



## ĆWICZENIE 2

### Reakcje grupy hydroksylowej i karbonylowej

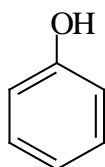
#### Alkohole R-OH, fenole Ar-OH

Pochodne węglowodorów alifatycznych zawierające grupę –OH połączoną z atomem węgla o hybrydyzacji  $sp^3$ , nazywa się alkoholami, a węglowodorów aromatycznych, w których grupa –OH połączona jest z atomem węgla o hybrydyzacji  $sp^2$  - fenolami.

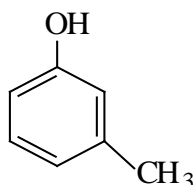
Nazwy alkoholi wg systemu IUPAC ( International Union of Pure and Applied Chemistry) wyprowadza się z nazwy węglowodoru macierzystego (węglowódor o identycznym, jak w danym alkoholu, szkielecie węglowym) i dodanie końcówki –ol. Podstawą nazwy alkoholu może być również nazwa grupy alifatycznej (w formie przymiotnikowej) obecnej w cząsteczce alkoholu poprzedzona słowem alkohol.



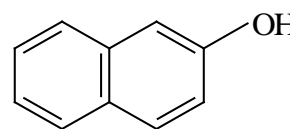
Dla fenoli powszechnie stosuje się nazwy zwyczajowe np.



fenol  
hydroksybenzen

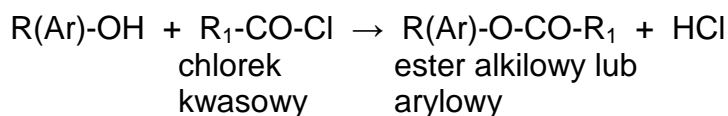
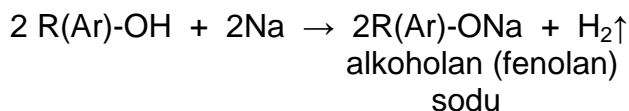


m-krezol  
3-metylohydroksybenzen



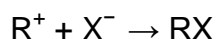
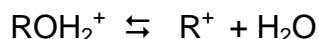
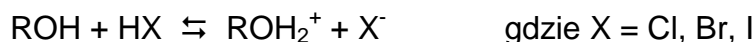
$\beta$ -naftol  
2-hydroksynaftalen

Obecność grupy –OH w cząsteczkach alkoholi i fenoli powoduje, że własności tych związków są do pewnego stopnia podobne. Alkohole i fenole podobnie reagują z metalami aktywnymi, które wypierają wodór z grupy hydroksylowej i tworzą sole, jak również ulegają reakcji acylowania tworząc estry.

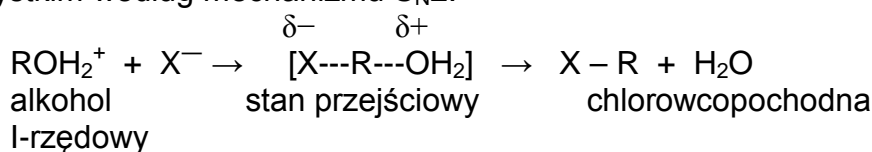




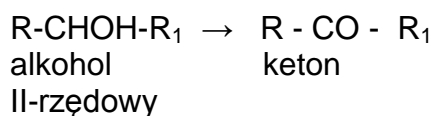
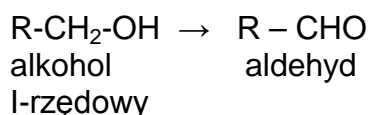
Rzędowość alkoholu, uwarunkowana rzędowością atomu węgla, z którym związana jest grupa –OH, ma wpływ na jego reaktywność. I tak, reakcja alkoholi z halogenowodorami prowadząca do podstawienia grupy alkoholowej atomem chlorowca, przebiega najszybciej dla alkoholi III-rzędowych, nieco wolniej dla alkoholi II-rzędowych. Mechanizm tych reakcji, z wytworzonym pośrednio karbokationem, wskazuje na substytucję nukleofilową typu S<sub>N</sub>1.



