

## Zajęcia nr 8

### **Analiza jakościowa związków organicznych (cz.2)** **Spektroskopia w podczerwieni (IR)**

#### 1. Zakres materiału:

1. Budowa i podstawowe właściwości chemiczne alkoholi, aldehydów, ketonów, węglowodanów:
  - a) alkohole - rzędowość, estryfikacja, reakcje utlenienia;
  - b) fenole - właściwości kwasowe, reaktywność grupy -OH i pierścienia aromatycznego (wpływ grupy -OH - aktywacja i efekt kierujący);
  - c) aldehydy, ketony - polaryzacja grupy karbonylowej, reakcje z pochodnymi amoniaku;
  - d) węglowodany - podział, struktury Fischera i Hawortha, epimeryzacja, reakcje z pochodnymi amoniaku (tworzenie osazonów, hydrazonów, itp.), właściwości redukcyjne.
2. Wykrywanie grup funkcyjnych na podstawie reakcji charakterystycznych:
  - a) alkohole - reakcja z sodem, tworzenie estrów (w tym reakcje acylowania chlorkiem acetylu, chlorkiem benzoilu), rozróżnianie rzędowości (metoda Lucasa, reakcja z kwasem chromowym), próba jodoformowa;
  - b) alkohole wielowodorotlenowe - reakcja z jonami miedzi(II), reakcja Malaprade'a na  $\alpha$ -glikole;
  - c) fenole - działanie NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, bromowanie, nitrowanie, utlenianie (działanie solami srebra i odczynnikami Fehlinga);
  - d) aldehydy - reakcje z: hydroksyloaminą, hydrazyną i jej pochodnymi; reakcja Schiffa, próba Tollensa;
  - e) ketony - reakcje z: hydroksyloaminą, hydrazyną i jej pochodnymi; bromonitrozowanie, próba Legala, reakcja z m-dinitrobenzenem;
  - f) węglowodany - próby grupowe cukrów: Molischa, Biała (odróżnianie pentoz od heksoz), Seliwanowa (odróżnienie ketoz od aldoz); reakcja z bromem (odróżnienie aldoz od ketoz); próby redukcyjne (próby Tollensa, Fehlinga, Trommera, odróżnianie cukrów prostych od dwucukrów redukujących), właściwości skrobi (odczyn z jodem, działanie etanolu)

#### 2. Literatura:

- John McMurry, *Chemia organiczna*, (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005),
- Harold Hart, *Chemia organiczna. Krótki kurs*, (Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2008).

#### 3. Teoria

#### Analiza jakościowa związków organicznych (cz.2)

##### **ALKOHOLE**

Alkohole są to związki alifatyczne lub alicykliczne zawierające jedną lub większą ilość grup wodorotlenowych, stąd mamy do czynienia z alkoholami jedno- lub wielowodorotlenowymi.

W zależności od struktury fragmentu węglowodorowego wyróżniamy:

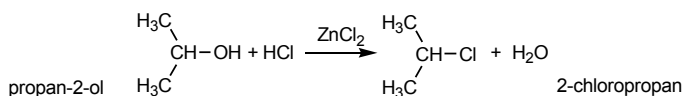
- a. alkohole I-rzędowe - alkohole, w których grupa -OH związana jest z atomem węgla połączonym z dwoma atomami wodoru;
- b. alkohole II-rzędowe - alkohole, w których grupa -OH związana jest z atomem węgla połączonym z jednym atomem wodoru;
- c. alkohole III-rzędowe - alkohole, w których grupa -OH związana jest z atomem węgla pozbawionym atomów wodoru.

Rzędowość alkoholi można rozróżnić za pomocą metody Lucasa lub w reakcji z odczynnikami chromowym.

#### 1. Reakcja z odczynnikami Lucasa

Próba ta polega na różnorodnym zachowaniu się I-, II- i III-rzędowych alkoholi w obecności odczynnika Lucasa, którym jest roztwór bezwodnego ZnCl<sub>2</sub> w stężonym kwasie solnym (68 g ZnCl<sub>2</sub> w 52.5 g stężonego HCl). W wyniku tej próby możemy zaobserwować:

- a. w przypadku alkoholi I-rzędowych - brak zmian prócz lekkiego ściemnienia, roztwór pozostaje klarowny;
- b. w przypadku alkoholi drugorzędowych - roztwór klarowny, po 1-1.5 godzinie następuje rozdzielenie warstw;

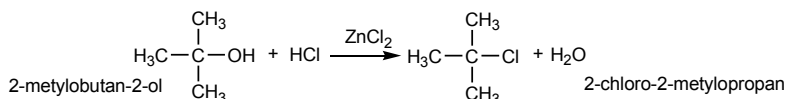


**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

## 2 | Strona

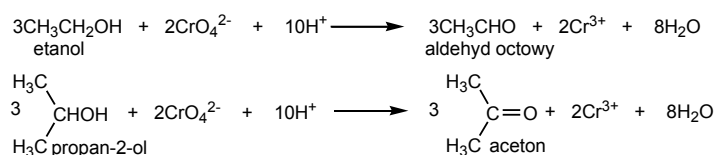
c. wyraźne, natychmiastowe rozdzielenie warstw w przypadku alkoholi trzeciorzędowych.



**Uwaga:** Alkohole trzeciorzędowe reagują ze stężonym kwasem solnym nawet bez dodania  $\text{ZnCl}_2$ . Alkohol allilowy, benzylowy i cynamonowy (alkohole pierwszorzędowe), reagują podobnie jak alkohole II- i III-rzędowe.

