

OKRUH 4

Kyslíkaté deriváty uhlovodíků

Alkoholy

Hydroxyderiváty jsou sloučeniny, které mají v molekule jednu nebo více jednovazebných hydroxylových skupin $-OH$, přímo vázaných na uhlík. Podle počtu hydroxylových skupin rozeznáváme monohydroxyderiváty, dihydroxyderiváty až polyhydroxyderiváty.

Hydroxylová skupina $-OH$ může být vázaná na alifatickém nebo alicyklickém uhlíku, hovoříme o **alkoholech**, nebo na aromatickém jádře, potom hovoříme o **fenolech**. Alkoholy podle uhlíku, na kterém je vázaná hydroxylová skupina, rozdělujeme na primární (RCH_2-OH), sekundární (R_2CH-OH) a terciální (R_3C-OH). Protože je vodík méně elektronegativní než kyslík, je vazba $O-H$ polární a to polárnější než vazba $C-O$, a vodík má kyselý charakter. Alkoholy jsou však slabší kyseliny ve srovnání s vodou.

Příprava ethoxidu sodného a jeho rozklad

Acidita alkoholů je nižší než acidita vody, proto když chceme připravit z alkoholu a hydroxidu alkoxid, musíme z reakčního prostředí odstranit vodu, abychom posunuli rovnováhu ve prospěch alkoxidu. V laboratoři připravujeme alkoxid působením alkalického kovu na alkohol. V případě ethanolu a sodíku vznikne ethoxid sodný. Přidáme-li k alkoxidu látku s kyselějším vodíkem než je vodík alkoholu, dojde k podvojnému rozkladu a vznikne sůl alkalického kovu a přidané látky a regeneruje se alkohol.

Chemikálie: ethanol - absolutní C_2H_5OH

kovový sodík - Na

indikátorový papírek

Provedení: Do zkumavky dáme 1 - 2 ml absolutního ethanolu, indikátorovým papírkem se přesvědčíme o jeho neutralitě a potom do ethanolu vložíme kousek kovového sodíku (velikosti hrachového zrnka), který jsme osušili mezi listy filtračního papíru. Proběhne bouřlivá exotermní reakce, při které se uvolňuje vodík. Po zreagování sodíku reakční směs ochladíme ponořením zkumavky do nádoby se směsí vody a ledu. Po ochlazení reakční směsi se vyloučí sraženina ethoxidu sodného.

Vzniklý ethoxid sodný podrobíme rozkladu vodou a indikátorovým papírkem se pře- svědčíme o vzniku hydroxidu.

Upozornění! Zbytky kovového sodíku likvidujeme nejprve přelitím ethanolem a potom teprve vodou. Stejným způsobem očistíme i použitý nůž a pinzetu.

Oxidace ethanolu

Primární a sekundární alkoholy podléhají oxidaci. Jako oxidační činidlo lze použít manganistan draselný, chromovou směs (směs dvojchromanu draselného a kyseliny sírové) nebo oxidu měďnatého. Oxidací primárních alkoholů vznikají aldehydy a karboxylové kyseliny, oxidací sekundárních alkoholů vznikají ketony. Terciální alkoholy jsou vůči oxidačním činidlům stálé.

Chemikálie: ethanol - C_2H_5OH

methanol - CH_3OH

manganistan draselný - $KMnO_4$

dvojchroman draselný - 0,5 M vodný roztok $K_2Cr_2O_7$

kyselina sírová - 2 M roztok H_2SO_4

Schiffovo činidlo

měděný drát - Cu

Provedení:

Oxidace methanolu

Do zkumavky dáme několik kapek methanolu. Do pinzety vezmeme kousek měděné spirály (lze ji vyrobit z měděného drátu) a zahřejeme ji do červeného žáru. Jakmile vyjmeme spirálu z ohně, přesvědčíme se, že se pokryla na povrchu černou vrstvou oxidu měďnatého. Ještě horkou spirálu ihned ponoříme do methanolu. Pozorujeme, že se černý povrch spirály mění ve zlatový a ze zkumavky je cítit zápach formaldehydu. Formaldehyd lze dokázat přidáním 2 kapek Schiffova činidla. Bezbarvý roztok přechází v malinově zbarvený a jeho intenzita postupně roste.