Analogiczna substytucja w alkoholach I-rzędowych przebiega b. wolno, przede wszystkim według mechanizmu S<sub>N</sub>2.



Utlenianie alkoholi prowadzi do utworzenia różnych produktów reakcji, w zależności od rzędowości utlenianego alkoholu. Z alkoholi I- i II-rzędowych otrzymuje się odpowiednio aldehydy i ketony, natomiast alkohole III-rzędowe w odpowiednich warunkach utleniają się do mieszaniny kwasów karboksylowych.

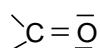


Fenole wykazują b. słabe własności kwasowe, w przeciwieństwie do alkoholi reagują z wodorotlenkiem sodu, ale nie reagują z NaHCO<sub>3</sub>. Wprowadzenie do pierścienia aromatycznego fenolu atomów lub grup silnie elektronobiorczych np. –Cl, –NO<sub>2</sub>, powoduje znaczny wzrost kwasowości fenolu.

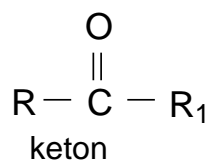
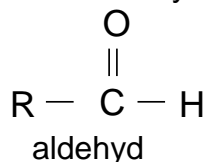
W analizie jakościowej fenoli wykorzystuje się tworzenie barwnych połączeń kompleksowych fenoli z FeCl<sub>3</sub> (najczęściej zabarwienie fioletowe do niebieskiego) oraz z odczynnikiem Millona (zabarwienie czerwone).

## Aldehydy i ketony

Aldehydy i ketony są związkami organicznymi zawierającymi grupę karbonylową.

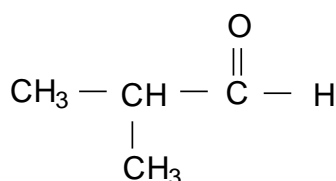


.W aldehydach jest ona połączona z atomem wodoru i jedną grupą alifatyczną lub aromatyczną (wyjątkiem jest aldehyd mrówkowy, w którym grupa karbonylowa wiąże dwa atomy wodoru). W ketonach natomiast grupa karbonylowa połączona jest z dwoma dowolnymi grupami węglowodorowymi.

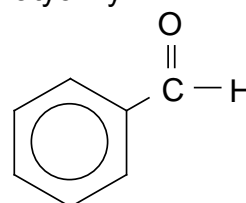


R, R<sub>1</sub> – grupa alifatyczna lub aromatyczna

Nazwy aldehydów alifatycznych wyprowadza się od nazwy węglowodoru macierzystego i dodanie końcówki –al. Powszechnie stosowane są nazwy zwyczajowe aldehydów pochodzące od nazw kwasów karboksylowych, do których się te aldehydy utleniają. W aldehydach aromatycznych grupę aldehydową (formylową) traktuje się jako podstawnik w pierścieniu aromatycznym.

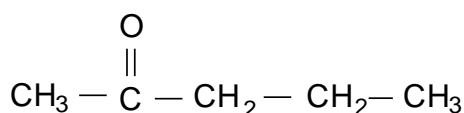


2-metylopropanal  
aldehyd izomasłowy

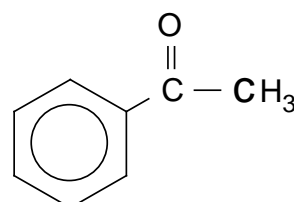


formylobenzen  
aldehyd benzoesowy  
benzaldehyd

Nazwy ketonów wyprowadza się od nazwy węglowodoru macierzystego i dodanie końcówki –on, bądź przez podanie nazw obu grup węglowodorowych związanych z grupą karbonylową poprzedzonych słowem keton. Używa się również nazw zwyczajowych.

