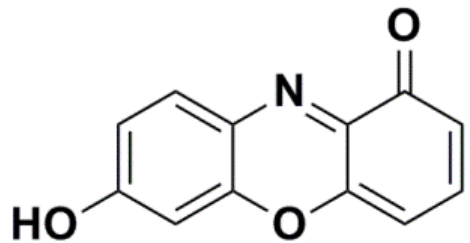


# E13 酚類之性質及反應

# 實驗目的及原理

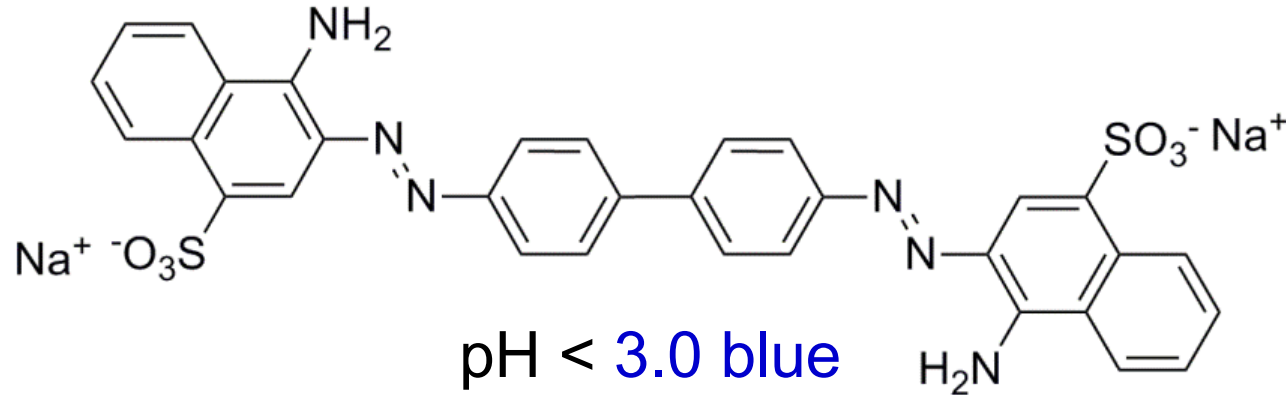
- ▶ 目的: 瞭解 phenols 的化學性質、oxidation 及 nitrosation 反應。
- ▶ 原理: phenol (carbolic acid), transparent crystalline solid, m.p. 41.5°C, 觸及皮膚會引起燒痛。其酸性極弱, 僅在高濃度時可用 Litmus paper, Congo red or test paper 測得。

