Jakościowa analiza związków organicznych
Wykrywanie wybranych grup funkcyjnych

Cel: przeprowadzenie szeregu prostych reakcji, wykonywanych w skali probówkowej, dotyczących wykrywania podstawowych grup funkcyjnych obecnych w związkach organicznych.

Ćwiczenie dotyczące identyfikacji grupy funkcyjnej związku organicznego stanowi kontynuację ćwiczenia, w którym student określał grupę rozpuszczalności.

Zestawienie reakcji, które student powinien potrafić scharakteryzować jest przedstawione poniżej. Dla każdej reakcji student powinien umieć / wiedzieć:

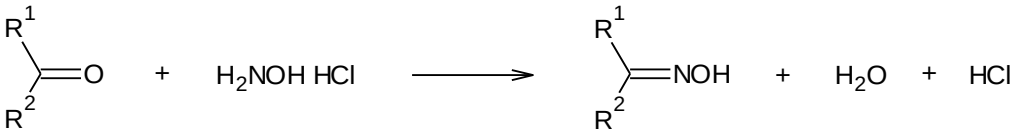
- jakich związków organicznych i jakich ich właściwości chemicznych dotyczy dana reakcja (np. reakcja z chloroformem i chlorkiem glinu służy do wykrywania układu aromatycznego);
- jak przedstawić przebieg tej reakcji za pomocą równania;
- jakie efekty wizualne powinny pojawić się podczas wykonywania reakcji (np. pojawienie się / zanik / zmiana zabarwienia, wydzielenie się pęcherzyków gazu, pojawienie się zapachu, wytrącenie osadu;
- jak zinterpretować uzyskane wyniki (np. pojawienie się pomarańczowego zabarwienia w reakcji z chloroformem i chlorkiem glinu świadczy o obecności układu aromatycznego, zaś pojawienie się jedynie bladożółto/kremowego zabarwienia nie świadczy o obecności układu aromatycznego).

Studenta NIE OBOWIĄZUJE znajomość metody przeprowadzenia danej reakcji ani zastosowanych w niej odczynników.

1. ALDEHYDY I KETONY

1.1 Reakcje wspólne dla aldehydów i ketonów

- Reakcja z chlorowodorkiem hydroksyloaminy



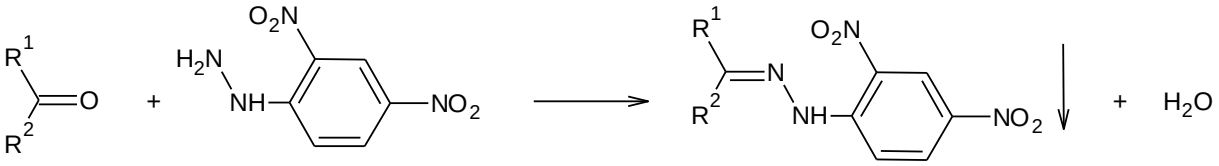
Odczynniki:

- etanolowy roztwór NH_2OH z oranżem metylowym i NaOH o pH = 3,7 – 3,9

Wykonanie i interpretacja:

Do kilku kropel odczynnika dodaje się jedną kroplę lub kilka kryształków badanej substancji. **Obecność grupy karbonylowej powoduje zmianę zabarwienia pomarańczowego na czerwony.** W razie potrzeby probówkę można delikatnie podgrzać.

- Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną



Odczynniki:

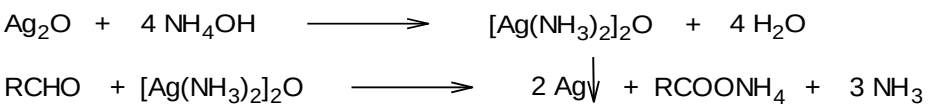
- roztwór 2,4-dinitrofenylohydrazyny w rozcieńczonym etanolu z dodatkiem kwasu siarkowego (VI)
- etanol

Wykonanie i interpretacja:

Dwie krople lub 50 mg badanej substancji rozpuszcza się w jak najmniejszej objętości etanolu, nasyca uzyskany roztwór wodą i dodaje do 3 ml odczynnika. **Obecność grupy karbonylowej powoduje wydzielenie barwnego krystalicznego osadu lub rzadziej oleju.**

1.2 Reakcje rozróżniające aldehydy od ketonów

- Reakcja z odczynnikiem Tollensa



Odczynniki:

- 5% roztwór azotanu (V) srebra
- 10% wodny roztwór wodorotlenku sodu
- 2% wodny roztwór wodorotlenku amonu
- etanol

Wykonanie i interpretacja:

Odczynnik Tollensa należy każdorazowo przygotować przed wykonaniem reakcji jakościowej. W tym celu w czystej probówce miesza się 2 ml 5% roztworu azotanu (V) srebra z 1 kroplą 10% roztworu wodorotlenku sodu. Ciągle wstrząsając dodaje się kroplami roztwór 2% roztworu wodorotlenku amonu aż do rozpuszczenia się osadu. Należy unikać nadmiaru wodorotlenku amonu. Do 3 ml sporządzonego *ex tempore* odczynnika Tollensa dodaje się 3 krople analizowanej substancji. Jeżeli badana substancja jest nierozpuszczalna w wodzie, należy rozpuścić ją w jak najmniejszej ilości etanolu. Po wymieszaniu pozostawia się probówkę w temperaturze pokojowej. Po pewnym czasie **na ściankach probówki wydziela się lustro srebrowe świadczące o obecności grupy aldehydowej** i potwierdzające jej właściwości redukcyjne.

- Reakcja z odczynnikiem Schiffa

Odczynniki:

- odczynnik Schiffa (wodny roztwór fuksyny odbarwiony kwasem siarkowym (IV)
- etanol

Wykonanie i interpretacja:

Do wodnego lub metanolowego roztworu badanej substancji dodaje się ciągle mieszając 2 ml odczynnika Schiffa. **Pojawienie się zabarwienia purpurowofioletowego świadczy o obecności grupy aldehydowej**.

1.3 Wykrywanie metyloketonów

- Próba Legala

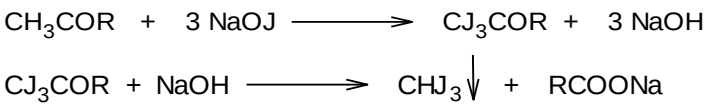
Odczynniki:

- wodny roztwór nitroprusydku sodu
- etanol
- 2M wodny roztwór wodorotlenku sodu
- lodowaty kwas octowy

Wykonanie i interpretacja:

2 krople wodnego lub etanolowego roztworu badanej substancji miesza się z 2 kroplami roztworu nitroprusydku sodu i po upływie kilku minut dodaje się 2 krople 2M roztworu wodorotlenku sodu. **Pojawienie się brunatnoczerwonego zabarwienia, które po dodaniu 2 kropli lodowatego kwasu octowego zmienia się na czerwone lub niebieskie świadczy o obecności metyloketonów.**

- Reakcja jodoformowa



Odczynniki:

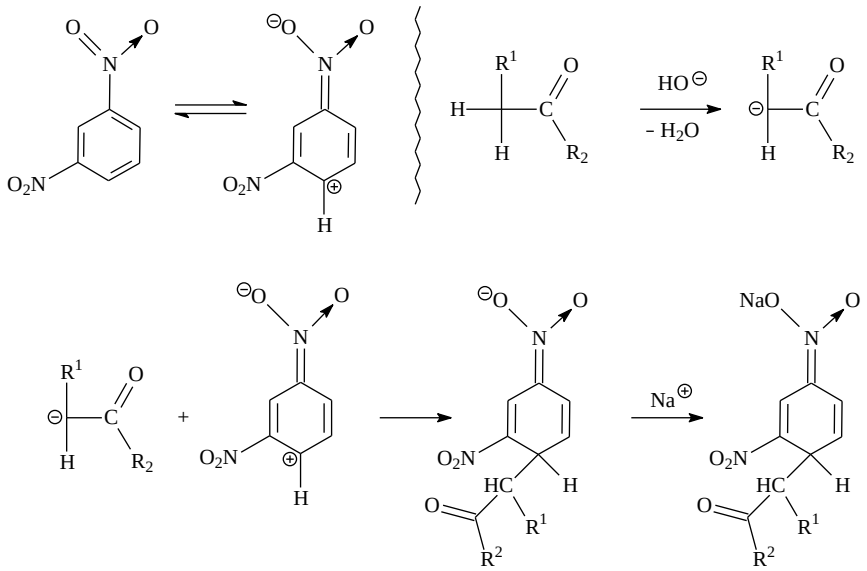
- dioksan
- 5% wodny roztwór wodorotlenku sodu
- odczynnik Lugola (wodny roztwór jodu w jodku potasu)

Wykonanie i interpretacja:

100 mg lub 5 kropli badanej substancji rozpuszcza się w wodzie lub w mieszaninie wody i dioksanu, alkalizuje 2 ml 5% roztworu wodorotlenku potasu i ciągle wstrząsając probówką dodaje się odczynnik Lugola aż do chwili uzyskania trwałego zabarwienia jodu. **Pojawienie się żółtego osadu jodoformu świadczy o obecności grupy metyloketonowej.**

UWAGA: Pozytywną reakcję jodoformową dają również m.in.: aldehyd octowy, etanol, alkohole drugorzędowe typu $CH_3CH(OH)R$.

- Reakcja z m-dinitrobenzenem



Odczynniki:

- etanol
- *m*-dinitrobenzen
- 15% wodny roztwór wodorotlenku potasu

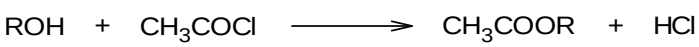
Wykonanie i interpretacja:

Do niewielkiej ilości badanej substancji lub jej metanolowego roztworu dodaje się kilka kryształków *m*-dinitrobenzenu oraz kilka kropli 15% roztworu wodorotlenku potasu. **Pojawienie się fioletowego zabarwienia potwierdza obecność metyloketonów oraz ketonów typu R-CH_2-C(R)=O.**

2. ALKOHOLE

2.1 Reakcja charakterystyczna dla alkoholi I, II i III rzędowych

- Reakcja acetylowania



Odczynniki:

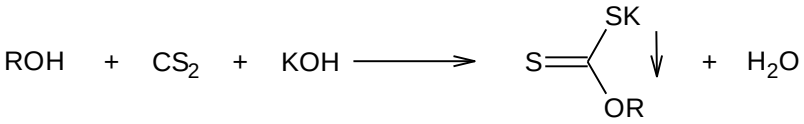
- chlorek acetylu
- węglan sodu

Wykonanie i interpretacja:

Do 1 ml badanej substancji dodaje się 1 ml chlorku acetylu ciągle wstrząsając. Zawartość probówki wylewa się do 3 ml wody. **Wydzielenie się oleju, osadu lub niemieszającej się z wodą warstwy cieczy świadczy o obecności grupy alkoholowej.** Po zobojętnieniu węglanem sodu pojawia się przyjemny zapach owocowy.

2.2 Reakcje charakterystyczne dla alkoholi I i II rzędowych

- Próba ksantogenianowa



Odczynniki:

- wodorotlenek potasu
- eter etylowy
- dwusiarczek węgla

Wykonanie i interpretacja:

Do 1 ml badanej substancji umieszczonej w suchej probówce dodaje się granulkę wodorotlenku potasu i ogrzewa do jego rozpuszczenia. Po ochłodzeniu dodaje się 1 ml eteru etylowego a następnie kroplami dwusiarczku węgla. **Pojawienie się żółtego osadu ksantogenianu świadczy o obecności I lub II rzędowej grupy alkoholowej.**

- Reakcja z kwasem nitrochromowym

Odczynniki:

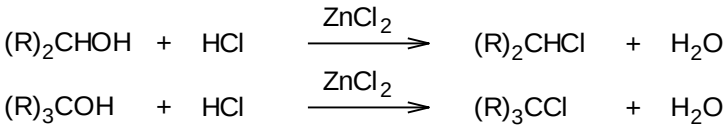
- 7,5M kwas azotowy (V)
- 5% wodny roztwór dwuchromianu potasu

Wykonanie i interpretacja:

W probówce miesza się 5 ml kwasu azotowego (V), 5 kropli 5% roztworu dwuchromianu potasu i 1 ml 10% wodnego roztworu badanej substancji. (Jeżeli substancja jest nierozpuszczalna w wodzie można dodać bez rozcieńczania wodą). **Pojawienie się niebiesko-szafirowego zabarwienia wskazuje na alkohol I lub II rzędowy.**

2.3 Reakcje charakterystyczne dla alkoholi II i III rzędowych (rozróżnianie rzędowości alkoholi)

- Próba Lucasa



Odczynniki:

- odczynnik Lucasa (roztwór chlorku cynku w stężonym kwasie solnym)

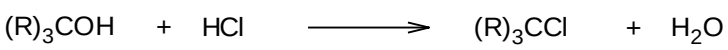
Wykonanie i interpretacja:

W probówce umieszcza się 2 ml odczynnika Lucasa. Delikatnie po ściankach probówki wlewa się kilka kropli badanej substancji. **Utworzenie niemieszającej się z odczynnikiem górnej warstwy świadczy o obecności alkoholu II lub III rzędowego. Rozwarstwienie się zawartości probówki po wymieszaniu wskazuje na obecność alkoholu III rzędowego.**

Pozytywną próbę Lucasa dają również alkohol benzylowy, allilowy i cynamonowy.

2.4 Reakcja charakterystyczna dla alkoholi III rzędowych

- Reakcja ze stężonym kwasem solnym



Odczynniki:

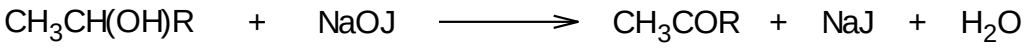
- stężony kwas solny

Wykonanie i interpretacja:

2 ml stężonego kwasu solnego wytrząsa się z 5 kroplami badanej substancji. **Wystąpienie zmętnienia lub rozwarstwienie wskazuje na obecność alkoholu III rzędowego.**

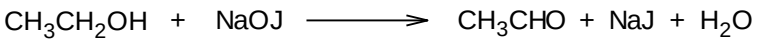
2.5 Reakcja jodoformowa

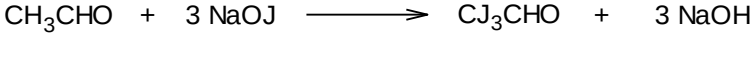
Pozytywny przebieg reakcji jodoformowej, charakterystycznej dla metyloketonów świadczyć może również o obecności m.in. alkoholu etylowego czy alkoholi II rzędowych typu $CH_3CH(OH)R$. Wymienione alkohole II rzędowe ulegają najpierw utlenieniu do metyloketonów.

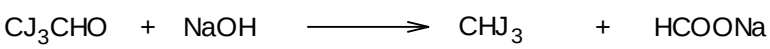


W dalszym etapie reakcja przebiega tak jak opisano w p. **1.3**.