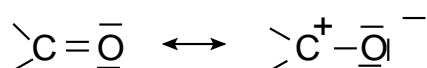


2-pentanon  
keton metylowo-propylowy



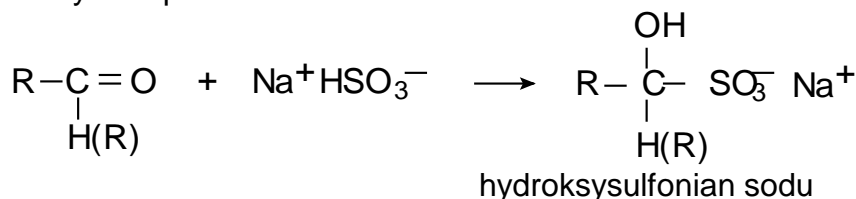
keton fenylo-metylowy  
acetofenon

Obecna w cząsteczkach aldehydów i ketonów grupa karbonylowa sprawia, że związki te wykazują podobne własności chemiczne, m.in. ulegają reakcji addycji nukleofilowej. Grupa karbonylowa jest silnie spolaryzowana, a atom węgla posiadający deficyt elektronów podatny jest na atak odczynników nukleofilowych.

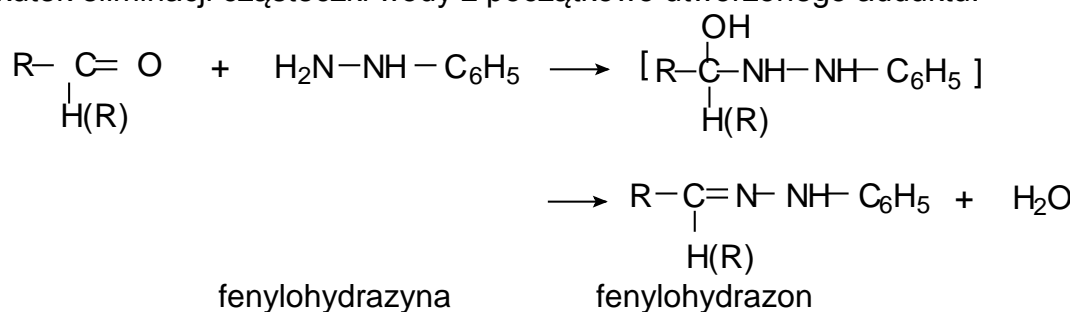




W reakcjach addycji prostej aldehydy i ketony przyłączają wodór, cyjanowodór, wodorosiarczan (IV) sodu dając odpowiednio alkohole, hydroksynitryle i sole kwasów hydroksysulfonowych. Np.



W reakcjach przyłączania hydroksyloaminy, hydrazyny, semikarbazydu powstają odpowiednio oksymy, fenylohydrazony, semikarbazony danego aldehydu lub ketonu. W produktach tych obecne jest wiązanie podwójne węgiel-azot, powstałe na skutek eliminacji cząsteczki wody z początkowo utworzonego adduktu.

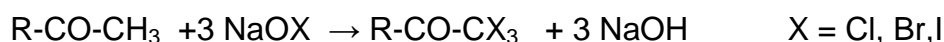


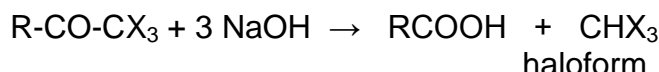
Różnica strukturalna cząsteczek aldehydów i ketonów tj. obecność atomu wodoru przy karbonylowym atomie węgla w aldehydach powoduje, że m.in. w reakcjach addycji nukleofilowej aldehydy są bardziej reaktywne niż ketony oraz łatwiej niż ketony ulegają utlenieniu.

Utlenianie aldehydów do odpowiednich kwasów karboksylowych zachodzi pod wpływem łagodnych utleniaczy, podczas gdy utlenianie ketonów wymaga bardzo mocnych utleniaczy i prowadzi do rozerwania wiązania węgiel-węgiel, w wyniku czego otrzymuje się mieszaninę kwasów karboksylowych. Ta różnica podatności na utlenienie jest praktycznie wykorzystywana do odróżniania aldehydów od ketonów.

