑反應 ( $R-C\equiv N \xrightarrow{R'MgBr} R-CO-R'$ )。

4. 醛與酮的反應 (親核性加成反應) ( $Nu^- + C=O \rightarrow Nu-C-O^-$ ) (1) 水及醇 (作為  $Nu^-$ ) 的加成反應 (2)  $NaHSO_3$  (作  $Nu^-$ ) 的加成反應 (3)  $HCN$  的加成反應 (4) 氰化物的加成反應 (5) Wittig reaction (由  $C_6H_5P^+CH_2$  加成，最終產生烯類) (6) 有機金屬的加成反應 (ex.  $R^+MgX$ , 可增加碳數)

>  $\alpha$ -H 的鹵仿反應：(1) 鹵化反應 ( $R-CH_2-CHO \xrightarrow{X_2, AcOH} R-CX_2-CHO + HX$ ) (2) 鹵仿反應 ( $R-CH_2-CHO + 3X_2 + 3OH^- \rightarrow R-CO^- + 3KX + H_2O$ ) (1) 醇醇反應 ( $R_1CH_2OR_2 \xrightarrow{H_2O, NaOH} R_1CH_2OH + R_2OH$ ) > 托倫試劑 (銀鏡反應) ( $2Ag^+ + (NH_3)_2OH^- + R-CHO \rightarrow 2Ag + R-COO^- + H_2O + 3NH_3$ )，可鑑定區分醛和酮。

## 四、注意事項：

- 試管需清洗乾淨，避免藥品殘留；如用兩面清洗，之後需以大量清水沖洗。
- 試管預先貼上標籤，避免混淆。

## 五. 實驗步驟:

### 1. 2,4-DNP 檢馬疫: (醛酮同檢測) ✓

① 調配 2,4-DNP 試劑, 混合 3g 2,4-DNP、15 ml conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、20 ml 蒸餾水(於冰浴下)、70 ml 乙醇(95% 濃度), 攪拌均勻後過濾。

· 由於需要用於檢馬疫的量很少, 已事先調配好, 各組共同, 避免配製過多浪費。

· 內含 15 ml conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 故該試劑 pH 極低, 需注意。

② 取一乾淨試管, 加入待檢馬疫樣本溶液 2 滴、甲醇 0.5 ml, 之後滴入 2,4-DNP 試劑 3~5 滴。

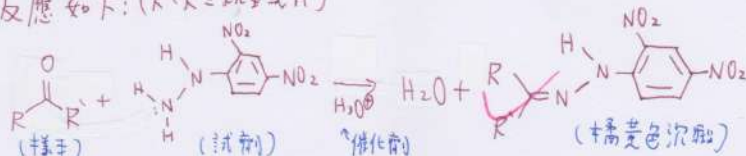
· 1 ml 大約為 20 滴左右。

· 因反應快速而靈敏, 樣本和試劑僅需少量, 且只要有反應發生(產生橘黃色沉澱/混濁)即可停下, 無反應時可滴滿 5 滴確認。

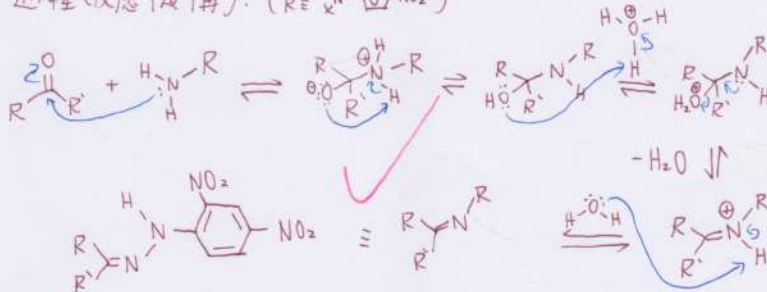
· 甲醇的用途是作為溶劑使樣本和試劑能均勻混合。同時需避免樣本和試劑沾附於試管壁上而無法混合反應。

③ 記錄反應情形, 若有產生橘黃色沉澱代表為陽性, 樣本中含有醛或酮。反之為陰性。

· 反應如下: (R, R' = 烷基或 H)



過程(反應機構): (R = H, R' = NO<sub>2</sub>)