Alkohol etylowy jest jedynym alkoholem I rzędowym, który daje pozytywną reakcję jodoformową.



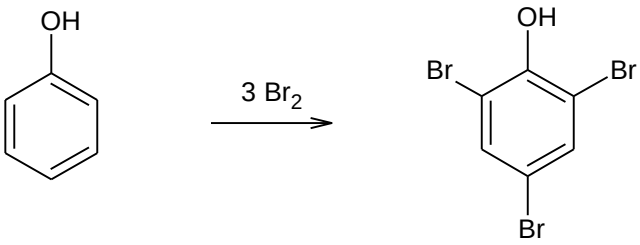




Odczynniki, wykonanie i interpretację opisano w p. **1.3**.

3. FENOLE

3.1 Reakcja z bromem



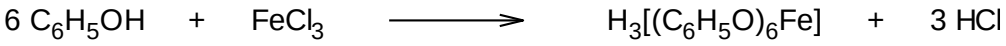
Odczynniki:

- woda bromowa

Wykonanie i interpretacja:

Do 5 ml nasyconego wodnego roztworu badanej substancji dodaje się kroplami wody bromowej aż do utrzymania się jasnożółtego zabarwienia. **Początkowe odbarwienie się wody bromowej i kolejne wydzielenie się produktu bromowania wskazuje na obecność grupy fenolowej.**

3.2 Reakcja z chlorkiem żelaza (III)



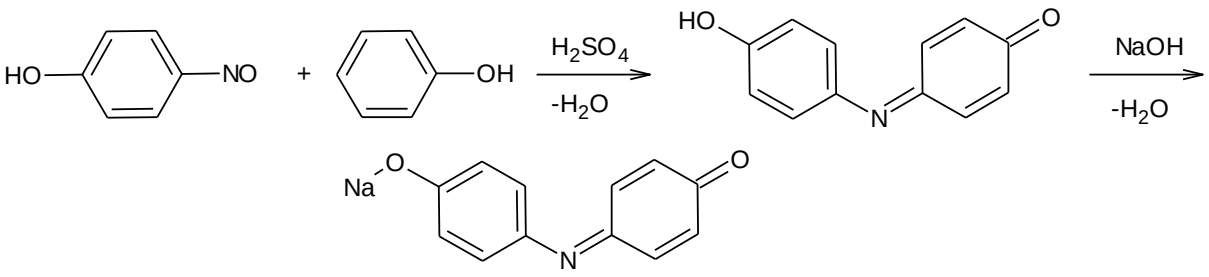
Odczynniki:

- etanol
- 2% wodny roztwór chlorku żelaza (III)
- 2% etanolowy roztwór chlorku żelaza (III)

Wykonanie i interpretacja:

Ok. 50 mg lub 1 kroplę badanego związku rozpuszcza się w 2 ml wody lub mieszaniny etanolu i wody i dodaje 2 krople 2% wodnego roztworu chlorku żelaza (III). **Pojawienie się zabarwienia fioletowego (najczęściej), niebieskiego lub zielonego wskazuje na obecność grupy fenolowej.** Jeżeli próba w roztworze wodnym jest negatywna należy powtórzyć ją w roztworze etanolowym.

3.3 Reakcja Liebermanna



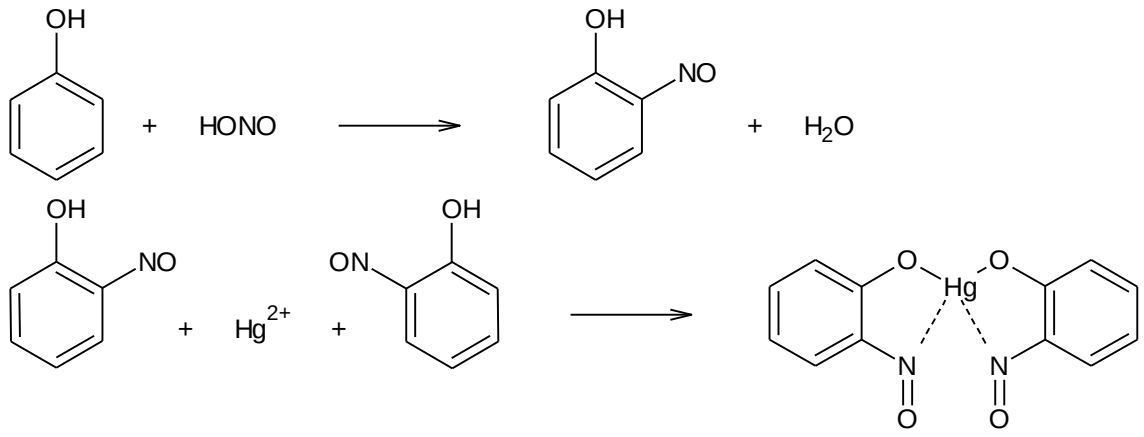
Odczynniki:

- stężony kwas siarkowy (VI)
- azotan (III) sodu
- 20% wodny roztwór wodorotlenku sodu

Wykonanie i interpretacja:

Na szkiełku zegarkowym umieszcza się 20 mg badanej substancji, dodaje kilka kropel stężonego kwasu siarkowego (VI), w którym rozpuszczono uprzednio kryształek azotanu (III) sodu i pozostawia kilka minut. **Pojawienie się zielonego, niebieskiego lub purpurowego zabarwienia, które po rozcieńczeniu kilku kroplami wody pogłębia się świadczy o obecności fenoli z wolną pozycją *para*.** Po alkalizowaniu roztworem wodorotlenku sodu barwa pozostaje zielona lub niebieska.

3.4 Reakcja z odczynnikiem Millona



Odczynniki:

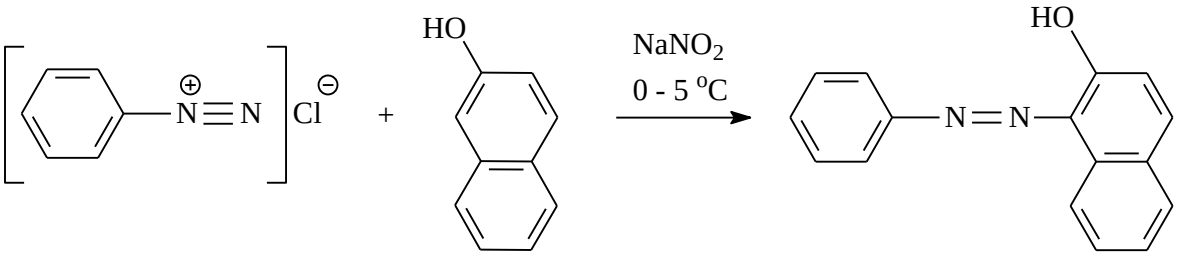
- odczynnik Millona - mieszanina wodnego roztworu azotanu (III) rtęci i azotanu (V) rtęci
- etanol lub eter etylowy

Wykonanie i interpretacja:

Kilka kropli wodnego, metanolowego lub eterowego roztworu badanej substancji miesza się w probówce z taką samą ilością odczynnika Millona. **Pojawienie się czerwonego zabarwienia**

wskazuje na obecność fenolu z wolną pozycją *orto.* (Jeżeli zabarwienie nie pojawi się w przeciągu kilku minut, probówkę można podgrzać).