Aldehydy, w przeciwieństwie do ketonów, redukują kationy pewnych metali do wolnych metali lub obniżają stopień utlenienia kationów metalicznych. Mogą one redukować:  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ,  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$  i  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$ . Ponieważ tlenki i wodorotlenki tych metali są nierozpuszczalne w wodzie, dlatego stosuje się je w postaci dobrze rozpuszczalnych w wodzie związków kompleksowych. Połączenia kompleksowe choć słabo zdysocjowane, dostarczają jednak do roztworu dostateczną ilość kationów metali, aby w obecności aldehydu miała miejsce reakcja oksydacyjno-redukcyjna.

Wyjątkową grupą ketonów są metyloketony  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$ , które łatwo ulegają utlenieniu do kwasu karboksylowego w reakcji haloformowej. W reakcji tej utleniaczem jest, w zależności od użytego chlorowca, chloran (I) sodu, bromian (I) sodu lub jodan (I) sodu.





Jeśli X=I, reakcja nosi nazwę próby jodoformowej, a jej efektem wizualnym jest wytrącenie się żółtego, krystalicznego jodoformu.

## Badanie alkoholi i fenoli

Wykrywanie grupy hydroksylowej w alkoholach I fenolach

### **Doświadczenie 1. Reakcja alkoholi z sodem metalicznym**

Sód metaliczny, 1 – butanol lub 1- pentanol, sucha probówka.

Doświadczenie przeprowadzić w okularach ochronnych.

Do suchej probówki wprowadza się 1 cm<sup>3</sup> badanego alkoholu i dodaje cienkie skrawki sodu metalicznego. Należy zbadać palność wydzielającego się gazu.

Alkohole o krótszych łańcuchach niż 3 atomy węgla jest trudno otrzymać w stanie bezwodnym, alkohole o łańcuchach dłuższych niż 8 atomów węgla są zbyt mało reaktywne.

### **Doświadczenie 2. Reakcja fenolu z sodem metalicznym**

Fenol, sód metaliczny, sucha probówka, uniwersalny papierek wskaźnikowy

Doświadczenie przeprowadzić w okularach ochronnych i pod digestorium

W suchej probówce umieszcza się ok. 0.5 g fenolu oraz kawałek sodu metalicznego wielkości ziarna pszenicy. Zawartość probówki łagodnie ogrzewa się przez chwilę i sprawdza palność wydzielającego się gazu. Do pozostałości w probówce dodaje się ostrożnie ok. 2 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i sprawdza odczyn powstającego roztworu.

### **Doświadczenie 3. Reakcja alkoholu z chlorkiem benzoilu**

Chlorek benzoilu, 20% roztwór wodorotlenku sodu, 1-pentanol lub 1-butanol, kolbka stożkowa 50 cm<sup>3</sup> z korkiem szlifowanym, cylinderek miarowy 10 cm<sup>3</sup>, uniwersalny papierek wskaźnikowy.

Do kolbki wlewa się 1,5 cm<sup>3</sup> , alkoholu, 3 cm<sup>3</sup> wody, 0,5 cm<sup>3</sup> chlorku benzoilu. Zawartość kolbki wytrząsa się przez kilka minut. Następnie dodaje porcjami 3 cm<sup>3</sup> 20% roztworu wodorotlenku sodu, silnie wytrząsając po dodaniu każdej porcji. Wytrząsa się jeszcze kilka minut, a następnie sprawdza odczyn roztworu. Powinien być alkaliczny.

Pozostawia się kolbkę na chwilę w spokoju i czeka na rozwarstwienie się jej zawartości. Powinien powstać olej lub osad o charakterystycznym zapachu.



#### **Doświadczenie 4. Rozpoznawanie rzędowości alkoholi - metoda Bordwella i Wellmana**

Odczynnik Bordwella i Wellmana (1g CrO<sub>3</sub> rozpuścić w 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego(VI) i 3 cm<sup>3</sup> wody), aceton cz.d.a., 1-butanol, 2-butanol, 2-metylo-2-propanol.