Oxidace ethanolu

Do dvou zkumavek dáme po 1 ml ethanolu. Do první zkumavky přidáme několik zrnek manganistanu draselného a zkumavku mírně zahřejeme nad kahanem. Pozorujeme, jak fialové zbarvení manganistanu draselného postupně přechází na hnědé a ze zkumavky je cítit zápach acetaldehydu. Do druhé zkumavky dáme 0,5 ml 2 M kyseliny sírové a přidáme 1 ml 0,5 M roztoku dvojchromanu draselného. Vzniklý oranžově zbarvený roztok mírně zahřejeme nad kahanem až do změny barvy. Obvykle se již za několik vteřin barva roztoku změní na modro-zelenou. Současně se objeví charakteristický zápach acetaldehydu. Vzniklý acetaldehyd kromě čichové zkoušky dokážeme pomocí Schiffova činidla, podobně jako v případě formaldehydu.

Koncentrování roztoku ethanolu

Ethanol se s vodou mísí v každém poměru. Jestliže ke směsi ethanolu a vody přidáme sůl, která je velmi dobře rozpustná ve vodě, ale prakticky nerozpustná v ethanolu, můžeme do značného stupně ethanol z původního roztoku oddělit. Takovou solí je například uhličitán draselný.

Chemikálie: ethanol - C_2H_5OH

uhličitán draselný - bezvodý K_2CO_3

Provedení: Do zkumavky s 2 ml ethanolu přidáme 3 ml destilované vody. Přibližně 1 ml odebereme do porcelánové misky a přesvědčíme se, že nehoří. Ke zředěnému ethanolu ve zkumavce přidáváme bezvodý uhličitán draselný, dokud se v roztoku rozpouští a dokud se roztok nerozvrství. Po rozvrstvení se dole usadí vrstva vodného roztoku uhličitánu, nahoře pak vrstva přibližně 92% roztoku ethanolu ve vodě. Pipetou odebereme několik ml z horní vrstvy a zapálíme ji na porcelánové misce. Na rozdíl od původního roztoku snadno hoří.

Hoření ethanolu

Chemikálie: ethanol - 96 % C_2H_5OH

barytová voda - nasycený roztok $Ba(OH)_2$

Provedení: Na porcelánovou misku nalejeme asi 1 ml ethanolu. Ethanol zapálíme a nad plamenem podržíme větší kádinku. Pozorujeme, jak se stěny kádinky orosí. Po obrácení přilejeme do kádinky barytovou vodu. Voda se zakalí.

Reakce glycerolu s hydroxidem měďnatým v alkoholickém prostředí

Alkalické hydroxidy srážejí z roztoků soli těžkých kovů jejich hydroxidy jako nerozpustné sraženiny. Například z roztoku měďnatých soli se přidáním hydroxidu sodného ihned vylučuje ve vodě nerozpustný modrý hydroxid měďnatý. Jestliže k tomuto hydroxidu přidáme glycerol, pozorujeme, že dochází k rozpuštění sraženiny za tvorby modrého zbarvení. Zbarvení je způsobeno ve vodě rozpustným glycerátem měďnatým a je důkazem, že trojmocný glycerol rozpouští hydroxid měďnatý, tj. projevuje vlastnosti kyseliny.

Chemikálie: síran měďnatý - 0,2 M vodný roztok CuSO_4
hydroxid sodný - 2 M vodný roztok NaOH
glycerol

Provedení: Do zkumavky dáme 1 ml 0,2 M roztoku síranu měďnatého, přidáme 1 ml 2 M roztoku hydroxidu sodného a protřepeme. Okamžitě se vytvoří světle modrá sraženina. K této směsi přidáme 0,5 ml glycerolu a důkladně protřepeme. Sraženina se rozpustí a vznikne tmavě modře zbarvený roztok.

Reakce na rozlišení primárních, sekundárních a terciálních alkoholů

Primární, sekundární a terciální alkoholy podléhají nukleonní substituci působením halogenidového iontu rozdílným způsobem. Zatímco terciální alkohol podléhá velice snadno monomolekulární nukleonní substituci za vzniku terciárního alkylchloridu, reakci sekundárního alkoholu je třeba katalyzovat a primární alkohol tímto způsobem vůbec nereaguje. Na této skutečnosti je založený Lucasův test na rozlišení alkoholů.