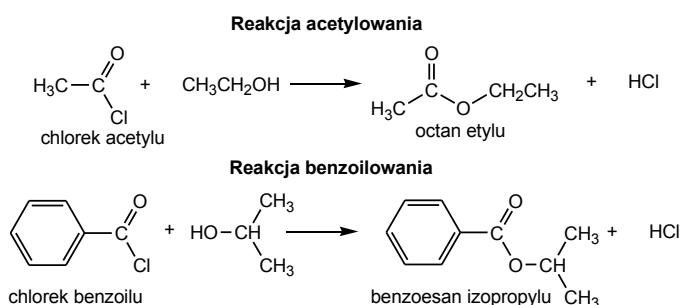
## 2. Identyfikacja alkoholi trzeciorzędowych metodą Bordwella i Wellmana

Alkohole I- i II-rzędowe reagują z odczynnikiem chromowym (roztwór  $\text{CrO}_3$  w stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dając błękitnozielone zabarwienie pochodzące od związków chromu na +III stopniu utlenienia. Alkohole pierwszorzędowe utleniają się do aldehydów (w nadmiarze odczynnika do kwasów karboksylowych), a alkohole drugorzędowe do odpowiednich ketonów. Alkohole trzeciorzędowe nie reagują z odczynnikiem chromowym.



## 3. Tworzenie estrów

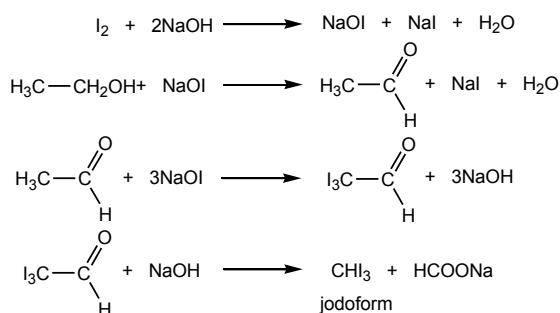
Bez względu na rzędowość oraz ilość grup hydroksylowych, alkohole energicznie reagują z chlorkami kwasowymi tworząc odpowiednie estry, które można zidentyfikować w oparciu o charakterystyczny zapach. **Reakcja acylowania alkoholi**, np. chlorkiem acetylu czy chlorkiem benzoilu, jest reakcją nieodwracalną i zachodzi z bardzo dużą wydajnością.



Estry można uzyskać także poprzez działanie na alkohole kwasami karboksylowymi, jednakże reakcja zachodzi w sposób odwracalny i wymaga zastosowania katalizatora (np. kwasu mineralnego).

## 4. Próba jodoformowa

Reakcją charakterystyczną dla etanolu oraz dłuższych alkoholi zawierających grupę  $-\text{OH}$  przy drugim atomie węgla, tzw. metylokarbinoli ( $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ , R:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  lub inny podstawnik) jest **próba jodoformowa (reakcja Lieben)**. W próbie tej pod wpływem jodanu sodu alkohol ulega utlenieniu do odpowiedniego związku karbonylowego (w przypadku etanolu do aldehydu octowego, w przypadku dłuższego alkoholu do ketonu), a następnie przekształceniu w jodoform.



**Sumarycznie:**



**Uwaga:** Pozytywny wynik próby jodoformowej dają także aldehyd octowy i metyloketony, np. aceton lub butanon (napisz odpowiednie równania reakcji).

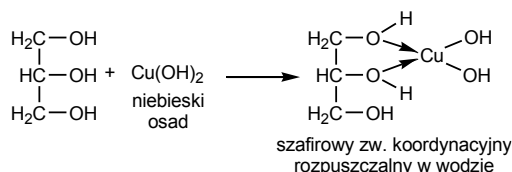
**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

## 5. Rozróżnianie alkoholi jednowodorotlenowych od wielowodorotlenowych:

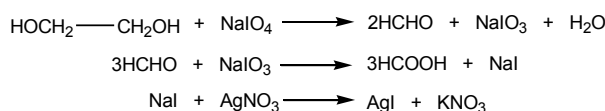
### a. reakcja z jonami miedzi(II)

Alkohole wielowodorotlenowe, takie jak glikol lub gliceryna roztwarzają galaretowaty niebieski osad wodorotlenku miedzi(II) tworząc rozpuszczalne w wodzie kompleksy miedzi o barwie szafirowej.



### b. reakcja Malaprade'a – na α-glikole

Reakcji tej ulegają związki 1,2-dihydroksylowe, jak również α-hydroksyaldehydy i α-hydroksyketony. Związki ulegające tej reakcji redukują kwas nadjodowy do jodańców, jednocześnie wiążąc atomy węgla, połączone z grupami hydroksylowymi ulega rozrywaniu z utworzeniem związków karbonylowych. Te następnie są utleniane do kwasów karboksylowych za pomocą powstającego jodańca. Wydzielający się w wyniku tej reakcji jodek potasu po dodaniu azotanu srebra przekształca się w nierozpuszczalny w wodzie żółty jodek srebra.

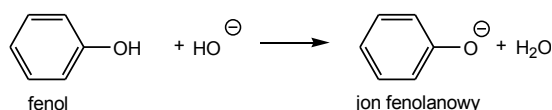


Reakcja ta może również służyć do utlenienia węglowodanów, szczególnie polisacharydów, jednakże wymagane jest wówczas użycie wyższej temperatury.

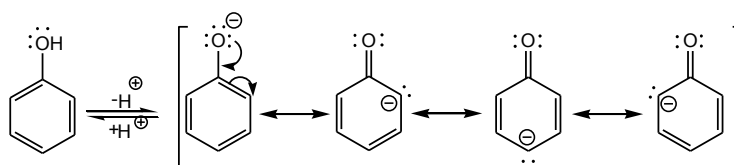
## FENOLE

Cechą charakterystyczną budowy chemicznej fenoli jest obecność grupy –OH związanej bezpośrednio z węglem wchodzącym w skład pierścienia aromatycznego. Fenole są trudno rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność fenoli w wodzie wzrasta wraz ze wzrostem liczby grup hydroksylowych w cząsteczce. Fenole łatwo rozpuszczają się w alkoholach, eterze, chloroformie, roztworach wodorotlenków metali. Najprostsze fenole są cieczami lub ciałami stałymi o niskich temperaturach topnienia. Mają wysokie temperatury wrzenia, co jest spowodowane występowaniem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Jednowodorotlenowe fenole mają charakterystyczny zapach, natomiast u fenoli wielowodorotlenowych zapach jest mniej intensywny.

Atom wodoru grupy –OH w fenolach ulega odszczepieniu znacznie łatwiej niż w alkoholach. Fenole są na tyle silnymi kwasami, że ich sole można otrzymywać w reakcjach z wodorotlenkami metali. Charakter kwasowy prostych fenoli nie jest wyraźny, gdyż nie reagują one z wodorowęglanem sodu, co pozwala odróżnić fenole od kwasów karboksylowych.



