

## OKRUH 6

### Karbonylové sloučeniny

Vlastnosti karbonylových sloučenin jsou dány jejich charakteristickou skupinou. Vzhledem k vyšší elektronegativitě atomu kyslíku je karbonylová skupina polární. Rozdílné elektronové rozdělení na karbonylové skupině dovoluje jak nukleonlní, tak i elektronfilní adice na tuto skupinu. Kromě toho působí také karbonylová skupina na vodíkové atomy vázané na sousedícím atomu uhlíku ( $\alpha$ -uhlíku) tak, že zvyšuje jejich kyselost. Aldehydy se snadno oxidují na karboxylové kyseliny, ketony snadné oxidaci nepodléhají. Redukcí aldehydů lze připravit primární alkoholy, redukci ketonů vznikají alkoholy sekundární.

#### Aldehydy

##### Oxidačně redukční vlastnosti aldehydů

Chemikálie: acetaldehyd ( $\text{CH}_3\text{COH}$ )

formaldehyd ( $\text{HCHO}$ )

amoniakální roztok hydroxidu stříbrného ( $\text{AgOH}$ )

1 % vodný roztok formaldehydu

10% vodný roztok formaldehydu

10 % vodný roztok hydroxidu sodného ( $\text{NaOH}$ )

2 % vodný roztok síranu měďnatého ( $\text{CuSO}_4$ )

Provedení: Do zkumavky s dobře těsnící zátkou vlijeme 1 ml methanolu. V oxidačním plameni kahanu zoxidujeme měděnou spirálu zahřátím do červena a rychle ji hodíme do zkumavky a ne příliš těsně uzavřeme zátkou. Oxidací vzniklý  $\text{CuO}$  se zredukuje na methanol se oxiduje na formaldehyd.

##### Oxidace formaldehydu

Do zkumavky vyčištěné povařením s 10 %  $\text{NaOH}$  vypláchnuté destilovanou vodou, nalijeme 4-5 ml amoniakálního roztoku  $\text{AgOH}$ . Přilijeme 1 ml 1 % roztoku formaldehydu a mírně zahřejeme. Roztok mírně zežloutne a ze zřetelného zápachu amoniaku se na stěnách zkumavky vyloučí elementární stříbro (stříbrné zrcátko).

##### Oxidace aldehydu hydroxidem měďným

Ve zkumavce smícháme několik kapek 10 % formaldehydu, 3-4 ml 10%  $\text{NaOH}$  a po kapkách přidáváme 2 % roztok síranu měďnatého, až vznikne zákal. Při zahřívání pozorujeme vznik sraženiny  $\text{CuOH}$  žluté barvy, které přejde do červené (červený oxid měďnatý) a dále až do vzniku kovové mědi.

##### Příprava acetaldehydu z ethanolu a jeho důkaz

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

chromová směs

Schiffovo činidlo

hydrogensířičitan sodný -  $\text{NaHSO}_3$

Lugolův roztok

Provedení: Do zkumavky vlijeme 2 - 3 ml chromové směsi, přidáme 1 ml ethanolu a varný kamínek. Zkumavku uzavřeme zátkou opatřenou zahnutou odvodnou trubičkou a opatrně zahříváme. Konec odvodné trubičky zavedeme do zkumavky s odbarveným Schiffovým činidlem tak, aby konec trubičky sahal asi 1 mm nad hladinu roztoku činidla. Původně oranžová chromová směs se zbarví do zelena a

unikající páry acetaldehydu reagují s odbarveným Schiffovým činidlem za vzniku fialového zbarvení. Při zavádění par acetaldehydu do Lugolova roztoku, je po chvíli cítit charakteristický zápach jodoformu.

### **Příprava formaldehydu oxidací methanolu**

Chemikálie: methanol -  $\text{CH}_3\text{OH}$

spirála z měděného drátu

Provedení: Do zkumavky dáme asi 1 ml methanolu. V oxidačním plameni kahanu zahřejeme do červena měděnou spirálu a vhodíme ji do zkumavky s ethanolem. Černá vrstva  $\text{CuO}$ , pokrývající povrch spirály zmizí. Oxidací vzniklý  $\text{CuO}$  se zredukuje na měď a methanol je oxidován na formaldehyd.