3.5 Reakcja tworzenia barwników azowych



Odczynniki:

- anilina
- stężony kwas solny
- 20% wodny roztwór azotanu (III) sodu
- papierek jodoskrobiowy
- 2 M roztwór wodorotlenku sodu

Wykonanie i interpretacja:

Roztwór chlorku benzenodiazoniowego: 5 kropli aniliny rozpuszcza się w 1 ml stężonego kwasu solnego, rozcieńcza poprzez dodanie 2 ml wody i chłodzi w wodzie do temperatury ok. 0 °C. Wstrząsając dodaje się kroplami roztwór azotanu (III) sodu do momentu uzyskania szaroniebieskiego zabarwienia papierka jodoskrobiowego, świadczącego o niewielkim nadmiarze azotanu.

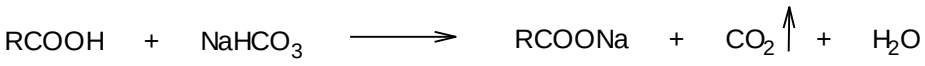
Reakcja sprzęgania: w 2 ml zimnego roztworu wodorotlenku sodu rozpuszcza się 50 mg lub kilka kropli badanej substancji, a otrzymany roztwór dodaje się do uprzednio otrzymanego roztworu chlorku benzenodiazoniowego. **Pojawienie się osadu o intensywnej barwie, najczęściej czerwonego, czerwono pomarańczowego lub brunatno-czerwonego, świadczy o obecności fenolu.**

UWAGA: Roztwór chlorku benzenodiazoniowego, ze względu na nietrwałość, powinien być każdorazowo przygotowany tuż przed przeprowadzeniem reakcji sprzęgania.

4. KWASY KARBOKSYLOWE

4.1 Stwierdzenie kwasowego charakteru

- Zachowanie się wobec roztworu wodorowęglanu sodu



Odczynniki:

- 5% wodny roztwór wodorowęglanu sodu

Wykonanie i interpretacja:

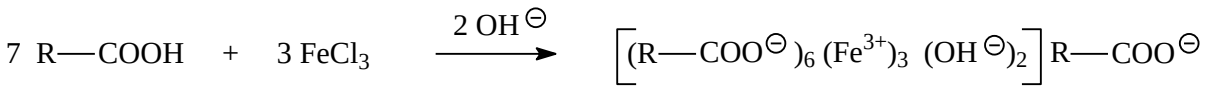
Do 1 ml 5% roztworu wodorowęglanu sodu dodaje się 50 mg lub 2 krople badanej substancji. **Rozpuszczenie się substancji połączone z wydzieleniem pęcherzyków dwutlenku węgla świadczy o obecności kwasu karboksylowego.**

- Próba z papierkiem lakmusowym

Wykonanie i interpretacja:

Na niebieski papierek lakmusowy zwilżony wodą nanosi się bagietką małą ilość badanej substancji. **Pojawienie się czerwonego zabarwienia wskazuje na charakter kwasowy badanego związku.**

4.2 Reakcja z chlorkiem żelaza (III)



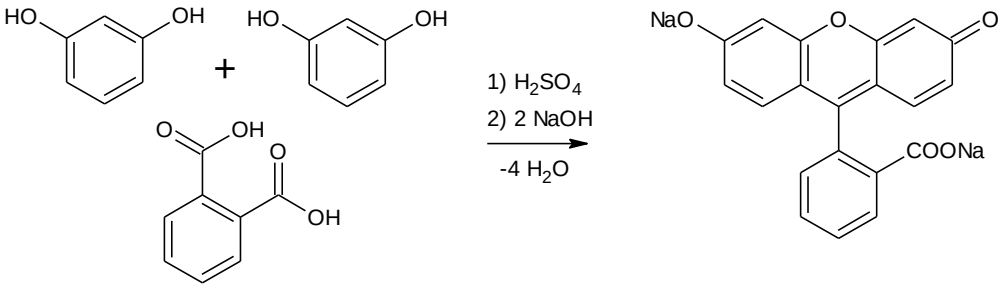
Odczynniki:

- 2% wodny roztwór wodorotlenku amonu
- 5% wodny roztwór chlorku żelaza (III)

Wykonanie i interpretacja:

Niewielką ilość badanego związku rozpuszcza się w 2% roztworze wodorotlenku amonu, ogrzewa do wrzenia, chłodzi i dodaje kilka kropli 5% wodnego roztworu chlorku żelaza (III). **Pojawienie się zabarwienia fioletowego** (kwas salicylowy), **czerwonego, brunatnoczerwonego, niebieskiego lub cielistego osadu** (kwas benzoesowy) **świadczy o obecności kwasu karboksylowego.**

4.3 Reakcja z rezorcyną



Odczynniki:

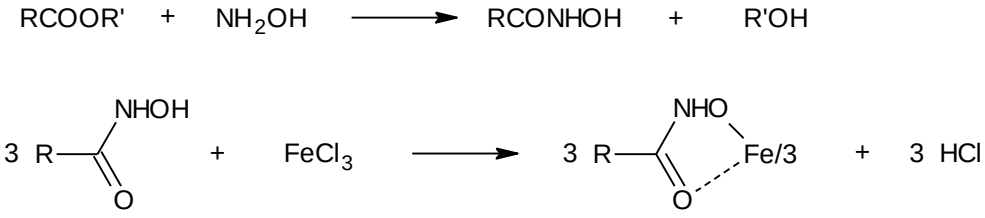
- rezorcyna
- stężony kwas siarkowy (VI)
- 20% roztwór wodorotlenku sodu

Wykonanie i interpretacja:

Kilka miligramów badanej substancji miesza się w parownicy z niewielką ilością rezorcyny, dodaje kilka kropli stężonego kwasu siarkowego (VI) i ogrzewa 5 minut w temperaturze 130 ºC. Uzyskany stop rozpuszcza się ostrożnie w wodzie i alkalizuje roztworem wodorotlenku sodu. **Pojawienie się barwnej fluorescencji świadczy o obecności kwasów dwukarboksylowych w analizowanej próbie.** Równolegle należy wykonać próbę kontrolną z użyciem samej rezorcyny, ponieważ w przypadku przekroczenia temperatury 130 ºC mogą pojawić się produkty rozpadu rezorcyny dające zieloną fluorescencję.

5. ESTRY

5.1 Reakcja tworzenia barwnych połączeń żelazowych kwasów hydroksamowych



Odczynniki:

- nasycony etanolowy roztwór chlorowodorku hydroksyloaminy
- 2M etanolowy roztwór wodorotlenku sodu
- 2M kwas solny
- 1% wodny roztwór chlorku żelaza (III)

Wykonanie i interpretacja:

Do 10 mg badanej substancji dodaje się kroplami 0,5 ml etanolowego roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy, alkalizuje się metanolowym roztworem wodorotlenku sodu, ogrzewa do wrzenia i chłodzi. Po zakwaszeniu roztworem kwasu solnego dodaje się parę kropli chlorku żelaza (III). **Wystąpienie brunatnoczerwonego lub fioletowego zabarwienia może wskazywać na obecność estru.**

UWAGA – Pozytywny wynik reakcji dają również: chlorki i bezwodniki kwasowe, amidy, laktony, laktamy oraz kwasy karboksylowe (po uprzednim przekształceniu w chlorki kwasowe).