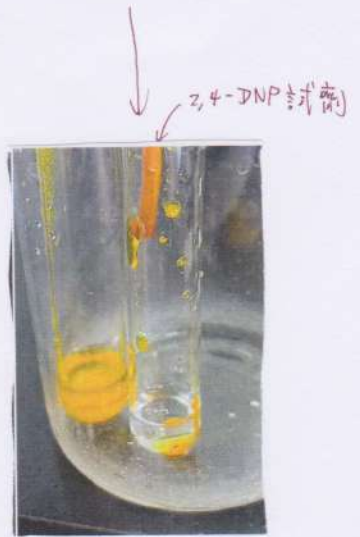
> 酸不消耗, 為催化劑。

> 此反應不會發生在除了醛或酮以外的 C=O 上,

例如 ester (R<sub>2</sub>C=O) 是不反應的。



樣本 + 0.5 ml 甲醇



2,4-DNP 試劑



· 橘色、黃色沉澱(混濁)  
⇒ 陽性

2. 碘仿反應：(甲基酮試劑 檢測)

① 調配碘仿試劑，混合 2g 碘化鉀、1g 碘、8 ml 蒸餾水，隨後加入 9 ml 三碘化鉀 (棕色溶液) 攪拌均勻。

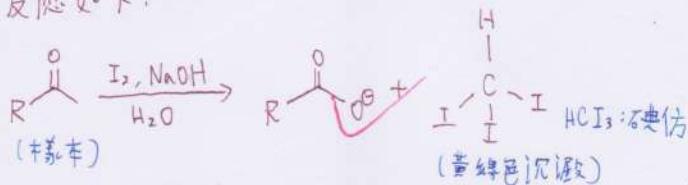
- 加入酒精後即為碘酒。
- 同樣如同 2,4-DNP 試劑，已事先調配好。
- 碘 (I) 為鹵素，完成試驗後需做為含鹵素廢液處理

② 取一乾淨試管，加入待檢測樣品溶液 2 滴、1 ml 1,4-二氧六環、1.5 ml 氫氧化鈉 (10% 濃度)，之後滴入碘仿試劑 2 ml。

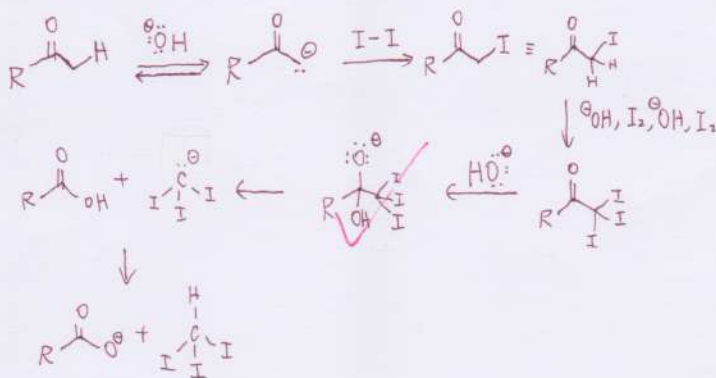
- 剛滴入後可發現試劑原先的褐色會在混勻後消失。或是立即產生乳化的混濁白色。
- 混濁情況會在搖晃後凝聚成霧狀，推測為反應後的沉澱物。

③ 隔水加熱 (60~70°C)，持續一分鐘，觀察並記錄沉澱情況，若產生黃綠色沉澱代表為陽性，樣本中含有甲基酮官能基。反之沒有。

· 反應如下：



過程 (反應機構)：



- OH 在這裡屬於反應物，前三個作為鹵素會成為 H<sub>2</sub>O，最後一個行加成反應，成為產物的一部分。
- 最終產物碘仿中的碘來自於 C=O 旁的甲基，故只有含有 是結構的樣本才會產生碘仿。



樣本 + 1 ml 1,4-二氧六環 + 1.5 ml NaOH (10%)

2 ml 碘仿試劑



60~70°C 後持續一分鐘

六. 結果: (變色情況之觀察與分析)

1. 已知組: (測試)

① 丙酮 (是) (預期: 2,4-DNP +, Iodoform test +)

• 2,4-DNP 測試



	顏色	混濁	沉澱
加入試劑前:	無	無	無
加入試劑後:	橘黃	透明	橘黃
結果:	黃	透明	橘黃

陽性反應

• Iodoform 測試:



	顏色	混濁	沉澱
前	無	無	無
後	白	乳化狀	無
結	黃	無	少量(黃綠色)

陽性反應

② 苯甲丙酮 (是) (預期: 2,4-DNP +, Iodoform test -)