Litmus



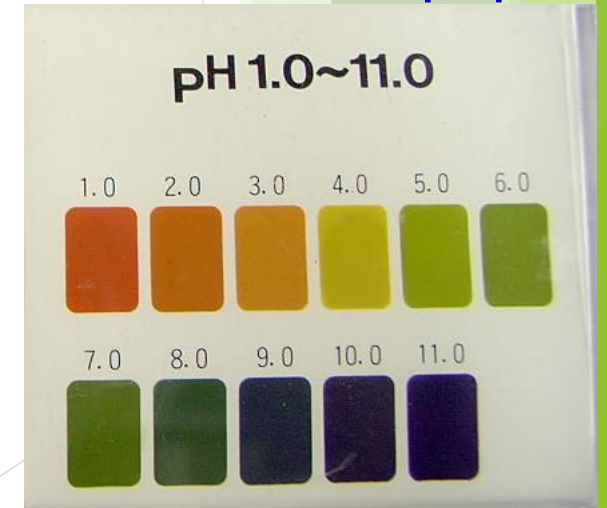
pH < 4.5 red  
pH > 8.3 blue

Congo red



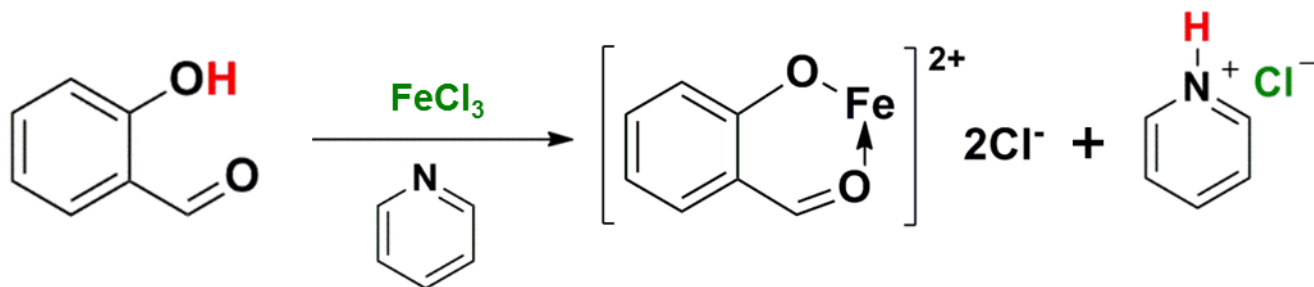
pH < 3.0 blue  
pH > 5.2 red

universal test paper



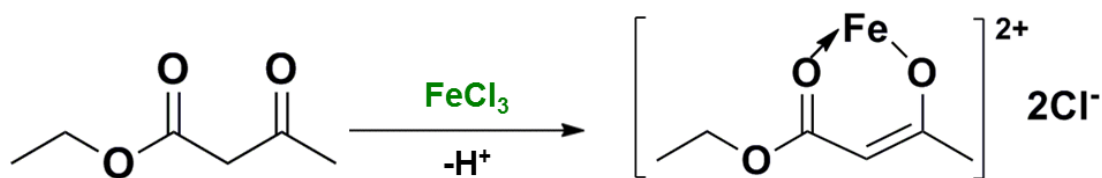
# 實驗原理 (檢驗)

- 酚類能與鐵離子形成有色配位化合物。脂肪族化合物如乙醯乙酸乙酯 (ethyl acetoacetate) 和 2,4-戊二酮 (2,4-pentadione) 溶液多以烯醇 (enols) 的形式存在，故與鐵離子亦有呈色反應。