5.2 Hydroliza estru w obecności fenoloftaleiny

Odczynniki:

- 0,1% etanolowy roztwór fenoloftaleiny
- 1% wodny roztwór wodorotlenku sodu

Wykonanie i interpretacja:

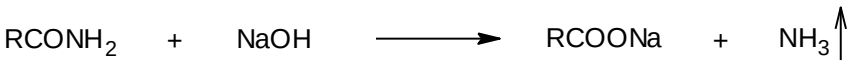
Do niewielkiej ilości badanej substancji dodaje się kroplę roztworu fenoloftaleiny i kroplami roztwór wodorotlenku sodu aż do momentu uzyskania trwałego różowego zabarwienia, po czym wstrząsa się zawartość probówki lub lekko ogrzewa. **O obecności estru świadczy odbarwienie roztworu.**

6. AMIDY

6.1 Reakcja tworzenia barwnych połączeń żelazowych kwasów hydroksamowych

Odczynniki, wykonanie i interpretacja zgodnie z pkt. 5.1

6.2 Reakcja z roztworem wodorotlenku sodowego



Odczynniki:

- 10% wodny roztwór wodorotlenku sodu

Wykonanie i interpretacja:

Do 100 mg badanej substancji dodaje się 2 ml 10% roztworu wodorotlenku sodu, ogrzewa przez chwilę i bada odczyn i zapach wydzielających się par. **O obecności niepodstawionego amidu kwasowego świadczy zasadowy odczyn wydzielających się par i zapach amoniaku.**

7. AMINY

7.1 Stwierdzenie zasadowego charakteru

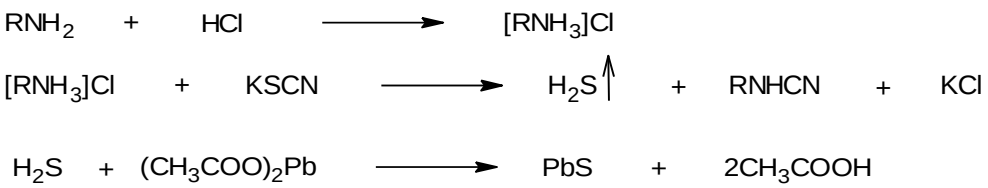
Odczynniki:

- 0,01M kwas solny
- roztwór oranżu metylowego

Wykonanie i interpretacja:

Na szkiełku zegarkowym umieszcza się 1 kroplę 0,01 N roztworu kwasu solnego, dodaje 2 krople roztworu oranżu metylowego oraz 2 krople badanej substancji (lub kilka kropli nasyconego roztworu alkoholowego substancji stałej). **Zmiana czerwonego zabarwienia na żółte świadczy o zasadowym charakterze związku.**

7.2 Próba z rodankiem potasu



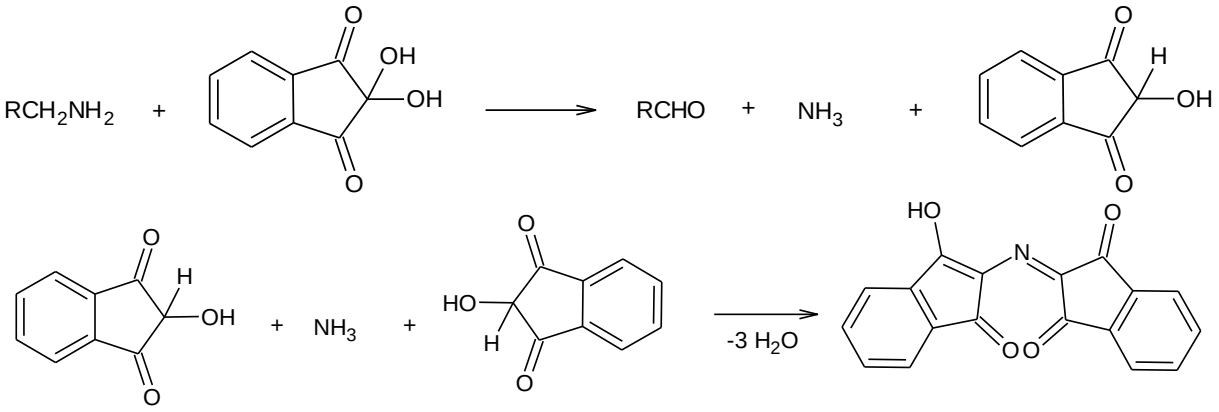
Odczynniki:

- etanol
- 3% kwas solny
- rodanek potasu
- 10% roztwór octanu ołowiu (II)

Wykonanie i interpretacja:

Do probówki zawierającej kroplę lub kilka kryształków aminy rozpuszczonej w jak najmniejszej ilości etanolu, dodaje się kroplę 3% kwasu solnego i odparowuje do sucha. Pozostałość miesza się z rodankiem potasu i ogrzewa w łaźni olejowej o temperaturze 200 – 250 ºC a wylot probówki nakrywa się kawałkiem bibuły nasyconej roztworem octanu ołowiu (II). **Pojawienie się czarnego zabarwienia na bibule świadczy o obecności aminy I-, II – lub III – rzędowej.**

7.3 Próba z ninhydryną



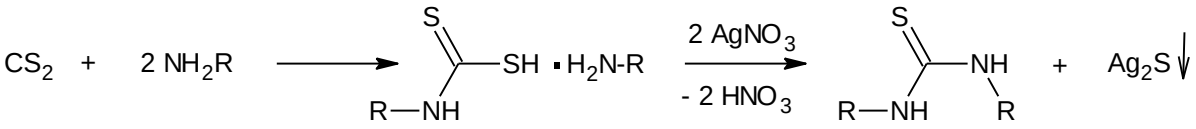
Odczynniki:

- 0,2% etanolowy roztwór ninhydryny

Wykonanie i interpretacja:

Około 5 mg substancji rozpuszcza się w 1 ml wody, dodaje 5 kropli odczynnika i ogrzewa. **Pojawienie się fioletowego lub niebieskiego zabarwienia świadczy o obecności aminy alifatycznej.**

7.4 Reakcja z dwusiarczkiem węgla i azotanem (V) srebra



Odczynniki:

- etanol
- mieszanina dwusiarczku węgla i etanolu (1:1)
- 10% roztwór azotanu (V) srebra w 10% kwasie azotowym (V)

Wykonanie i interpretacja:

Kroplę badanej substancji lub jej nasyconego etanolowego roztworu umieszcza się na skrawku bibuły, nakłada kroplę mieszaniny dwusiarczku węgla i etanolu i po chwili zwilża roztworem azotanu (V) srebra. **Pojawienie się czarnej plamy pochodzącej od siarczku srebrowego świadczy o obecności amin alifatycznych I- lub II-rzędowych.**

7.5 Reakcja z acetonem i nitroprusydkiem sodu (próba Riminiego)

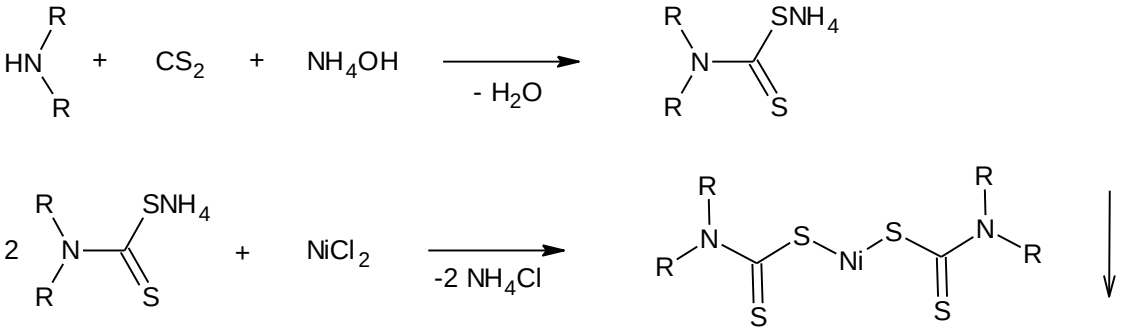
Odczynniki:

- aceton
- 1% wodny roztwór nitroprusydku sodu

Wykonanie i interpretacja:

Odrobinę badanej substancji rozpuszcza się lub zawiesza w wodzie i dodaje 1 ml acetonu oraz 1 kroplę roztworu nitroprusydku sodu. **Pojawienie się w ciągu ok. 2 minuty czerwonofioletowego zabarwienia świadczy o obecności I-rzędowej aminy alifatycznej.**

7.6 Reakcja z dwusiarczkiem węgla i chlorkiem niklu (II)



Odczynniki:

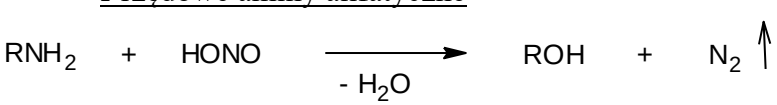
- stężony kwas solny
- wodny roztwór chlorku niklu (II) nasycony dwusiarczkiem węgla
- stężony roztwór wodorotlenku amonu

Wykonanie i interpretacja:

Do 1 ml roztworu chlorku niklu (II) nasyconego dwusiarczkiem węgla dodaje się 1 ml stężonego roztworu wodorotlenku amonu oraz 1 ml roztworu 1 kropli lub 20 mg badanej substancji w 2 ml wody (gdy substancja jest w wodzie nierozpuszczalna dodaje się kroplę stężonego kwasu solnego). **Pojawienie się osadu świadczy o obecności aminy II-rzędowej.**

7.7 Reakcja z kwasem azotowym (III) – rozróżnienie rzędowości amin

- I-rzędowe aminy alifatyczne



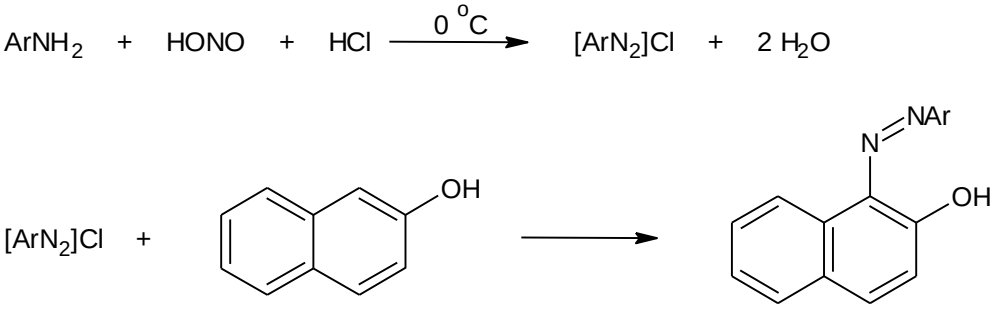
Odczynniki:

- 2M kwas solny
- 10% roztwór azotanu (III) sodu

Wykonanie i interpretacja:

Kilka kropli lub 50 mg badanej substancji rozpuszcza się w probówce w 0,5 ml 2 N kwasu solnego, chłodzi w wodzie z lodem do temperatury 0 ºC i dodaje kroplami ochłodzonego roztworu azotanu (III) sodu. **O obecności I-rzędowej aminy alifatycznej świadczą wydzielające się pęcherzyki azotu.**

- I-rzędowe aminy aromatyczne



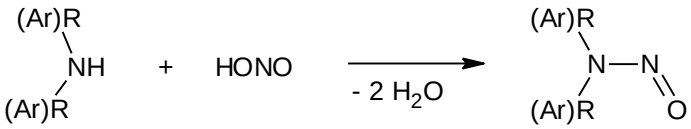
Odczynniki:

- stężony kwas solny
- azotan (III) sodu
- *ß*-naftol
- 10% wodny roztwór wodorotlenku sodu

Wykonanie i interpretacja:

0,5 g lub 0,5 ml badanej substancji rozpuszcza się w 3 ml stężonego kwasu solnego, rozcieńcza 5 ml wody i chłodzi do temperatury 0 ºC. Następnie, utrzymując temperaturę w granicach 0 – 5 ºC, dodaje się powoli roztwór 1 g azotanu (III) sodu w 5 ml wody. Do tak przygotowanej mieszaniny poreakcyjnej dodaje się roztwór 0,2 g *ß*-naftolu w 2 ml 10% wodorotlenku sodu i 5 ml wody. **O obecności I-rzędowej aminy aromatycznej wskazuje pojawienie się pomarańczowoczerwonego barwnika azowego.**

- II-rzędowe aminy alifatyczne i aromatyczne



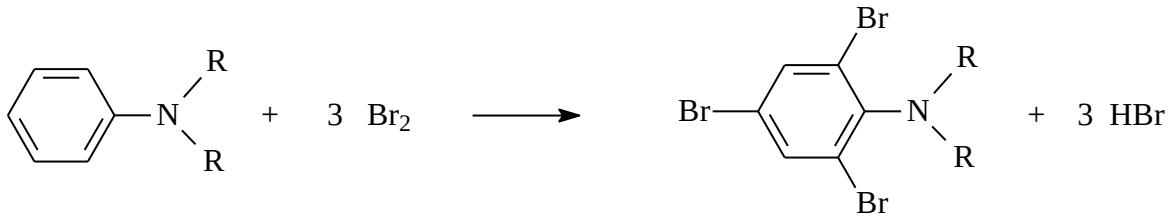
Odczynniki i wykonanie jak dla amin I-rzędowych alifatycznych.

Interpretacja: **Wydzielenie się żółtego osadu lub oleju pochodzącego od nitrozoaminy świadczy o obecności amin II-rzędowych**

- III-rzędowe aminy alifatyczne i aromatyczne

III-rzędowe aminy alifatyczne i aromatyczne (np. nitrobenzen) z kwasem azotowym (III) nie reagują.

7.8 Reakcja bromowania (aminy aromatyczne trzech rzędów)



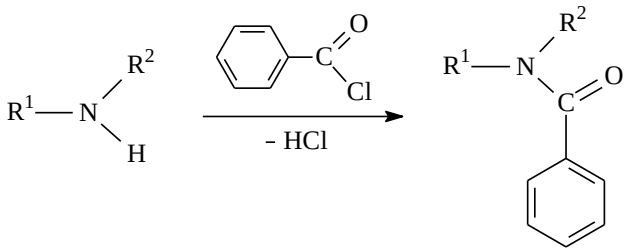
Odczynniki:

- woda bromowa/etanol

Wykonanie i interpretacja:

Do ok. 0,2 ml lub 0,2 g badanej substancji dodaje się trzy krople odczynnika, wstrząsa. **Odbarwienie roztworu bromu** świadczy o obecności aromatycznej aminy I-, II- lub III-rzędowej.

7.9 Reakcja benzoilowania (aminy alifatyczne i aromatyczne I- i II-rzędowe)



R^1 = H, Alkil, Aryl
R^2 = Alkil, Aryl

Odczynniki:

- 2M roztwór wodorotlenku sodu
- chlorek benzoilu

Wykonanie i interpretacja:

Do ok. 0,1 g badanego związku dodaje się 2 ml 2 M roztworu wodorotlenku sodu i ok. 5 kropli chlorku benzoilu. Probówkę zamyka się i intensywnie wstrząsa przez kilka minut. Odczyn zawartości probówki powinien być alkaliczny. **Wydzielenie się osadu lub gęstego oleju** świadczy o obecności aminy I- lub II-rzędowej.