Chemikálie: butanol - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
sekundární butanol - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
terciální butanol - $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
kyselina chlorovodíková - koncentrovaná HCl
kyselina dusičná - koncentrovaná HNO_3
dusičnan stříbrný - 2% vodný roztok AgNO_3
Lucasovo činidlo - návod na přípravu viz kapitola Příprava činidel

Provedení: Do tří zkumavek s primárním, sekundárním a terciálním butanolem přidáme po 2 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a protřepeme. Ve zkumavce s terciálním butanolem se oddělí nerozpustný butylchlorid v horní vrstvě. Tuto vrstvu oddělíme, přidáme koncentrovanou kyselinu dusičnou a několik kapek roztoku dusičnanu stříbrného. Ve zkumavce vznikne bílá sraženina chloridu stříbrného, která na světle šedne. Do zbývajících zkumavek přidáme po 3 ml Lucasova činidla a důkladně protřepeme. Ve zkumavce se sekundárním alkoholem se směs zakalí a po delším stání se také oddělí vrstva sekundárního butylchloridu. Roztok ve zkumavce s primárním butanolem zůstane i po delším stání čirý.

Fenoly

Fenoly jsou organické látky s hydroxylovou skupinou vázanou na aromatický uhlík. Podle počtu hydroxylových skupin na aromatickém jádře je dělíme na: jednosytné (fenol, kresol, naftol), dvojsytné (pyrokatechol, resorcinol, hydrochinon) a trojsytné (pyrogallol). Fenoly jsou převážně pevné krystalické, ve vodě málo rozpustné látky.

Kyselý charakter fenolu

Fenol je silnější kyselinou než alkoholy nebo voda. Fenolátový aniont je stabilnější než aniont ethoxidový, protože je stabilizován delokalizací volných elektronů z kyslíku na aromatický kruh (+M efekt).

Chemikálie: fenol - C_6H_5OH

hydroxid sodný - 10% vodný roztok -NaOH

kyselina chlorovodíková - 10% HCl

Provedení: Do zkumavky s 3 ml vody přidáme trochu fenolu až se vytvoří emulze. Pomocí indikátorového papírku změříme hodnotu pH. Do zkumavky přidáme asi 2 ml 10% roztoku hydroxidu sodného a protřepeme. Zákal úplně zmizí. Okyselíme-li roztok kyselinou chlorovodíkovou, dojde k opětovnému oddělení fenolu ve formě drobných kapek.

Barevné reakce fenolů

Fenoly tvoří s roztokem chloridu železitého charakteristicky zbarvené komplexní železité soli. Tato reakce je charakteristickou pro hydroxylové skupiny aromatických uhlovodíků.

Chemikálie: fenol - 1% vodný roztok C_6H_5OH

chlorid železitý - 1% vodný roztok $FeCl_3$

kyselina chlorovodíková - 2 M vodný roztok HCl

anilín - $C_6H_5NH_2$

chlorové vápno - nasycený vodný roztok

amoniak - 2 M vodný roztok NH_4OH

Provedení:

Reakce s $FeCl_3$

Ke 3 ml 1% vodného roztoku fenolu přidáme 1 ml 1% vodného roztoku chloridu železitého. Vznikne fialové zbarvení. K tomuto roztoku přidáme několik kapek 2 M kyseliny chlorovodíkové. Zbarvení okamžitě zmizí.

Indofenolová reakce

Do zkumavky s 3 ml vodného roztoku fenolu přidáme kapku anilínu a 2 ml nasyceného vodného roztoku chlorového vápna. Nejdříve vznikne špinavě fialové zbarvení, které se přidavkem hydroxidu amonného změní na jasně modré.

Důkaz některých důležitých fenolů

V následujících pokusech budou ukázány barevné reakce některých důležitých fenolů, které slouží k identifikaci těchto sloučenin. Dalším způsobem identifikace fenolů jsou reakce, při kterých vznikají z fenolů vhodné deriváty a určí se jejich body tání. V tabulkách, kde jsou tyto údaje sestaveny podle stoupajících hodnot, lze pak nalézt hledaný fenol.

Chemikálie: α - a β - naftol

pyrokatechol - 1% vodný roztok $C_6H_4(OH)_2$

rezorcinol

hydrochinon

pyrogallol

hydroxid sodný - 10% vodný roztok NaOH

formaldehyd - 40% vodný roztok CH₂O
hydroxid amonný - 10% vodný roztok NH₄OH
formaldehyd - pevný CH₂O
kyselina sírová - 75% H₂SO₄, koncentrovaná H₂SO₄
kyselina vinná - krystalická kyselina 2,3-dihydroxybutandiová
kyselina octová - koncentrovaná CH₃COOH
hexakynoželezitan draselný - 0,5% vodný roztok K₃[Fe(CN)₆]
síran měďnatý - 10% vodný roztok CuSO₄
kyselina chlorovodíková - koncentrovaná HCl

Provedení:

Reakce α - a β - naftolu

Do dvou zkumavek s 5 ml 40% NaOH přidáme 0,01 g α - a 0,01 g β - naftolu. K oběma roztokům přidáme několik kapek 40% roztoku formaldehydu a zkumavky mírně zahřejeme. Roztok ve zkumavce s α -naftolem se zbarví nejdříve zeleně, později modře. β -naftol zbarvení nedává. Do zkumavky s 5 ml 10% roztoku hydroxidu amonného přidáme asi 0,01 g β - naftolu a protřepeme. Roztok ve zkumavce fialově fluoreskuje.