Rozpuścić 10 kropli badanego alkoholu w 1 cm<sup>3</sup>- acetonu i dodać 1 kroplę odczynnika Bordwella i Wellmana. Mieszaninę wytrząsać przez 10 sekund, a następnie zaobserwować zmianę barwy. Alkohole I i II rz. dają zabarwienie błękitnozielone natomiast alkohole III rz. nie powodują zmiany zabarwienia roztworu.

#### **Doświadczenie 5. Reakcja glicerolu z wodorotlenkiem miedzi(II).**

Glicerol, 5% roztwór siarczanu(VI) miedzi(II), 5% roztwór wodorotlenku sodu.

Do probówki nalewamy ok. 1 cm<sup>3</sup> 5% roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) i dodajemy do niego powoli 5% roztwór wodorotlenku sodu, aż do całkowitego wytrącenia Cu(OH)<sub>2</sub>. Do otrzymanego osadu wodorotlenku miedzi(II) dodajemy 1 cm<sup>3</sup> glicerolu i zawartość probówki intensywnie wytrząsamy. Obserwujemy barwę otrzymanego roztworu.

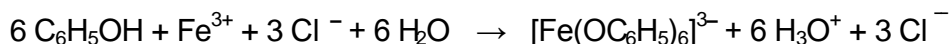
#### Identyfikacja fenoli

Fenole reagują z 5% roztworem wodorotlenku sodu, a na ogół nie reagują z 5% roztworem wodorowęglanu sodu. Z NaHCO<sub>3</sub> reaguje między innymi tribromofenol, kwas pikrynowy oraz 2,4-dinitrofenol.

#### **Doświadczenie 6. Reakcja z FeCl<sub>3</sub>**

Krezol, 1-naftol lub 2-naftol, 2% roztwór chlorku żelaza(III).

Kilka kryształków badanego fenolu rozpuszcza się w 2 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do otrzymanego roztworu dodaje kilka kropli 2% roztworu FeCl<sub>3</sub>. Obserwować zmiany zabarwienia w momencie dodawania odczynnika.



#### **Doświadczenie 7. Reakcja z odczynnikiem Millona.**

Fenol, odczynnik Miliona, etanol

Kilka kryształków fenolu rozpuścić w 1cm<sup>3</sup> etanolu. Do otrzymanego roztworu dodać kilka kropli odczynnika Miliona. Jeżeli czerwone zabarwienie nie powstaje od razu to zawartość probówki należy delikatnie ogrzać w płomieniu palnika. Pozytywny wynik reakcji Miliona dają również fenole podstawione w pozycji para.

### **Badanie właściwości aldehydów i ketonów**

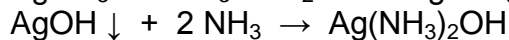
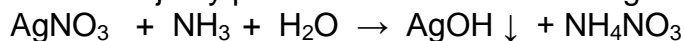
#### **Doświadczenie 8. Reakcja Tollensa**

5% roztwór azotanu(V) srebra, 5% roztwór amoniaku, aldehyd octowy (etanal)

Do dokładnie wyszorowanej probówki wprowadza się ok. 2 cm<sup>3</sup> 5% roztworu azotanu(V) srebra, a następnie dodaje kroplami wodny roztwór amoniaku, aż powstający osad wodorotlenku srebra rozpuści się, przechodząc w wodorotlenek diaminasrebra.



Należy unikać nadmiaru amoniaku. Z kolei dodaje się 1 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu aldehydu octowego. Po wymieszaniu zawartości, probówkę wstawiamy do zlewki z ciepłą i obserwujemy powstawanie lustra srebrnego na jej ściankach.