UWAGA: Reakcji często towarzyszy efekt cieplny. Reakcja benzoilowania nie jest próbą charakterystyczna wyłącznie dla amin – ulegają jej również inne związki zawierające aktywny proton, np. alkohole czy fenole

8. ZWIĄZKI NITROWE

8.1 Rozróżnienie rzędowości związków nitrowych

- Zachowanie się wobec wodnego roztworu wodorotlenku sodu

Związki nitrowe I- i II-rzędowe rozpuszczają się w 5% roztworze wodorotlenku sodu. Związki nitrowe III-rzędowe w 5% roztworze wodorotlenku sodu są nierozpuszczalne.

- Reakcja tworzenia soli sodowych nierozpuszczalnych w metanolu

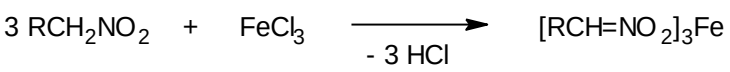
Odczynniki:

- sód metaliczny
- metanol bezwodny

Wykonanie i interpretacja:

100 mg metalicznego sodu rozpuszcza się w 3 ml bezwodnego metanolu i dodaje ok. 50 mg lub 2 krople badanej substancji. Następnie wstrząsa się i chłodzi. **Wydzielenie się osadu pochodzącego od soli sodowej świadczy o obecności związku nitrowego I- lub II-rzędowego.**

- Reakcja Konowałowa



Odczynniki:

- nasycony metanolowy roztwór wodorotlenku potasu
- eter dietylowy
- 5% wodny roztwór chlorku żelaza (III)

Wykonanie i interpretacja:

Ok. 20 mg badanej substancji wytrząsa się 2 minuty z 3 kroplami nasyconego metanolowego roztworu wodorotlenku potasu, po czym rozcieńcza próbę 3 ml wody, dodaje 1 ml eteru i kroplami roztwór chlorku żelaza (III). **O obecności związku nitrowego I- lub II-rzędowego świadczy pojawienie się czerwonego lub brunatnoczerwonego zabarwienia warstwy wodnej, eterowej lub obu warstw. Związek nitrowy III-rzędowy powoduje pojawienie się rdzawego osadu.**

- Reakcja z kwasem azotowym (III)

Odczynniki:

- 40% wodny roztwór wodorotlenku sodu
- 10% wodny roztwór azotanu (III) sodu
- 20% kwas siarkowy (VI)

Wykonanie i interpretacja:

Ok. 20 mg badanej substancji rozpuszcza się w 40% roztworze wodorotlenku sodu i dodaje 10% roztwór azotanu (III) sodu. **Pojawienie się czerwonego zabarwienia wskazuje na obecność związku nitrowego I-rzędowego.**

Po zakwaszeniu 20% kwasem siarkowym (VI) czerwone zabarwienie znika. **W przypadku związków nitrowych II-rzędowych po zakwaszeniu pojawia się niebieskie lub niebieskozielone zabarwienie.**

8.2 Reakcja z acetonem i wodorotlenkiem potasu

Odczynniki:

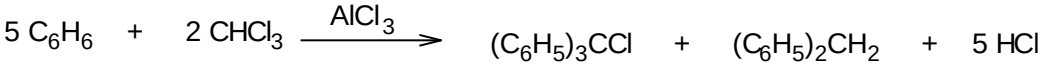
- aceton
- 40% roztwór wodorotlenku potasu

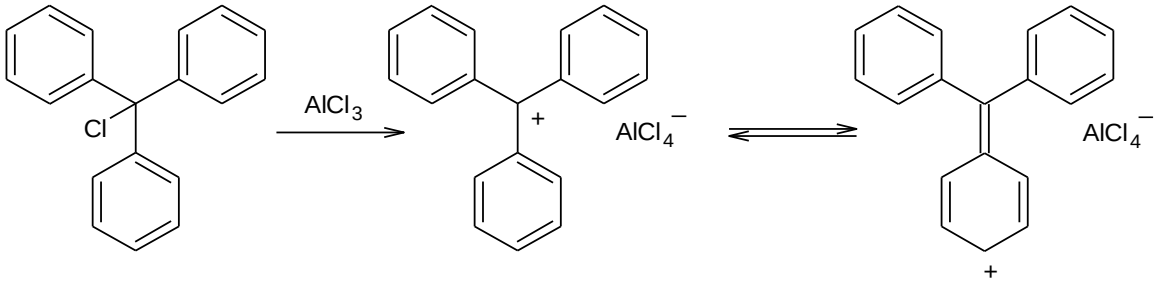
Wykonanie i interpretacja:

Ok. 50 mg badanej substancji rozpuszcza się w acetonie i dodaje kilka kropel stężonego roztworu wodorotlenku potasu. **Wystąpienie czerwonego lub fioletowego zabarwienia świadczy o obecności związku nitrowego aromatycznego o dwóch lub trzech grupach nitrowych w pozycji *meta*.**

9. UKŁAD AROMATYCZNY

9.1 Próba z chloroformem i chlorkiem glinu





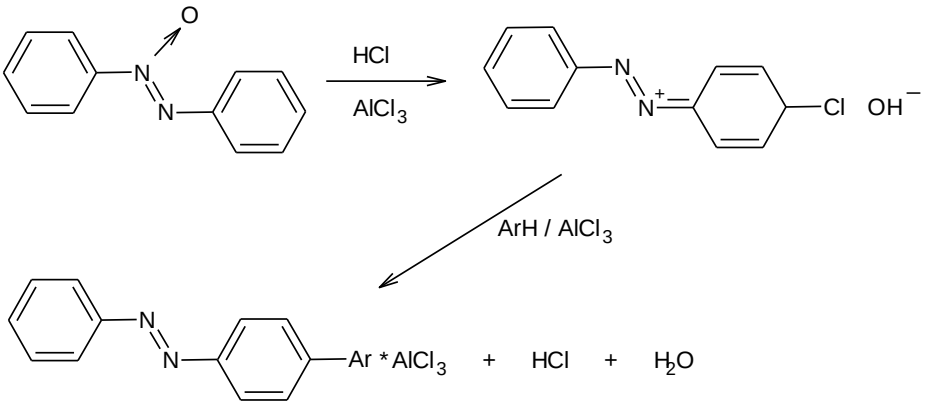
Odczynniki:

- bezwodny chloroform
- bezwodny chlorek glinu

Wykonanie i interpretacja:

50 mg badanej substancji rozpuszcza się w 1 ml bezwodnego chloroformu. Tak przygotowanym roztworem zwilża się ścianki probówki, do której dodaje się 200 mg bezwodnego chlorku glinu w taki sposób, by zatrzymał się na ściankach probówki. Obserwuje się barwę tlenku glinu głównie na ściankach probówki. **Pojawienie się zabarwienia (innego niż zabarwienie użytych do reakcji reagentów) świadczy o obecności układu aromatycznego.**