Wzrost kwasowości fenolu w porównaniu z alkoholami jest spowodowany rezonansową stabilizacją anionu fenolanowego. Efekt ten tłumaczy także aktywację pierścienia aromatycznego w reakcjach substytucji elektrofilowej. Powstająca wskutek jonizacji grupa –O<sup>−</sup>, dzięki ładunkowi ujemnemu jest grupą bardziej elektronodonorową niż grupa –OH.



struktury rezonansowe jonu fenolanowego

## 6. Bromowanie fenolu

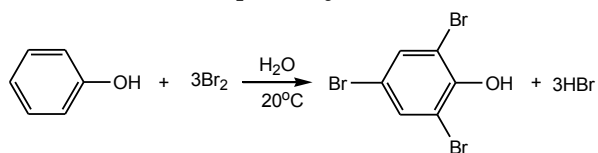
Wpływ aktywujący grupy –OH jest tak silny, że podstawienie zachodzi szybko nawet w bardzo łagodnych warunkach. Często dochodzi do powstania produktów wielopodstawionych, gdyż nie ma możliwości zatrzymania reakcji po wprowadzeniu jednego podstawnika. Grupa –OH

**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

#### 4 | Strona

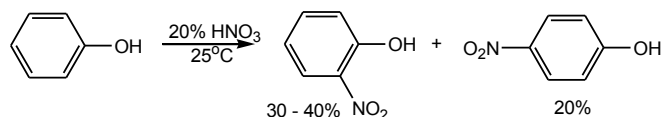
jest podstawnikiem pierwszego rodzaju i kieruje następne podstawniki w pozycje orto i para. W związku z tym podczas **bromowania fenolu** powstaje 2,4,6-tribromofenol.



Taki wynik reakcji dowodzi, że powstające pośrednio mono i dibromopochodna fenolu reagują z bromem szybciej niż niepodstawiony fenol. Może to wydawać się zaskakujące, gdyż fluorowce należą do podstawników dezaktywujących pierścień, wprowadzenie pierwszego atomu bromu powinno utrudniać dalsze bromowanie. Jednakże w roztworze wodnym (lub innym rozpuszczalniku polarnym umożliwiającym dysocjację) powstający bromofenol jest silniejszym kwasem niż fenol, wytwarza większe stężenie anionów bromofenolanowych, również stabilizowanych przez rezonans, i szybciej ulega bromowaniu niż cząsteczki niezdysocjowanego fenolu.

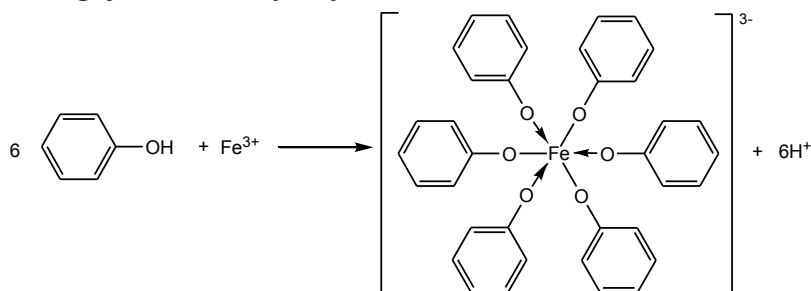
#### 7. Nitrowanie fenolu

Wysoka reaktywność fenolu przejawia się także w reakcji nitrowania, którą można wykonać już w rozcieńczonym kwasie azotowym(V), nawet bez udziału kwasu siarkowego(VI). Wydajność reakcji nie jest duża, gdyż jednocześnie ma miejsce utlenianie substratu do produktów smolistych.

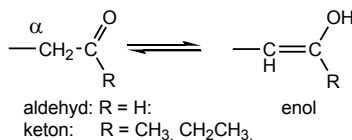


#### 8. Kompleksy fenoli z jonami żelaza

Fenole z jonami żelaza(III) tworzą barwne kompleksy. Barwa tych połączeń zależy od rodzaju fenolu, użytego rozpuszczalnika i stężenia reagentów. Zabarwienie to może być nietrwałe i należy je obserwować w chwili dodawania odczynnika. Fenole zawierające co najmniej dwie grupy —OH w położeniu „orto” dają silnie zabarwione roztwory, np. kwas galusowy daje tzw. „atrament żelazowy”. Podobnie reaguje kwas salicylowy.

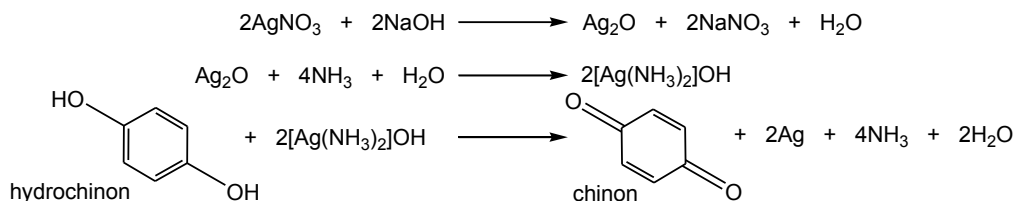


Dodatnią próbę z jonami  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeCl}_3$ ) dają również związki zdolne do enolizacji (aldehydy i ketony posiadające atomy wodoru w pozycji α).



#### 9. Właściwości redukcyjne fenoli

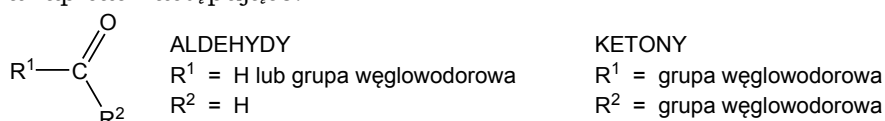
Fenole, szczególnie wielowodorotlenowe, są **reduktorami**, silniejszymi niż alkohole. Podobnie jak aldehydy redukują amoniakalny roztwór soli srebra z wytworzeniem lustra srebrowego. Utlenianie fenoli prowadzi do zaniku aromatycznego charakteru związku i powstania nienasyconych ketonów.