Reakce pyrokatecholu

K 0,5 ml 1% vodného roztoku pyrokatecholu přidáme několik krystalků formaldehydu a 2 ml 75% kyseliny sírové. Obsah zkumavky řádně protřepeme. Roztok se zbarví červenofialově.

Reakce rezorcinolu

Do zkumavky s 0,05 g rezorcinolu a 0,1 g kyseliny vinné přidáme 10 kapek koncentrované kyseliny sírové. Obsah zkumavky mírně zahřejeme. Po zahřátí se roztok zbarví karmínově červeně.

Reakce hydrochinonu

Do zkumavky s 5 ml vody přidáme asi 0,01 g hydrochinonu a roztok okyselíme kapkou kyseliny octové. K roztoku přidáme několik kapek 1% vodného roztoku hexakynoželezitanu draselného a po protřepání ještě několik kapek 5% vodného roztoku síranu měďnatého. Vytvoří se červená sraženina.

Reakce pyrogalolu.

Ve zkumavce smícháme 0,01 g pyrogalolu a 1 ml koncentrované kyseliny octové. Po přidání 5 kapek 40% vodného roztoku formaldehydu směs opatrně zahřejeme k varu. Po okyselení směsi několika kapkami koncentrované kyseliny chlorovodíkové vznikne červené zbarvení.

Redukční vlastnosti vícefunkčních fenolů

Chemikálie:hydroxid sodný - 20% vodný roztok NaOH

pyrokatechol - 1% vodný roztok

rezorcinol - 1% vodný roztok

hydrochinon - 1% vodný roztok

dusičnan stříbrný - 2% vodný roztok AgNO₃

bromid draselný - 10% vodný roztok KBr

uhličitan sodný - 10% vodný roztok Na₂CO₃

Fehlingovo činidlo - viz kapitola Příprava činidel

Provedení: Do tří zkumavek s 3 ml roztoků pyrokatecholu, rezorcinolu a hydrochinonu přidáme několik kapek 20% roztoku hydroxidu sodného a protřepeme. Pozorujeme změny zbarvení roztoků.

Do 20 ml destilované vody dáme několik kapek 2% vodného roztoku dusičnanu stříbrného a roztok rozdělíme do tří zkumavek. Do každé zkumavky přidáme několik kapek 10% vodného roztoku bromidu draselného. Vznikne bílá sraženina bromidu stříbrného. Do první zkumavky dáme několik kapek 1% roztoku pyrokatecholu, do druhé rezorcinolu a do třetí hydrochinonu. Do každé zkumavky potom ještě přidáme několik kapek 10% vodného roztoku uhličitanu sodného. Pozorujeme, ve které zkumavce se nejrychleji vyloučí stříbro (obsah zkumavky tmavne).

Ke 2 ml vodných roztoků pyrokatecholu, rezorcinolu a hydrochinonu ve zkumavkách přidáme 1 ml Fehlingova činidla, připraveného smísením stejného objemového množství roztoků I a II. Pozorujeme, který ze zkoušených fenolů má větší redukční schopnosti.

Chemiluminiscence při oxidaci pyrogalolu

Pokus provádějte v digestoři!

Chemikálie: pyrogalol

formaldehyd - 38% vodný roztok CH_2O

uhličitan draselný - 0,5% vodný roztok K_2CO_3

peroxid vodíku - 30% H_2O_2

Provedení: Nejdříve připravíme dva roztoky:

1. roztok: V baňce rozpustíme 1 g pyrogalolu v 10 ml vody a přidáme 10 ml 38% vodného roztoku formaldehydu.

2. roztok: V kádince smícháme 10 ml 0,5% vodného roztoku uhličitanu draselného s 20 ml 30% peroxidu vodíku.

Baňku s 1. roztokem upevníme do stojanu a pod ni postavíme větší porcelánovou misku (pro překypělou kapalinu při bouřlivém průběhu reakce). Pak zatemníme místnost a oba roztoky smícháme. Brzy se objeví červenooranžové světélkování.