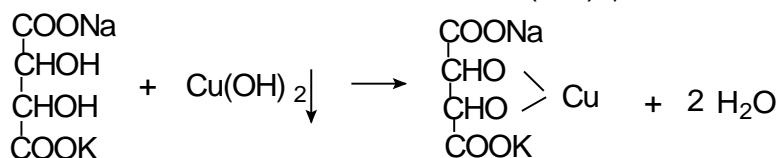
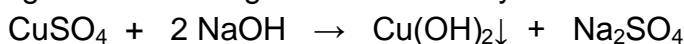


Reakcja z odczynnikami Tollensa pozwala wykryć grupę aldehydową w aldehydach aromatycznych i alifatycznych, natomiast z odczynnikami Benedicta lub Fehlinga reagują wyłącznie aldehydy alifatyczne. Kolejne zastosowanie obu odczynników umożliwia rozróżnienie rodzaju aldehydu.

### Doświadczenie 9. Reakcja Fehlinga

Fehling I (34.6 g CuSO<sub>4</sub> • 5H<sub>2</sub>O w 500 cm<sup>3</sup> + 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Fehling II (173 g winianu sodowo - potasowego i 70 g NaOH w 500 cm<sup>3</sup> wody), etanal (aldehyd octowy).

Do probówki nalewamy po 2 cm<sup>3</sup> roztworu Fehlinga I i II, a następnie dodajemy ok. 0.5 cm<sup>3</sup> badanego aldehydu. Probówkę wstawiamy do zlewki z gorącą wodą. Wytrącenie ceglastoczerwonego osadu świadczy o obecności grupy aldehydowej.



### Doświadczenie 10. Próba jodoformowa

Roztwór jodu w jodku potasu, (20 g jodku potasu i 10 g jodu w 100 cm<sup>3</sup> wody), 5% roztwór wodorotlenku sodu, propanon lub butanon

Do probówki wprowadza się 1 cm<sup>3</sup> ketonu i 2 cm<sup>3</sup> roztworu jodu w jodku potasu, a następnie po kropli 5%-owy roztwór NaOH aż roztwór się odbarwi się (należy unikać nadmiaru NaOH). Wytrącają się b. drobne żółte kryształki jodoformu (trijodometanu) o specyficznym zapachu

Reakcja jest charakterystyczna dla metyloketonów, aldehydu octowego, etanolu i alkoholi drugorzędowych zawierających grupę hydroksylową przy drugim atomie węgla.

### Doświadczenie 11. Próba Legala

Próba ta umożliwia wykrycie metyloketonów.

2-butanon, 3-pentanon, cykloheksanon, 5% roztwór nitroprusydku sodowego, etanol, 2M roztwór wodorotlenku sodu, lodowaty kwas octowy.

2-3 krople alkoholowego roztworu badanej substancji zmieszać z 2 kroplami 5% roztworu nitroprusydku sodu i pozostawić na kilka minut. Następnie dodać



1 kroplę 2M roztworu wodorotlenku sodu. W obecności metyloketonów powstaje brunatnoczerwone zabarwienie, które po dodaniu 2 kropli lodowatego kwasu octowego zmienia się na czerwone lub niebieskie.

Stale pochodne aldehydów i ketonów

**Doświadczenie 12. Reakcja z wodorosiarczanem(IV) sodu**

Reakcję tę dają aldehydy i metyloketony. Aldehydy o małych cząsteczkach mogą dawać produkty rozpuszczalne w wodzie.

Aldehyd benzoesowy, nasycony roztwór wodorosiarczanu(IV) sodu

Do próbki nalać 1 cm<sup>3</sup> aldehydu benzoesowego i ok. 10 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu NaHSO<sub>3</sub>. Probówkę zatkać korkiem i intensywnie wytrząsać przez kilka minut aż wydzieli się obfity biały osad.

**Doświadczenie 13. Reakcja z fenylhydrazyną**

Aldehyd benzoesowy, chlorowodorek fenylhydrazyny, octan sodu bezwodny, etanol

.Rozpuścić ok. 0.5 cm<sup>3</sup> aldehydu benzoesowego w 5 cm<sup>3</sup> etanolu. W drugiej próbce przygotować roztwór ok. 0.5 g chlorowodoru fenylhydrazyny i około 0.8 g bezwodnego octanu sodu w 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Oba roztwory należy zmieszać i mocno wytrząsać. Powstaje obfity, żółty osad fenylhydrazonu