Fenole ulegają także reakcji z odczynnikiem Fehlinga ( $\text{CuSO}_4$ , winian sodowo-potasowy,  $\text{NaOH}$ ) w silnie zasadowym środowisku redukując jonu  $\text{Cu}^{2+}$  do tlenku miedzi(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

## ALDEHYDY I KETONY

Aldehydy i ketony są związkami posiadającymi grupę karbonylową, w której atom węgla jest połączony wiązaniem podwójnym z atomem tlenu. W aldehydach grupa karbonylowa jest połączona z atomem wodoru i fragmentem węglowodorowym. Wyjątkiem jest aldehyd mrówkowy, w którym grupa karbonylowa połączona jest z dwoma atomami wodoru. Ogólny wzór aldehydów i ketonów można zapisać następująco:



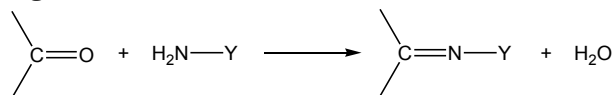
Aldehydy i ketony tworzą szeregi homologiczne, w których każdy następny związek różni się od poprzedniego grupą metylenową  $-\text{CH}_2-$ . Właściwości fizyczne zmieniają się w sposób regularny wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej.

Właściwości chemiczne aldehydów i ketonów są podobne i głównie uwarunkowane obecnością w cząsteczce spolaryzowanej grupy karbonylowej. Atom węgla grupy karbonylowej ma hybrydyzację  $\text{sp}^2$ . Jego trzy zhybrydowane orbitale biorą udział w tworzeniu trzech wiązań  $\sigma$ , które są ułożone pod kątem  $120^\circ$ . Czwarty niezhybrydowany orbital p atomu węgla nakłada się z orbitalem p atomu tlenu, tworząc wiązanie  $\pi$ . Polaryzacja wiązania, a więc przesunięcie elektronów  $\pi$  grupy karbonylowej w kierunku atomu tlenu jest zależne od charakteru podstawników. Grupa alkilowa (podstawnik odpychający elektrony) wykazuje dodatni efekt indukcyjny i zwiększa gęstość elektronową na atomie tlenu (pojawia się cząstkowy ładunek ujemny). Jednocześnie karbonylowy atom węgla (obdarzony cząstkowym ładunkiem dodatnim) jako elektrofil jest podatny na działanie czynników nukleofilowych. Z tego powodu aldehydy i ketony łatwo ulegają reakcjom addycji nukleofilowej. W przypadku ketonów, mniej reaktywnych niż aldehydy, wymagane jest stosowanie ostrzejszych warunków reakcji.

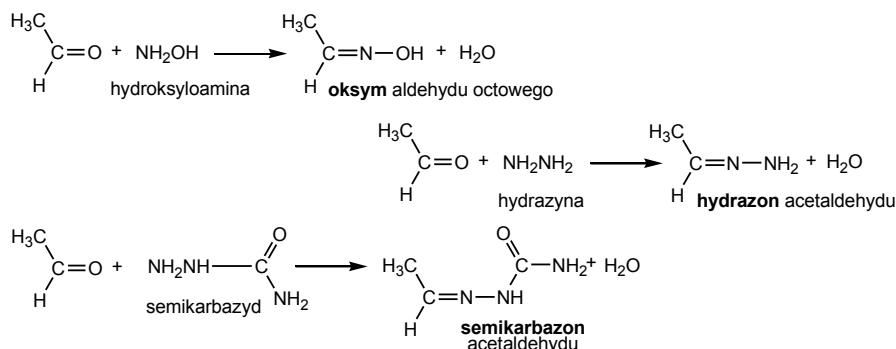
Aldehydy, w przeciwieństwie do ketonów, są podatne na utlenianie i polimeryzację. Ketony można odróżnić od aldehydów za pomocą reakcji Trommmera lub Fehlinga oraz lustra srebrnego (Tollensa). Ketony tym reakcjom nie ulegają, z wyjątkiem cukrów z grupy ketoz, takich jak fruktoza.

## Wspólne reakcje aldehydów i ketonów.

W chemii aldehydów i ketonów duże znaczenie odgrywają reakcje z pochodnymi amoniaku typu  $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}$ , prowadzące do powstania związków, w których karbonylowy atom tlenu zostaje zastąpiony atomem azotu wg schematu:

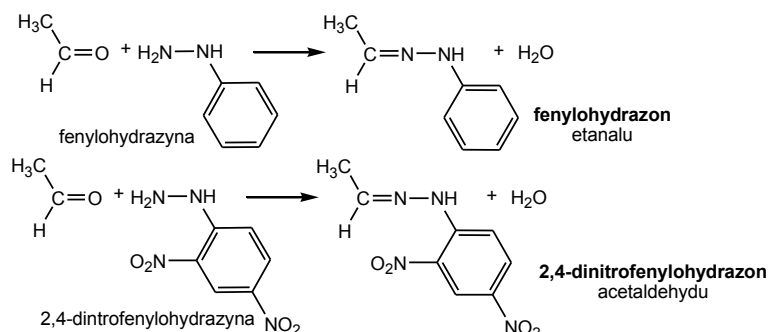


Reakcje tego typu pozwalają przeprowadzić analizowany aldehyd lub keton (ciekły) w odpowiednią pochodną krystaliczną, którą można zidentyfikować poprzez określenie jej właściwości fizycznych (kształt kryształów, temperatura topnienia), co w końcowym efekcie prowadzi do identyfikacji macierzystego związku karbonylowego.