• 2,4-DNP 測試



	顏色	混濁	沉澱
前	無	無	無
後	橘黃	透明	橘色
結	橘黃	橘色	橘色

陽性反應

• Iodoform 測試:



	顏色	混濁	沉澱
前	無	無	無
後	紫黑	不透明	無
結	無	無	無

陰性反應

2. 測試組 (未知物 1 和 未知物 3)

• 2,4-DNP 測試:



	未知 1	未知 3
測試	陽性	陽性
顏色	黃	橘
沉澱	黃	橘

• Iodoform test:



	未知 1	未知 3
測試	陰性	陽性
顏色	黃 (原試液)	黃
沉澱	無	少量(黃色)

故有些微黃色  
可能是試管未清洗乾淨

	丙酮	苯甲醛	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O) 未知物1	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O) 未知物3
2,4-DNP 測試:	+	+	+	+
Iodoform 測試:	+	-	-	+

## 七. 討論:

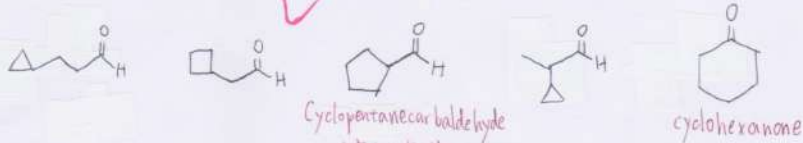
1. 未知物可能的結構之分析:

① 未知物1: 已知分子式為 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O, 不飽合度 =  $\frac{6 \times 2 + 2 - 10}{2} = 2$

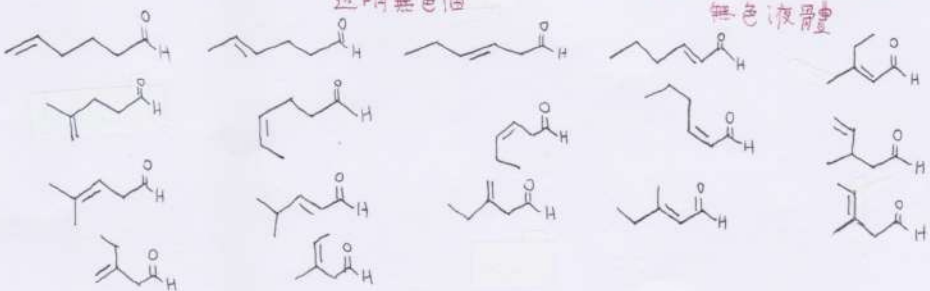
> 2,4-DNP 測試為陽性, 為醛或酮, 其中1個不飽合度為  $\text{C}=\text{O}$

> Iodoform 測試為陰性, 沒有甲基酮 (或) 官能基。

有1個環:



有1個  $\pi$  bond  
(在碳鏈上)



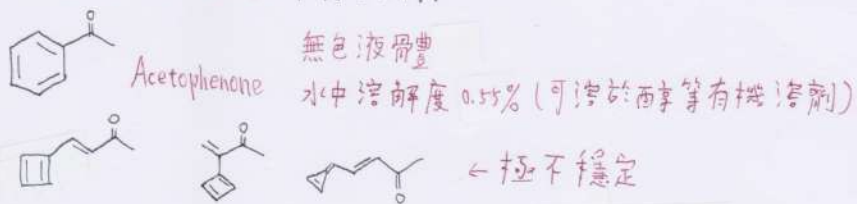
② 未知物3: 已知分子式為 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O, 不飽合度 =  $\frac{8 \times 2 + 2 - 8}{2} = 5$

> 2,4-DNP 測試為陽性, 為醛或酮, 其中1個不飽合度為  $\text{C}=\text{O}$

> Iodoform 測試為陽性, 具有甲基酮 (或) 官能基。

有  $\pi$  bond 無環: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O 不符合條件

有1個環:



由以上分析可以看出, 僅倚靠分子式 (可由燃燒等方式測得) 和 2,4-DNP 與碘仿測試為重要確實得知醛/酮的結構是很難的, 必須再加上其它特性辨別。

未知物1-3 皆為無色透明液體, 而對於常見程度和穩定性推測, 未知物1 最有可能是 或 , 可以另外從溶解度或密度上辨識。

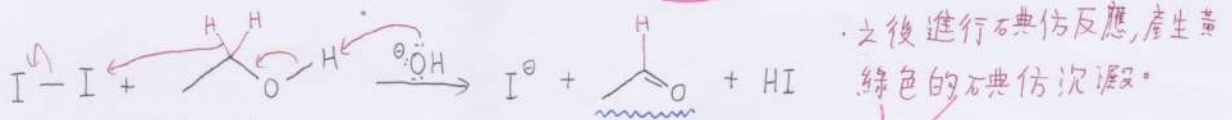
而未知物3 幾乎可以確定是 Acetophenone, 因其它可能性過於不穩定。

2. 乙醇在 Iodoform 測試中呈陽性反應的原理:

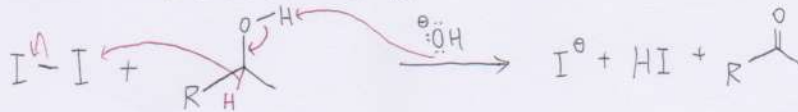
在已知物的反應列表中，乙醇在 2,4-DNP 試驗中呈陰性，但 Iodoform 測試中卻呈陽性。

一般來說 2,4-DNP 陰性代表沒有醛或酮，而 Iodoform 呈陽性代表有  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})$ ，但處於其它非醛和酮的官能基中，例如  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 。

不過乙醇結構為  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，不具有  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})$ ，在兩個試驗中應該都要是陰性，然而乙醇會在  $\text{I}_2$  和鹼的作用下被氧化成乙醛：



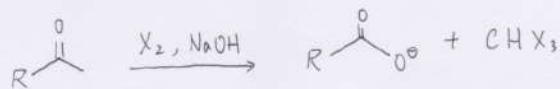
其它醇類也會發生類似的反應：



若要進行乙醇的碘仿試驗，由於反應很慢，需加熱進行，但乙醇沸點低，因此需密封進行（可倒入小試管中，以軟木塞密封加熱）

### 3. 鹵仿反應中碘更適用於試驗的原因：

甲基酮能在  $\text{OH}^-$  的作用下與任何鹵素反應產生鹵仿。



$\text{I}_2$  在所有鹵素 ( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{F}_2$ ) 中相對穩定，且為固體（室溫下），較易儲存，此外碘仿為黃色不透明固體、溶解度低，容易沉澱，更好觀察，其餘鹵仿特性如下：

① 氟仿 ( $\text{CHF}_3$ )：又稱三氟甲烷，為無色氣體，可用於製冷劑使用，但因其為一種強溫室氣體，現已非常少見。  
(冷媒)

↳ 不適合原因：氣體、環境危害。

② 氯仿 ( $\text{CHCl}_3$ )：無色液體，曾作為麻醉藥使用直到發現具有致癌性 (2B 類，有可能對人體致癌)，現多作為溶劑使用。

↳ 不適合原因：無色液體。

③ 溴仿 ( $\text{CHBr}_3$ )：無色或黃色液體，可作為溶劑使用。

↳ 不適合原因：無色液體，辨識度差。

④ 碘仿 ( $\text{CHI}_3$ )：容易辨識，毒性低，有時會做為消毒劑使用，或加入紗布。  
黃色固體






# 醛、酮的化學反應及檢驗 實驗報告

學系：食科 23 姓名：董子澤 學號：S10620236 組別：第五組 日期：2022/11/30

數據及結果：

1 ml ≈ 20 滴

1、

藥品	結構式	2,4-DNP	Iodoform test
乙醛	<chem>CC=O</chem>	+ 	+
丙酮	<chem>CC(=O)C</chem>	+ ✓ 	+ ✓
苯甲醛 <i>ketone</i>	<chem>c1ccccc1C=O</chem>	+ ✓ 	- ✓
二苯酮 <i>Aldehyde</i>	<chem>c1ccccc1C(=O)c2ccccc2</chem>	+	-
乙醇	<chem>CCO</chem>	-	+
乙酸乙酯	<chem>CC(=O)OCC</chem>	-	+
未知物 1	$C_6H_{10}O$ 	+ ✓	- ✓
未知物 2			
未知物 3	$C_8H_8O$ 	+ ✓	+ ✓

2、

2,4-DNP 試劑	2,4-DNP	濃硫酸	蒸餾水	95% 乙醇
	3 克	15 毫升	20 毫升	70 毫升
碘仿試劑	碘化鉀	碘	蒸餾水	
	2 克	1 克	8 毫升	

9.5