### **Redukční vlastnosti aldehydů**

Chemikálie: formaldehyd - 10% vodný roztok  $\text{HCHO}$

Tollensovo činidlo (viz. Příprava činidel)

hydroxid sodný - 10% vodný roztok  $\text{NaOH}$

síran měďnatý - 2% vodný roztok  $\text{CuSO}_4$

amoniak - koncentrovaný roztok  $\text{NH}_4\text{OH}$

Provedení: Do zkumavky, vyčištěné povařením s 10%  $\text{NaOH}$  a vypláchnuté destilovanou vodou, nalejeme 3 ml Tollensova činidla a přidáme několik kapek formaldehydu. Směs mírně zahřejeme. Po chvíli se kapalina zbarví tmavě a na stěnách se začne usazovat vyredukované stříbro jako stříbrné zrcátko.

*Poznámka: Zahřívání nesmí být prudké, protože redukce probíhá příliš rychle a vznikne jen černá sraženina stříbra.*

Oxidace formaldehydu hydroxidem měďnatým.

Do čisté zkumavky smícháme několik kapek 10% formaldehydu a 3 ml 10%  $\text{NaOH}$ . Ke směsi přidáme po kapkách 2% roztok  $\text{CuSO}_4$  až vznikne zákal. Zkumavku opatrně zahříváme a pozorujeme barevné změny ve zkumavce.

### **Oxidace benzaldehydu**

Chemikálie: benzaldehyd -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

manganistan draselný - zředěný vodný roztok  $\text{KMnO}_4$

Provedení: Na hodinové sklíčko dáme několik kapek benzaldehydu a necháme asi 20 minut stát při laboratorní teplotě. Po této době se na sklíčku vyloučí bílé případně nažloutlé krystalky kyseliny benzoové. Do velmi zředěného roztoku manganistanu draselného dáme několik kapek benzaldehydu a obsah zkumavky protřepeme. Původně fialová barva roztoku se téměř okamžitě mění na hnědou.

### **Příprava hexamethylentetraminu (urotropinu)**

Chemikálie: formaldehyd - 40% vodný roztok  $\text{HCHO}$

amoniak - koncentrovaný roztok  $\text{NH}_4\text{OH}$

kyselina chlorovodíková - 2 M vodný roztok  $\text{HCl}$

Provedení: V malé porcelánové misce smícháme 2 ml formaldehydu a stejné množství amoniaku. Roztok velmi opatrně odpaříme do sucha. V misce zůstanou bílé krystalky urotropinu.

Část krystalků rozpustíme ve vodě a změříme pH roztoku. Potom přidáme několik kapek 2 M HCl a obsah zkumavky za protřepávání povaříme. Objeví se charakteristický zápach formaldehydu.

#### **Oxidace formaldehydu peroxidem vodíku**

Chemikálie: formaldehyd - 40% vodný roztok HCHO

peroxid vodíku - 30% vodný roztok H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Provedení: Ve zkumavce smícháme 3 ml peroxidu vodíku a 3 ml formaldehydu, přidáme varný kamínek a zkumavku uzavřeme zátkou s odvodnou trubičkou. Sestavíme aparaturu na jímání plynu pod vodou podle obrázku. Směs peroxidu a formaldehydu opatrně zahříváme. Nejdříve necháme plyn z aparatury volně unikat (jedná se o vzduch z aparatury a směs vzduchu s vodíkem) a po chvíli jímáme vznikající vodík do zkumavky naplněné vodou. Najímaný vodík zapálíme u ústí zkumavky hořící špejlí. Pozor: Vodík tvoří se vzduchem výbušnou směs!!!