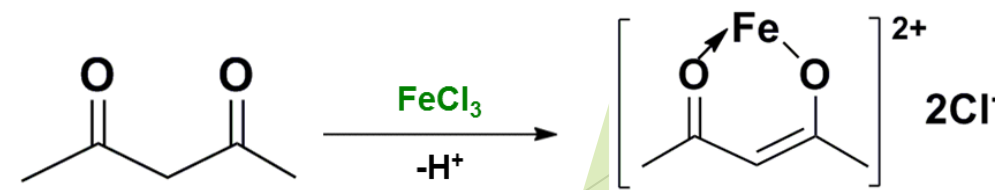


salicylaldehyde

colored complex



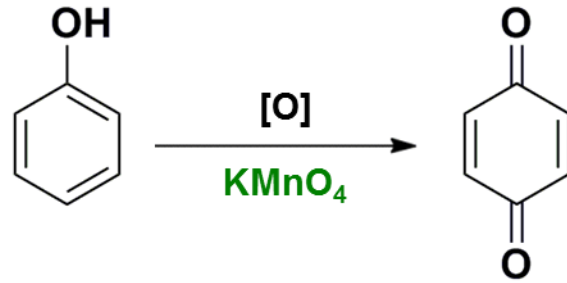
ethyl acetoacetate



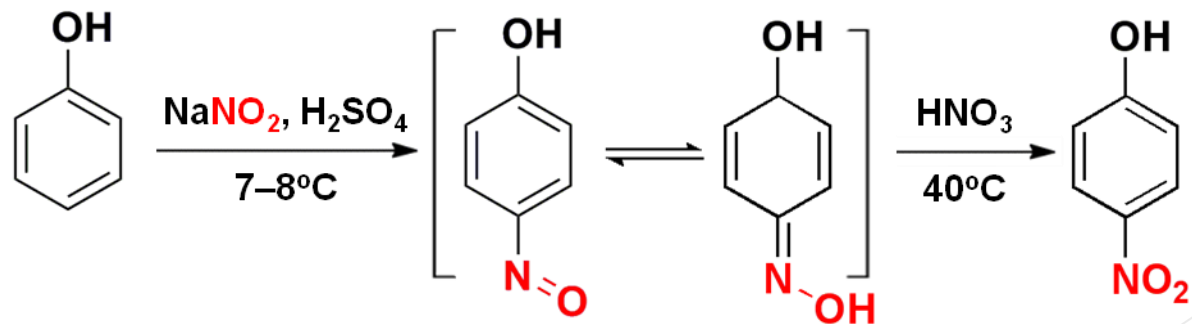
2,4-pentadione

# 實驗原理 (反應)

- 酚類 很容易氧化而生成有顏色的 對苯醌 (*p*-benzoquinone)。



- 酚類 與 亞硝酸 反應生成 對亞硝基酚 (*p*-nitrosophenol)。對亞硝基酚 在空氣中會逐漸褪色，在  $120 - 126^\circ\text{C}$  會分解。對亞硝基酚 和 對苯醌單肟 (*p*-benzoquinone monoxime) 有 互變異構 (tautomerism) 的關係；經 硝酸 氧化生成 對硝基酚 (*p*-nitrophenol)。



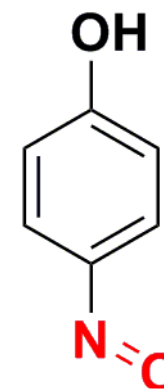
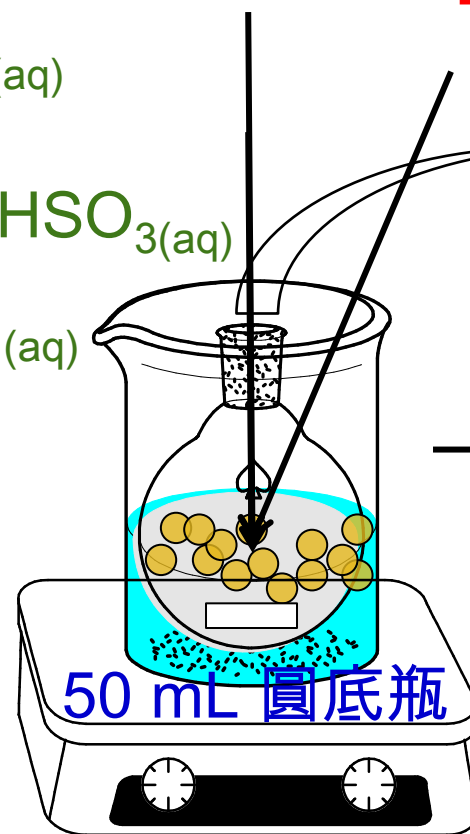
# 實驗流程

## IV. Nitrosation

- (1) 5 mL 10%  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$   
0.9 g  $\text{NaNO}_2$
- (2) 2 – 3 mL 10%  $\text{NaHSO}_3_{(\text{aq})}$
- (3) 20 mL 5%  $\text{phenol}_{(\text{aq})}$

(4) 以 冰浴 降溫

+ 4 mL 25% cold  $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{aq})}$  dropwise



*p*-nitrosophenol

120 – 126°C (decomp.)