9.2 Próba z azoksybenzenem i chlorkiem glinu



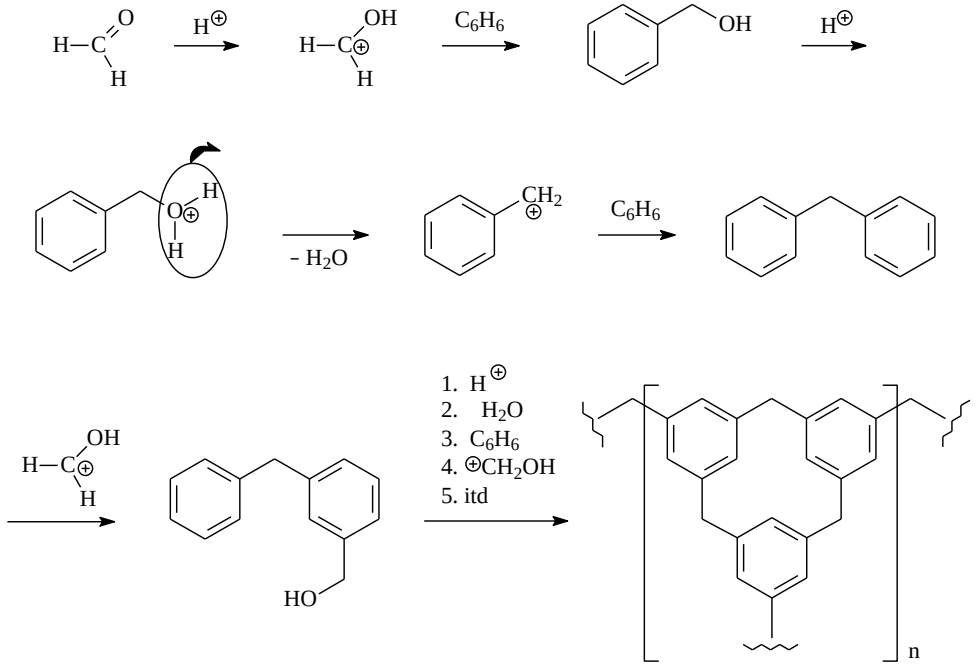
Odczynniki:

- azoksybenzen
- bezwodny chlorek glinu

Wykonanie i interpretacja:

Do 50 mg badanej substancji dodaje się ok. 10 mg azoksybenzenu oraz 25 mg bezwodnego chlorku glinu. Jeżeli zabarwienie nie powstanie od razu, należy próbę ogrzać. **Pojawienie się zabarwienia lub osadu od ciemnopomarańczowego do ciemnoczerwonego wskazuje na węglowodory benzenowe. Węglowodory aromatyczne skondensowane dają zabarwienie brunatne.**

9.3. Reakcja z formaliną i stęż. kwasem siarkowym (VI)



Odczynniki:

- odczynnik Marquisa (do 1 ml stężonego kwasu siarkowego (VI) dodaje się 2 krople 30% formaliny i wstrząsa. Odczynnik należy przygotować bezpośrednio przed wykonaniem reakcji)
- heksan, cykloheksan lub inny rozpuszczalnik niearomatyczny

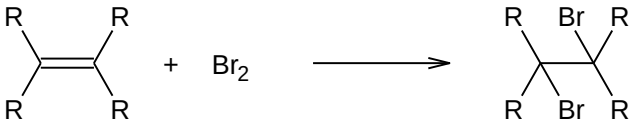
Wykonanie i interpretacja:

0,3 g lub 0,3 ml badanej substancji rozpuścić w 1 ml niearomatycznego rozpuszczalnika (najlepiej węglowodoru) i dodać do 1 ml świeżo przygotowanego odczynnika Marquisa, po czym wstrząsnąć chwilę. **Pojawienie się zabarwienia, najczęściej pomarańczowego, różowego, czerwonego, niebieskiego, zielonego lub niebieskozielonego, świadczy o obecności węglowodoru aromatycznego.**

UWAGA: Analizowaną substancję można również dodawać bezpośrednio do odczynnika Marquisa, bez uprzedniego jej rozpuszczania w heksanie lub innym rozpuszczalniku niearomatycznym.

10. UKŁAD NIENASYCONY

10.1 reakcja z wodą bromową



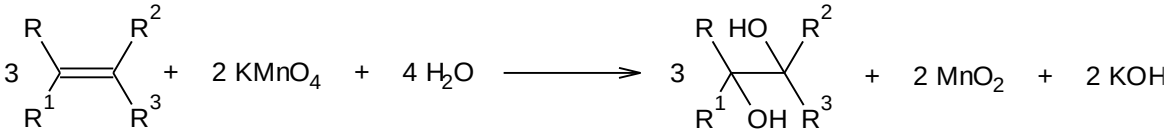
Odczynniki:

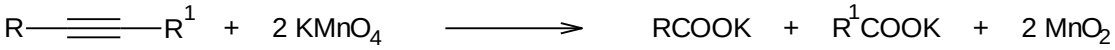
- etanol
- woda bromowa

Wykonanie i interpretacja:

200 mg badanej substancji rozpuszcza się w 2 ml etanolu i dodaje kroplami wodę bromową **Odbarwienie odczynnika wskazuje na obecność układu nienasyconego.**

10.2 Reakcja z nadmanganianem potasu (próba Baeyera)





Odczynniki:

- aceton
- 1% wodny roztwór nadmanganianu potasu

Wykonanie i interpretacja:

100 mg badanej substancji rozpuszcza się w 2 ml wody lub acetonu i dodaje kroplami roztwór nadmanganianu potasu, mocno wstrząsając probówką. **Odbarwienie więcej niż trzech kropli odczynnika wskazuje na obecność związku nienasyconego lub łatwo utleniającego się.**

11. FLUOROWCOWĘGLOWODORY

11.1. Próba z drucikiem miedzianym na obecność fluorowca (próba Beilsteina)

Odczynniki:

siateczka miedziana lub drucik miedziany

Wykonanie i interpretacja:

Niewielki skrawek siateczki miedzianej wprowadza się na chwile do płomienia palnika, celem oczyszczenia jej. Następnie na siateczce umieszcza się kilka kryształków lub kroplę badanego związku i ogrzewa w nieświecącej części płomienia palnika. **Pojawienie się zielonego zabarwienia płomienia, często dopiero po dłuższej chwili, świadczy o możliwości występowania fluorowca.**

UWAGA: Próby Beilsteina nie można również wykorzystać do wykrywania fluoru w związkach organicznych, ponieważ fluorek miedzi nie jest lotny. Próba ta jest bardzo czuła, ale ma jedynie orientacyjny charakter, ponieważ dają ją również związki nie zawierające fluorowców (np. cyjanki, mocznik, niektóre kwasy organiczne i fenole).

Piśmiennictwo

Materiał dotyczący ćwiczenia zawarty jest między innymi w skryptach autorstwa O.M. Demchuk, M. Topyła, K. Kapłon, „Ćwiczenia laboratoryjne z identyfikacji związków organicznych” oraz Arthur Israel Vogel, „Preparatyka organiczna” (wyd. 3 lub nowsze, rozdz. 9.5).

WYKONANIE ĆWICZENIA

Problemowe wykrywanie grup funkcyjnych:

- Analiza otrzymanego problemu teoretycznego dotyczącego wykrywania określonych grup funkcyjnych w wybranych cząsteczkach związków o aktywności farmakologicznej w celu nabycia umiejętności ich wykrycia lub rozróżnienia.

Praktyczne wykrywanie grup funkcyjnych:

- Praktyczne wykonanie reakcji charakterystycznych określonych na podstawie analizowanego problemu teoretycznego na zestawie niezidentyfikowanych substancji (3-4 substancje) otrzymanych od prowadzącego zajęcia, wykrycie i potwierdzenie obecności grup funkcyjnych z analizowanego problemu teoretycznego w otrzymanym zestawie.

Sposób przedstawiania wyników (protokół)

- Przedstawić wyniki analizy otrzymanych teoretycznych problemów analitycznych dotyczących wykrywania wybranych grup funkcyjnych. Przyporządkować reakcje charakterystyczne do związków, napisać równania reakcji chemicznych dających wynik pozytywny oraz obserwowane efekty reakcji.
- Przedstawić wyniki praktycznej analizy grup funkcyjnych dla zestawu niezidentyfikowanych substancji otrzymanych od prowadzącego zajęcia. Scharakteryzować wszystkie substancje pod kątem wykrytych w nich grup funkcyjnych.