## 9. Reakcja z fenylohydrazyną oraz z 2,4-dinitrofenylohydrazyną

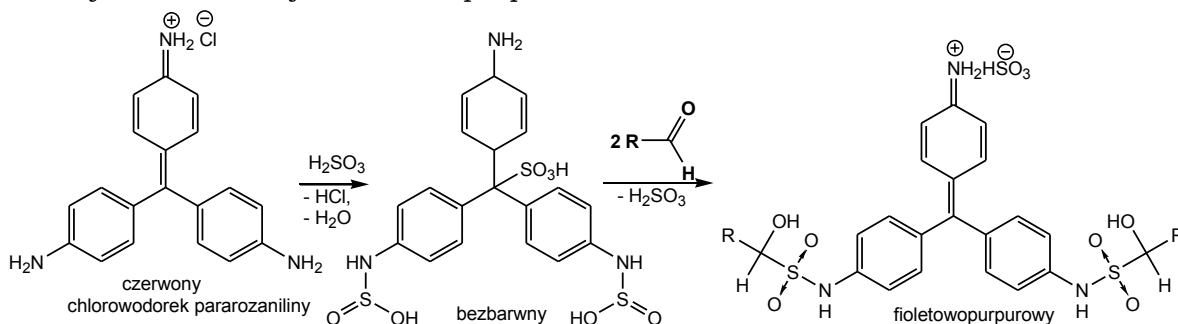
Fenylohydrazony oraz 2,4-dinitrofenylohydrazony aldehydów i ketonów powstają znacznie szybciej niż hydrazony. Charakteryzują się intensywną barwą (różne odcienie żółtego) oraz wyraźną temperaturą topnienia.



## Reakcje grupowe aldehydów

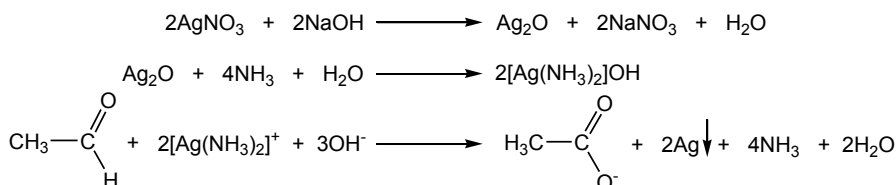
### 10. Reakcja Schiffa

Odczynnik Schiffa jest to 1% wodny roztwór fuksyny (mieszanina barwników trytylowych składająca się z chlorowodorków paraozaniliny, rozaniliny oraz wyższych homologów zawierających 2 lub 3 pierścienie toluidynowe) nasycony tlenkiem siarki(IV). Utworzona bezbarwna sulfonowa pochodna barwnika tryfenylometylowego w wyniku reakcji z aldehydem przekształca się w barwną pochodną zawierającą układ chinoidowy i dwa ugrupowania sulfonamidowe. O pozytywnym wyniku próby świadczy zmiana barwy mieszaniny reakcyjnej z bezbarwnej lub bladejżółtej na fioletowopurpurową.

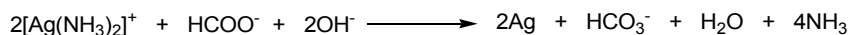


### 11. Próby redukcyjne. Reakcja Tollensa

Próby redukcyjne aldehydów świadczą o tym, że aldehydy łatwiej niż ketony ulegają reakcji utlenienia do kwasów karboksylowych. Reakcja ta jest możliwa w obecności łagodnych utleniaczy (akceptorów elektronów), takich jak  $\text{Cu}^{2+}$  (reakcja Trommera, Fehlinga),  $\text{Bi}^{3+}$  czy też  $\text{Ag}^+$ . W próbie Tollensa aldehyd ulega utlenieniu przy jednoczesnej redukcji kationu srebrnego do metalicznego srebra, które osadza się na ściankach naczynia, w którym prowadzona jest reakcja.



Pozytywny wynik próby Tollensa daje także kwas mrówkowy, który wykazuje właściwości redukujące.



W próbie Trommera lub Fehlinga (wykorzystywanych także w analizie cukrów) o obecności grupy aldehydowej świadczy wytrącenie się ceglastoczerwonego osadu tlenku miedzi(I).

## Reakcje grupowe ketonów

### 12. Próba bromonitrozowa (próba Piloty'ego i Stocka)

Przebieg tej reakcji do chwili obecnej nie jest do końca wyjaśniony. Ketony w reakcji z hydroksyloaminą przekształcają się w oksymy, które następnie ulegają przekształceniu w pochodne bromonitrozowe (prawdopodobnie o strukturze  $\text{R}-\text{C}(\text{NO})(\text{Br})-\text{R}$ ) posiadające niebieskie zabarwienie.

### 13. Wykrywanie metyloketonów – próba Legala

Jest to reakcja z nitroprusydkiem sodowym w środowisku alkalicznym, prowadząca do powstania czerwono-brunatnego osadu. Po zakwaszeniu kwasem octowym zabarwienie zmienia się na czerwone lub niebieskie. Przebieg tej reakcji nie jest znany.

### 14. Reakcja z *m*-dinitrobenzenem (wykrywanie metylo- i metylenoketonów)

Związki zawierające ugrupowanie  $-\text{CH}_3$  lub  $\text{R}-\text{CH}_2-$  połączone z grupą karbonylową w wyniku reakcji z meta-dinitrobenzenem dają brunatnoczerwone „kompleksy Meisenheimera”.

## WĘGLOWODANY

Węglowodany (cukry, sacharydy) są związkami pochodzenia naturalnego, w większości przypadków ich struktura daje wyrazić się wzorem ogólnym  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ . Aby zaliczyć dany związek do węglowodanów należy brać pod uwagę jego właściwości chemiczne i biologiczne. Najbardziej ogólny podział cukrów przewiduje wyodrębnienie dwóch klas związków:

1. *cukry właściwe* – węglowodany,
2. *związki cukropodobne* – substancje pektynowe, hemicelulozy, gumy roślinne itp.

Można powiedzieć, że węglowodany są polihydroksyaldehydami i polihydroksyketonami, lub substancjami dającymi tego typu związki w wyniku hydrolizy. Węglowodany obejmują bardzo liczną grupę związków o różnych właściwościach. Należą tu związki drobno- i wielkocząsteczkowe, dobrze rozpuszczalne jak i praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, o smaku słodkim i bez smaku, hydrolizujące i niehydrolizujące.