Ethery

Ethery, alkoxidy uhlovodíků, odvozujeme od uhlovodíků nahrazením vodíku alkoxi skupinou R-O-

Ethery mají mnohem menší teplotu varu než s nimi izomerní alkoholy, protože jejich molekuly nejsou schopné, na rozdíl od alkoholů, vytvářet vodíkové vazby. S vodou se kromě tetrahydrofuranu a dioxanu nemísí, jsou však mísitelné s většinou organických rozpouštědel.

Příprava diethyletheru z ethanolu

Diethylether lze připravit dehydratací ethanolu koncentrovanou kyselinou sírovou. Dehydratací dvou molekul ethanolu vzniká jedna molekula diethyletheru.

Chemikálie: ethanol - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

kyselina sírová - koncentrovaná H_2SO_4

Provedení: Do suché zkumavky nalejeme 2 ml ethanolu a přidáme 2 ml koncentrované kyseliny sírové. Zkumavku uchopíme do držáku a opatrně zahříváme, až obsah zkumavky zhnědne. Zhnědnutí je způsobeno částečným zuhelnatěním alkoholu. Unikající diethylether identifikujeme snadno podle charakteristického zápachu.

Zkouška na peroxidy

Pokus provádějte v digestoři!

Chemikálie: diethylether - $C_2H_5OC_2H_5$

síran železnatý - $FeSO_4$

thiokyanatan draselný - KSCN

Provedení: Do zkumavky dáme asi 2 ml etheru, který byl delší dobu uskladněn, přidáme několik kapek čerstvě připraveného roztoku síranu železnatého. Původně zelený roztok síranu zhnědne. Přidáním roztoku thiokyanatanu draselného obsah zkumavky zčervená.

Pokusy s etherem

Diethylether je látka s velmi nízkým bodem varu, která se v důsledku toho rychle odpařuje a odnímá okolí značné množství tepla. Proto se používá v chladících směsích, například s pevným oxidem uhličitým. Páry etheru jsou těžší než vzduch. Ether je velmi dobré rozpouštědlo organických sloučenin, které se nemísí s vodou, užívá se tedy k extrakci organických látek.

Chemikálie: diethylether - $C_2H_5OC_2H_5$

jod - I_2

Provedení: Na teploměr namotáme kousek vaty namočený v etheru. Na chomáč vaty foukáme, aby se ether rychleji odpařil a pozorujeme změnu teploty na stupnici teploměru. Podobně dáme několik kapek etheru na dlaň. Teplo nutné k rychlému odpaření etheru je odebíráno z okolí, proto pozorujeme pokles teploty na teploměru nebo chlad na dlani.

Páry etheru jsou těžší než vzduch. Do malé nálevky, jejíž stopka je prodloužená hadičkou zakončenou zúženou trubičkou, dáme chomáček vaty namočený v etheru. Po chvíli zapálíme etherové páry u ústí trubičky.

Ether je výborným rozpouštědlem. Do zkumavky dáme asi 5 ml destilované vody a přidáme několik krystalků jodu a pro- třepeme. Slabý roztok jodu ve vodě slijeme do jiné zkumavky a přidáme asi 2 ml etheru a protřepeme. Vytvoří se vrstvička roztoku jodu v etheru. Oddělíme vodu a etherový extrakt vlijeme na hodinové sklíčko. Po odpaření etheru se na sklíčku objeví krystalky jodu.

Zapalování par etheru ozonem

Pokus provádějte v digestoři!!!

Chemikálie: diethylether - $C_2H_5-O-C_2H_5$

manganistan draselný - krystalický $KMnO_4$

kyselina sírová - koncentrovaná H_2SO_4

Provedení: Do stojanu upevníme šikmo lepenkový žlábek (10 x 60 cm) tak, aby jeho dolní konec byl asi 5 cm nad porcelánovou miskou. Do kuželové baňky o objemu 100 ml dáme 1 - 2 ml etheru a baňku v dlani zahřejeme. Do misky vlijeme 1- 2 ml koncentrované kyseliny sírové a přidáme asi půl malé lžičky manganistanu draselného. Ihned poté nalijeme do lepenkového žlábků páry etheru. Páry etheru mají větší hustotu než vzduch a stékají žlábkem nad připravenou reakční směs, kde reaguje se vznikajícím ozonem, který vzniká reakcí manganistanu draselného s kyselinou sírovou.