#### **Příprava aminoplastu**

Chemikálie: formaldehyd - 40% vodný roztok HCHO

močovina - krystalická (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO

kyselina chlorovodíková - koncentrovaná HCl

Provedení: Ve zkumavce se 3 ml formaldehydu rozpustíme 1 g močoviny, přidáme kapku koncentrované kyseliny chlorovodíkové a zkumavku zahříváme ve vodní lázni na 80 °C .Po chvíli začne obsah zkumavky tuhnout. Ve zkumavce vznikl kondenzací močoviny s formaldehydem aminoplast.

#### **Kondenzace acetaldehydu v alkalickém prostředí -aldolová kondenzace**

Chemikálie: acetaldehyd - CH<sub>3</sub>CHO

hydroxid sodný - 20% vodný roztok NaOH

Provedení: Do zkumavky se 3 ml vody přidáme 1 ml acetaldehydu a 0,5 ml roztoku hydroxidu sodného. Směs protřepeme a zahříváme na vodní lázni. Obsah zkumavky zhnědne, případně zhoustne.

Chemismus:

#### **Adice hydrogensířičitanu sodného na acetaldehyd**

Chemikálie: acetaldehyd - CH<sub>3</sub>CHO

hydrogensířičitan sodný - nasycený roztok NaHSO<sub>3</sub>

kyselina chlorovodíková - 10% vodný roztok HCl

Provedení: Do zkumavky dáme 0,5 ml acetaldehydu a přidáme 3 ml nasyceného roztoku hydrogensířičitanu sodného. Zkumavku chladíme a třepeme tak dlouho, až vznikne krystalická látka. Po přidání několika kapek zředěné kyseliny chlorovodíkové se krystalky rychle rozpustí.

#### **Příprava acetonu z octanu sodného**

Chemikálie: octan sodný - bezvodý práškový CH<sub>3</sub>COON a

Lugolův roztok

nitroprussid sodný - krystalický Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>]NO

kyselina chlorovodíková - 20% vodný roztok HCl

hydroxid sodný - 10% vodný roztok NaOH

Provedení: Do suché zkumavky vsypeme 2 g bezvodého octanu sodného. Zkumavku uzavřeme zátkou se zahnutou odvodnou trubičkou. Zkumavku upneme do stojanu v téměř vodorovné poloze a opatrně zahříváme. Jakmile se sůl roztaví a obsah zkumavky začne hnědnout, zavedeme odvodnou trubičku do zkumavky s 2 -3 ml vody (trubička musí být ponořena ve vodě). Za několik vteřin je reakce ukončena a ze zkumavky je cítit vůně acetonu. Do zkumavky, kde jsme tavili octan sodný dáme několik kapek kyseliny chlorovodíkové a pozorujeme rozklad vzniklého uhličitanu sodného. Obsah zkumavky s acetonem rozdělíme na dvě poloviny. K první přidáme několik kapek Lugolova roztoku a zkumavku opatrně zahřejeme. Při zahřívání je cítit charakteristický zápach jodoformu.

Do druhé poloviny roztoku přidáme několik krystalků nitroprussidu sodného a roztok zalkalizujeme několika kapkami roztoku NaOH .Roztok se okamžitě zbarví červeně.

#### **Důkaz acetonu roztokem salicylaldehydu**

Chemikálie: aceton -  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

salicylaldehyd - (0-hydroxybenzaldehyd)

kyselina sírová - koncentrovaná  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Provedení: Do zkumavky dáme asi 0,5 ml acetonu a přidáme stejné množství salicylaldehydu. Potom přidáme asi 4 ml vody a nakonec 2 ml koncentrované kyseliny sírové. Zkumavku opatrně zahříváme ve vodní lázni asi 15 minut a pozorujeme změny barvy horní vrstvičky.

#### **Legalova zkouška**

Chemikálie: aceton -  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

nitroprussid sodný - 0,5% čerstvě připravený vodný roztok  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5]\text{NO}$

hydroxid sodný -10% vodný roztok NaOH

Provedení: K několika kapkám acetonu přidáme asi 2 ml čerstvě připraveného roztoku nitroprussidu sodného a roztok zalkalizujeme asi 10 kapkami 10ml% NaOH.. Vznikne červenohnědé zbarvení.