Węglowodany dzielimy zasadniczo na trzy typy:

1. *monosacharydy* (jednocukry, cukry proste), które nie ulegają hydrolizie do prostszych cząsteczek; struktura odpowiada, z reguły, wzorowi  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ , gdzie  $n = 2, 3, 4, \dots, 10$ ;
2. *oligosacharydy* (wielocukry proste), czyli pochodne monosacharydów, zawierające wiązanie glikozydowe (acetalowe); w skład jednej cząsteczki oligosacharydu może wchodzić od 2 do 9 cząsteczek monosacharydów;
3. *polisacharydy* (wielocukry złożone), makrocząsteczki o budowie podobnej do oligosacharydów; w wyniku hydrolizy dają wielką liczbę cząsteczek monosacharydów.

### Monosacharydy

Monosacharydy (jednocukry) są to polihydroksyaldehydy lub polihydroksyketony.

Dzielimy je w zależności od:

- a. liczby atomów węgla w cząsteczce na: triozy, tetrozy, pentozy, heksozy, itd.,
- b. obecności grupy funkcyjnej na: aldozy – posiadające grupę aldehydową, ketozy – zawierające grupę ketonową.

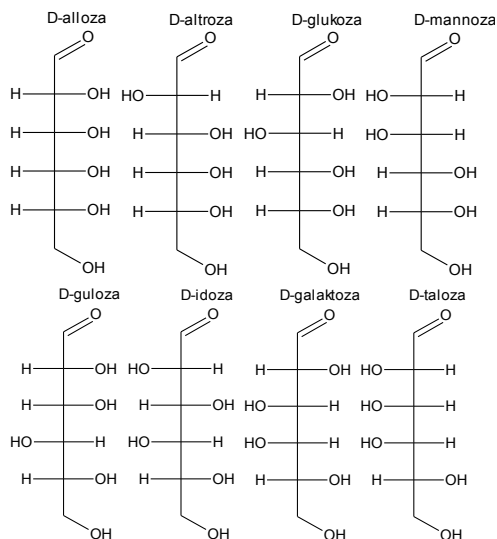
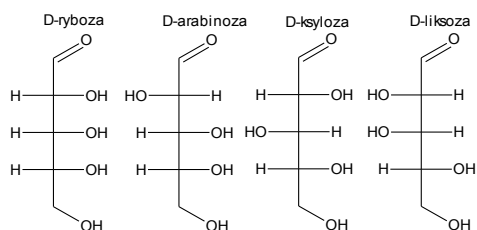
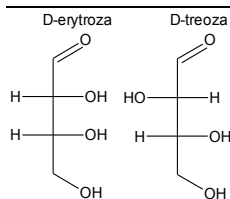
**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

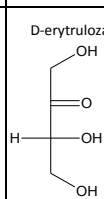
## 8 | Strona

Poniżej przedstawione są wzory i nazwy monosacharydów należących do szeregu D (konfiguracja podstawników na ostatnim asymetrycznym atomie węgla w cząsteczce jest taka jak w aldehydzie D-glicerynowym). Pentozy i heksozy mają największe znaczenie wśród monosacharydów.

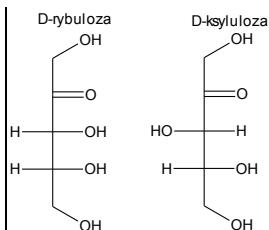
### ALDOZY



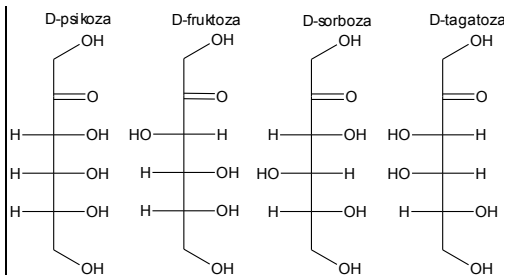
### KETOZY



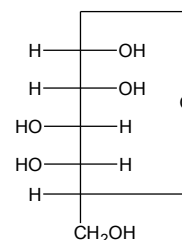
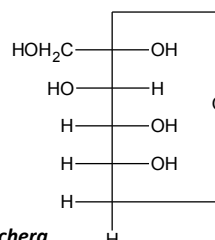
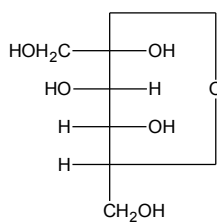
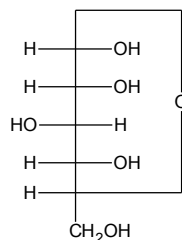
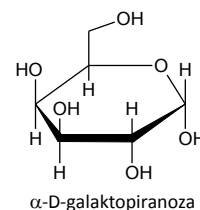
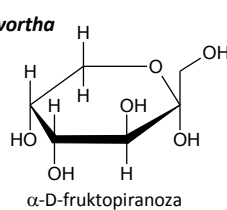
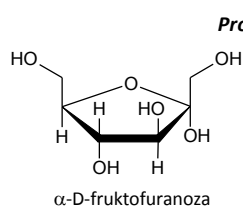
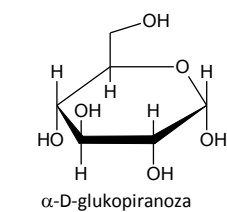
### PENTOZY



### HEKSOZY



Monosacharydy występują głównie w formie pierścieniowej dzięki tworzeniu się wewnątrzcząsteczkowego wiązania hemiacetalowego pomiędzy grupą karbonylową i jedną z grup hydroksylowych.



