

第八屆清華盃  
全國高級中學化學科能力競賽

2011.11.05

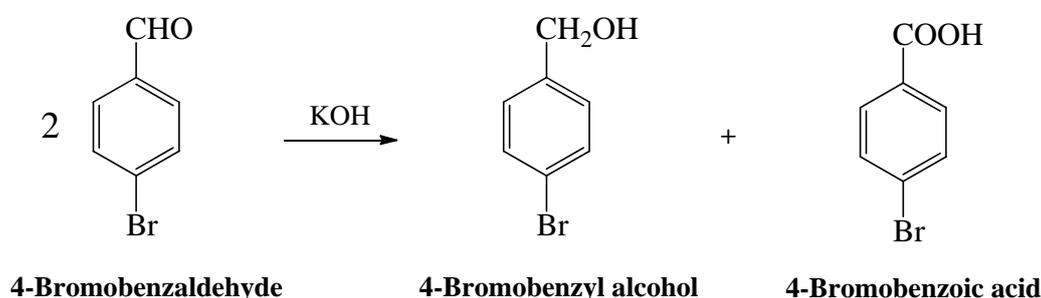
# 實作一題目

## Base-Catalyzed Oxidation-Reduction of Aldehydes by The Cannizzaro Reaction

義大利化學家斯塔尼斯拉奧·坎尼乍若利用草木灰處理苯甲醛，得到了苯甲酸和苯甲醇，首先發現了這個反應，反應名稱 **Cannizzaro Reaction** 也由此得來。

此反應是無  $\alpha$  活化氫的醛化合物在強鹼作用下發生分子間氧化還原反應，生成一分子羧酸和一分子醇的有機自身氧化還原反應。

本實作將以對-溴苯甲醛(4-Bromobenzaldehyde)為反應物，進行 **Cannizzaro Reaction**，反應式如下：



本實作的目的是依合成步驟合成產物並做分離，得到純度較高的產物並做產率的計算。

合成步驟：

1. 請攜答案卷跟監考人員領取對-溴苯甲醛(4-Bromobenzaldehyde)並作記錄。(最多取三次)<sup>#1</sup>
2. 秤重 1.0g 對-溴苯甲醛(4-Bromobenzaldehyde)至圓底瓶中，加入 2.5mL 甲醇(Methanol)及攪拌子，攪拌至固體溶解。
3. 在室溫下緩慢加入 1.5mL 50%(w/w) 氫氧化鉀水溶液(KOH(aq))。(此步驟會大量放熱，請小心加入!)
4. 讓反應攪拌 30 分鐘後，加入 15mL 的水中止反應。
5. 用二氯甲烷(Dichloromethane)進行萃取。

**問題：**將其中一種產物分離並計算出此 30 分鐘反應的標準產率。請簡述產物的分離方式、種類、產率與純度。(詳見答案卷)

**註 1：**最多取三次，乃指實驗結果不佳者，須先將有機層及水層繳回，方可再取起始物，僅有三次機會。

**註 2：**分離出的固體若有需要烘乾的，請放置於培養皿(已秤重)中交給監考人員。烘乾時間請自行決定。

**註 3：**純度量測以熔點為準，最後之產物請直接交與監試人員紀錄產物的重量與熔點的測量，請確定交產物時機，一旦將產物交與監試人員，**產物將不再發回，最後送產物時間為下午 4 點整。**

**註 4：**評分方式：純度比產率重要。

## 實作一解答

本組用來計算產率的產物為：4-bromobenzoic acid

依據其性質及 pKa 可知其在水層中有較高的純度。

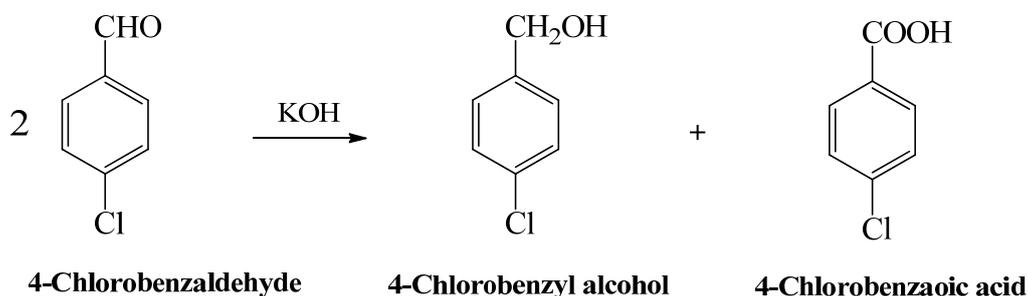
平均產率：84%。

熔點：252~254°C。

占總分比例：40%。

## 實作二題目

本實作將以對-氯苯甲醛(4-Chlorobenzaldehyde)為反應物，進行 Cannizzaro Reaction，反應式如下：



請設計一種以上之實驗，測出此反應對對-氯苯甲醛(4-Chlorobenzaldehyde)的反應級數，並利用現有的實驗器材及藥品進行實作。請詳述所設計的實驗方法與實作過程。

註：評分方式：將所設計的實驗並完成實作的方法越多越優。

## 實作二解答

此反應為一級反應，可利用分離產物或藉由滴定法或其他實驗方法取得

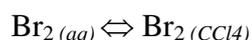
4-Chlorobenzoic acid 的產量，進而得知反應的關係級數。

占總分比例：40%。

## 實作三題目

### The Partition of Organic Acid between Water and Organic Solvent

將一溶質溶於兩種不互溶的混合溶劑中，此溶質在兩相間會有一平衡存在。當系統達到平衡時，可用分配係數  $D$  來表示溶質在兩相間濃度的比值。例如：溴 ( $\text{Br}_2$ ) 在水及四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ ) 間之分佈可由下式來表示：



$$D = \frac{[\text{Br}_2]_{(\text{CCl}_4)}}{[\text{Br}_2]_{(aq)}}$$

本實作的目的在於測定化合物在兩不互溶的溶液中的分配係數。請利用現有的實驗器材及藥品，自行設計實驗，在室溫下，測定在不同條件下間-甲基苯甲酸(3-toluic acid) 在水及正己烷(*n*-hexane)的分配係數。

測定條件如下，分別求出間-甲基苯甲酸(3-toluic acid)在此兩條件下的分配係數。請詳細寫下所設計的量測方法及計算過程，未解說者將不予計分。

條件一：水及正己烷的體積比為3：1。

條件二：水及正己烷的體積比為1：3。

註：系統在均勻混合條件下達平衡需要至少 20 分鐘的時間。

## 實作三解答

水：正己烷=1：3 的分配係數(  $D = \frac{[3\text{-toluic}]_{(n\text{-hexane})}}{[3\text{-toluic}]_{(aq)}}$  ) 為 33 。

水：正己烷=3：1 的分配係數(  $D = \frac{[3\text{-toluic}]_{(n\text{-hexane})}}{[3\text{-toluic}]_{(aq)}}$  ) 為 4.89 。

占總分比例：20%。