Suction filtration

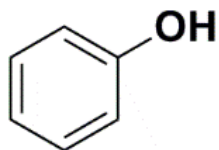
Next step: nitration

# 實驗流程

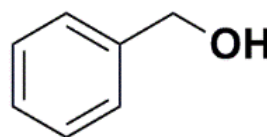
## 1. 酸鹼性試驗

▶ 以 **test paper** 檢驗下列各溶液，記錄 color change 及 pH。

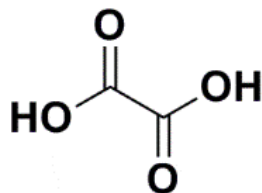
(1) 5% **phenol** 溶液



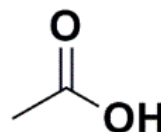
(2) 5% **benzyl alcohol** 溶液



(3) 5% **oxalic acid** 溶液



(4) 5% **acetic acid** 溶液



▶ **照觀察結果記錄，並回去查每個藥品之  $pK_a$  值作比較。**

# 實驗流程

## II. Enols

在小試管中分別加入 1 – 2 drops 下列各溶液及 1 drop 3%  $\text{FeCl}_3$  (aq) , 振盪後觀察記錄其變化。

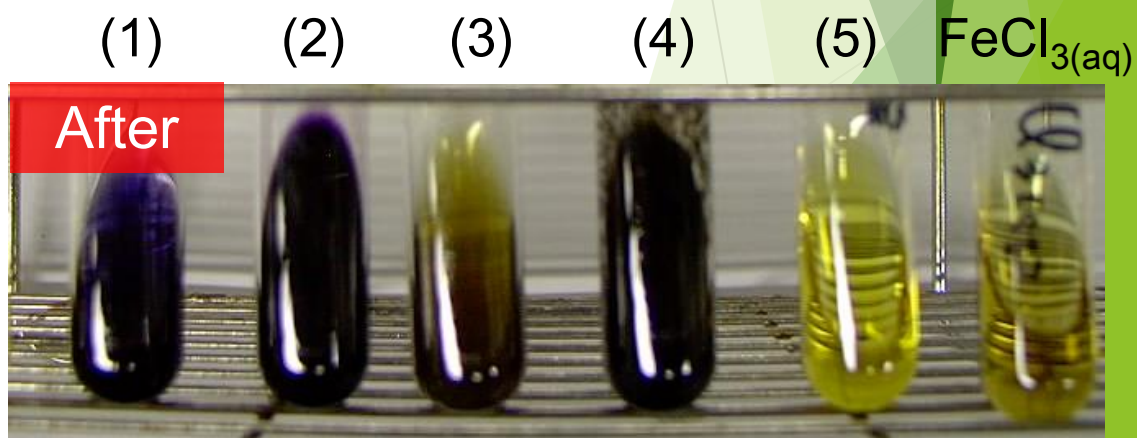
(1) 5% phenol 溶液 

(2) 5% salicylic acid 溶液 

(3) 5%  $\beta$ -naphthol 溶液 

(4) 2% 鄰苯二酚 (catechol) 溶液 

(5) 5% 烯丙醇 (allyl alcohol) 溶液 

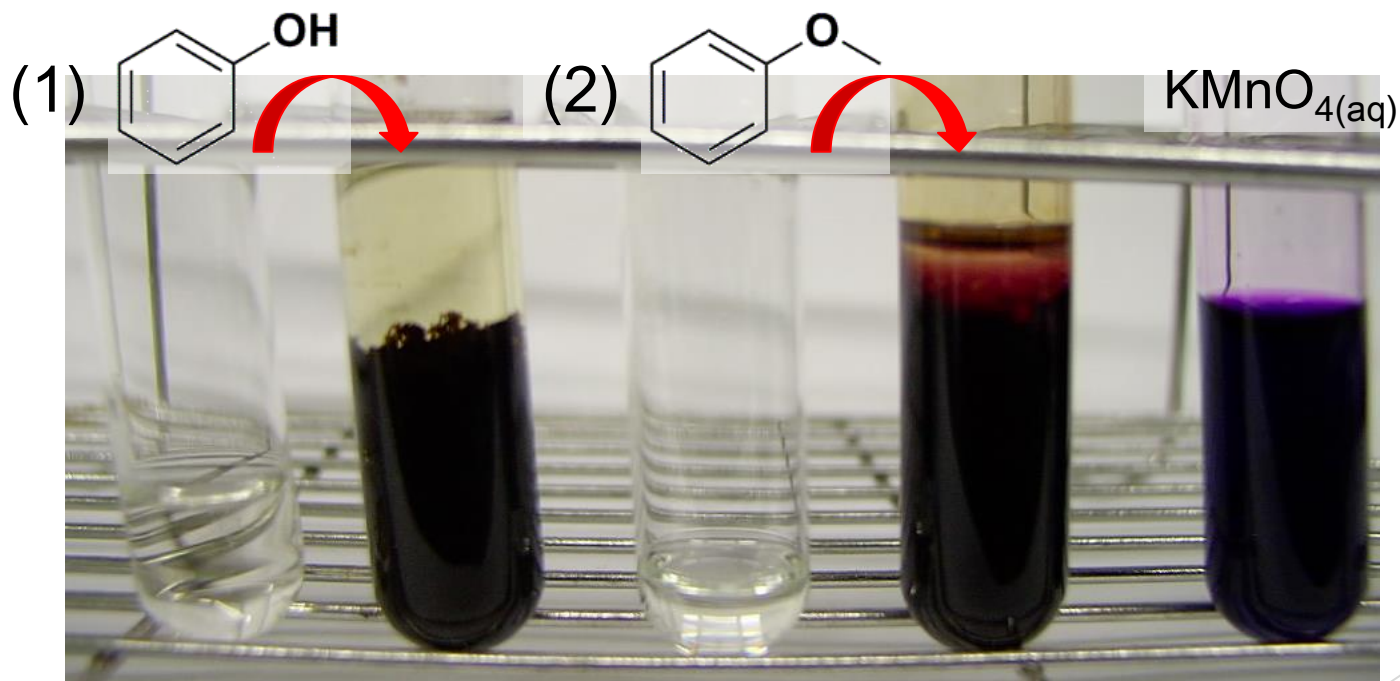




# 實驗流程

## III. 氧化試驗

1. 於 **小試管** 中加 2.5 mL 0.5%  $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$ ，滴入 1.0 mL 5% **phenol** 水溶液後置於 **溫水浴** 並搖晃，記錄結果。
2. 以 5 drops **anisole** 重覆以上試驗，比較結果。