### Projekcje Fischera

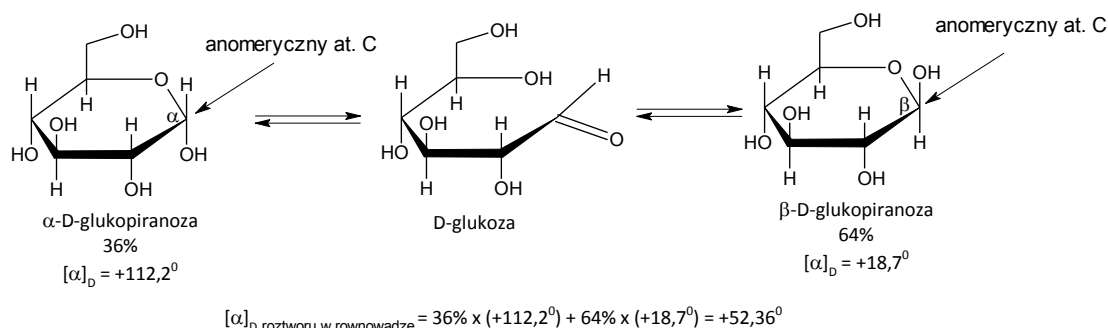
**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

## 9 | Strona

Pięcio- i sześcioczłonowe cykliczne hemiacetale są szczególnie trwałe, stąd węglowodany istnieją jako mieszanina form cyklicznych i łańcuchowych pozostających ze sobą w równowadze. Dla pięcioczłonowej formy pierścieniowej cząsteczki cukru przyjęto określenie furanoza, natomiast dla formy sześcioczłonowej – piranoza. Oba określenia pochodzą od cyklicznych eterów: furanu i piranu.

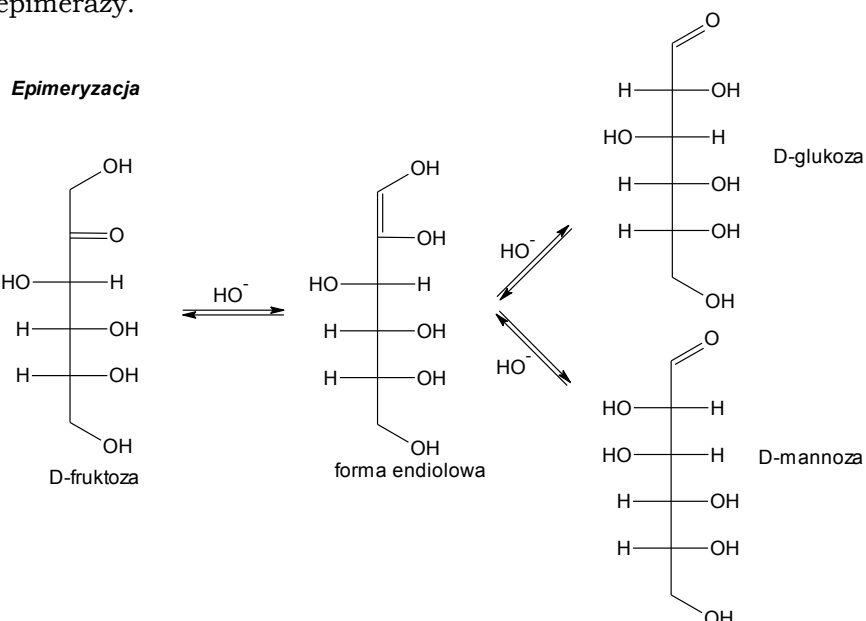
Utworzenie ugrupowania hemiacetalowego skutkuje także utworzeniem dodatkowego centrum stereogenicznego w cząsteczce cukru. Karbonylowy atom węgla, pierwotnie o hybrydyzacji  $sp^2$ , staje się atomem tetraedycznym o hybrydyzacji  $sp^3$ , połączonym z czterema różnymi atomami. W zależności od konfiguracji podstawników przy tym właśnie atomie węgla, możemy mieć do czynienia z anomerem  $\alpha$  lub  $\beta$  pierścieniowej formy cukru. Obie formy różnią się skręcalnością właściwą  $[\alpha_D]$  oraz, nieznacznie, temperaturą topnienia. Anomery w roztworze wodnym ulegają mutarotacji, następuje odwracalne otwarcie pierścienia i odtworzenie grupy karbonylowej, po czym zachodzi ponowne zamknięcie pierścienia, często z odwróceniem konfiguracji na hemiacetalowym (anomerycznym) atomie węgla. Prowadzi to powstania mieszaniny anomeroów, pozostających wobec siebie w równowadze, a przez to do zmiany skręcalności roztworu cukru. Proces ten zachodzi powoli w obojętnym pH, ale jest katalizowany zarówno przez kwasy jak i zasady.



Właściwości chemiczne cukrów wynikają z faktu, że związki te są jednocześnie aldehydami lub ketonami oraz alkoholami. Z obecnością grup hydroksylowych wiąże się zdolność cukrów do tworzenia estrów, z których duże znaczenie mają estry fosforanowe. Estry te biorą udział w katabolicznych i anabolicznych przemianach cukrów.

Z obecnością grup karbonylowych wiąże się zdolność cukrów do enolizacji. Pod wpływem rozcieńczonych zasad ketozy i aldozy ulegają wzajemnej izomeryzacji z wytworzeniem pośrednich form endiolowych. Proces ten nazywany jest **epimeryzacją**, a cukry w nim uczestniczące – **epimerami**. W środowisku zasadowym epimery pozostają ze sobą w równowadze.

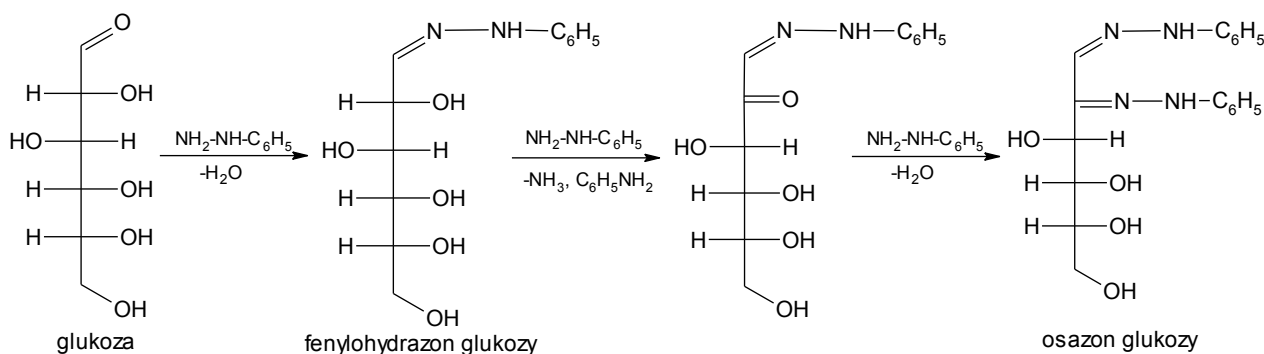
Przemiany tego typu zachodzą również w komórkach roślinnych i zwierzęcych, katalizowane są przez enzymy – epimerazy.