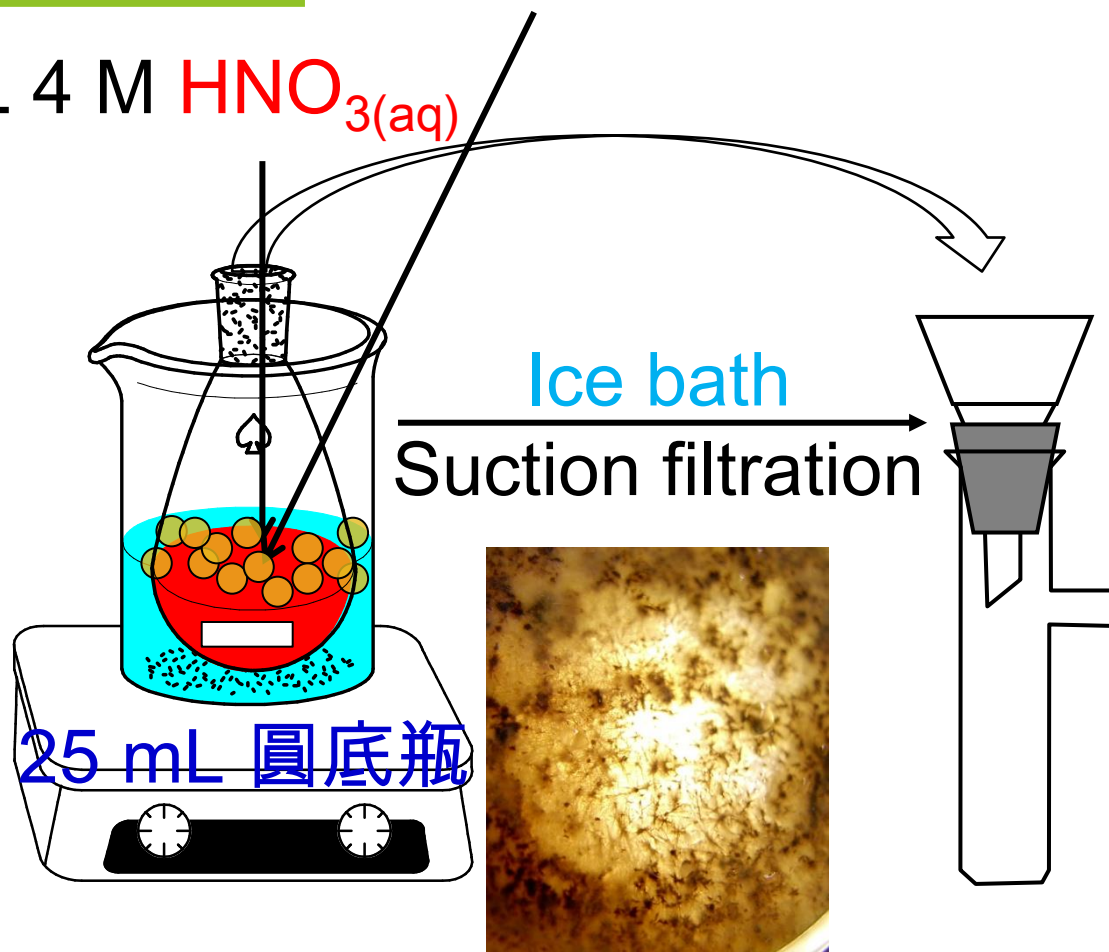
# 實驗流程

(2) + 1 g *p*-nitrosophenol

*V. p*-Nitrophenol

水浴 若無反應再加熱至 40°C

(1) 5 mL 4 M  $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$



solubility	g/mL H <sub>2</sub> O
15 °C	0.0101
25 °C	0.0253
40 °C	0.0295
90 °C	0.0332



以大試管和熱水  
做再結晶(純對硝基酚應  
為無色)，抽氣過濾後壓  
乾、秤重，測熔點。  
(*lit.* mp 112–114°C)

# 注意事項

- ▶ 先進行步驟 (IV) 亞硝化反應，利用空檔再做其他步驟。
- ▶ (III) 氧化測試的 過錳酸鉀 勿取過量，否則太深不易觀察。
- ▶ (IV) 亞硝化反應及 (V) 硝化反應會放熱，務必小心操作。
- ▶ (IV) 對亞硝基酚 在 126°C 褐化，144°C 裂解，測熔點時，會先變黑再液化，同一根毛細管中只能測一次。
- ▶ (V) 對硝基酚 的製備最後以熱水再結晶，若出現棕色油滴產物的熔點偏低；此為油析現象。可加入更多水 (油量少) 至完全溶解後靜置冷卻，或用滴管吸掉油滴 (油量多) 再靜置冷卻；但會影響產率。
- ▶ 滴管丟棄前先清洗。產物及廢液倒入有機不含鹵廢液桶。

# 實驗數據

- ▶ IV. *p*-nitrosophenol 的 weight 及 m.p.
- ▶ V. *p*-nitrophenol 的固體、weight 及 m.p.
- ▶ II. 烯醇測試 的試管 5 支、III. 氧化試驗 試管 2 支
- ▶ I. 酸鹼性試驗 的顏色變化與研判之 pH 值

# 數據分析

- ▶ 計算 yield
- ▶ 顏色、pH 值、pKa 值

# 結果 & 誤差討論

- ▶ 實驗觀察討論
- ▶ 產物 m.p.

產物、廢液:  
有機不含鹵