## 15. Reakcje z pochodnymi amoniaku

Grupa karbonylowa w cukrach, poza tendencją do enolizacji, wykazuje właściwości typowe dla aldehydów i ketonów. Przede wszystkim ulega reakcjom addycji nukleofilowej; w reakcjach z fenylohydrazyną, hydroksyloaminą itp. otrzymuje się odpowiednie pochodne azotowe (patrz, reakcje wspólne aldehydów i ketonów).

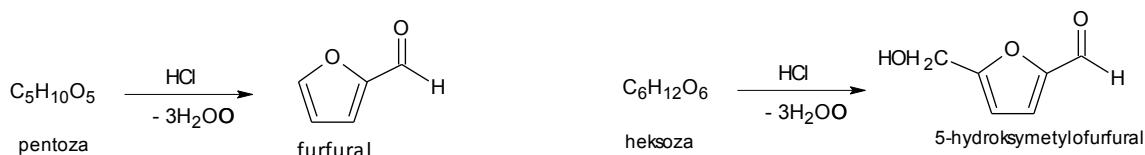
Dość istotną reakcją w analizie cukrów jest otrzymywanie **osazonów**. Cukry redukujące w reakcji z fenylohydrazyną dają krystaliczne pochodne, różniące się kształtem kryształów oraz temperaturami topnienia.



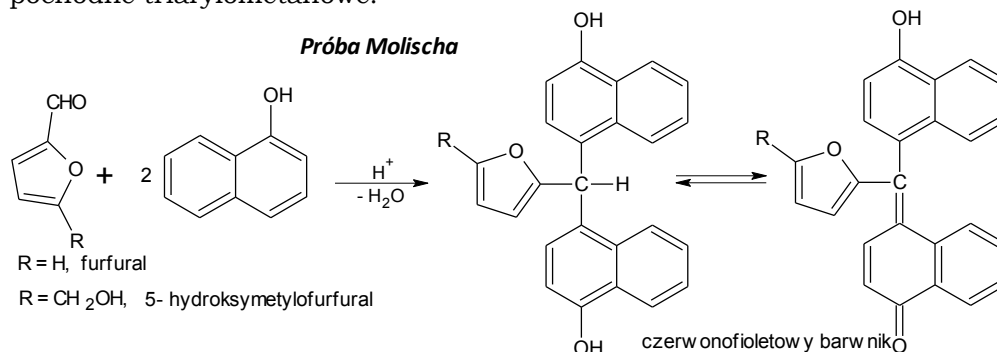
Ponieważ reakcja z fenylohydrazyną zachodzi na dwóch pierwszych atomach węgla, cukry różniące się konfiguracją przestrzenną na tylko tych właśnie atomach węglach, a więc będące w stosunku do siebie epimerami, tworzą identyczne osazony. Glukoza, fruktoza, mannoza dają ten sam osazon, który krystalizuje w postaci żółtych, cienkich igiełek, rozrzuconych pojedynczo lub zebranych w wiązki. Cukry różniące się konfiguracją na dalszych atomach węgla tworzą różne osazony, na tej podstawie mogą być identyfikowane oraz odróżniane jedne od drugich.

## 16. Próby grupowe cukrów

Cząsteczki cukrów (monosacharydy oraz oligo- i polisacharydy) pod wpływem stężonych kwasów, takich jak kwas solny, siarkowy czy octowy, ulegają odwodnieniu i przekształcają się w pochodne furanu, z pentoz powstaje *furfural*, z heksoz – *5-hydroksymetylofurfural*. Oligo- i polisacharydy pod wpływem kwasów, w pierwszej kolejności, ulegają hydrolizie do cukrów prostych.



Furfural i jego pochodne w reakcji kondensacji z fenolami (np. w próbie Molischa lub Biała) dają barwne pochodne triarylometanowe.



Do tego typu barwnych prób grupowych pozwalających wykryć węglowodany (ujemny wynik reakcji wyklucza ich obecność, natomiast dodatni nie jest wystarczającym dowodem ich obecności) należą następujące reakcje:

**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

### a. Próba Molischa

W obecności stężonego kwasu siarkowego i  $\alpha$ -naftolu wszystkie mono- i polisacharydy przekształcają się w związki o barwie czerwono-fioletowej.

### b. Próba tymolowa

Wszystkie cukrowce pod wpływem tymolu (2-izopropyl-5-metylofenonu) w obecności stężonego kwasu solnego barwią się na czerwono. Specyficzność reakcji jest podobna do specyficzności próby Molischa.

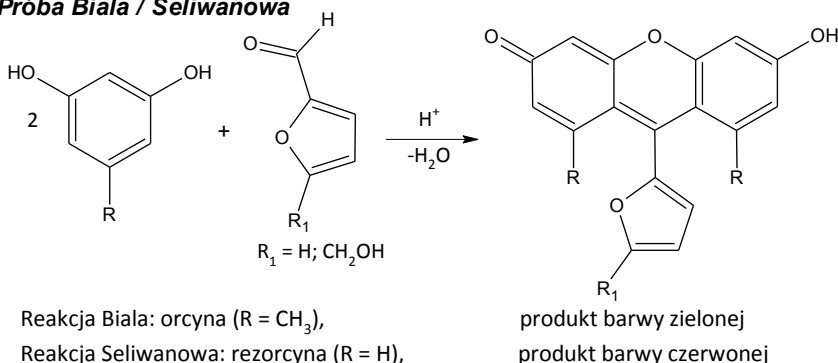
### c. Próba Biała na pentozy

Pentozy w reakcji z orcyką (5-metylorezorcyną) i w obecności jonów żelaza(III), po odwodnieniu do furfuralu, tworzą kompleksy o barwie zielononiebieskiej. Heksozy natomiast przekształcając się w hydroksymetylofurfural w tych samych warunkach reagują znacznie słabiej dając kompleks o barwie zielonobrazowej.

### d. Próba Seliwanowa na ketozy

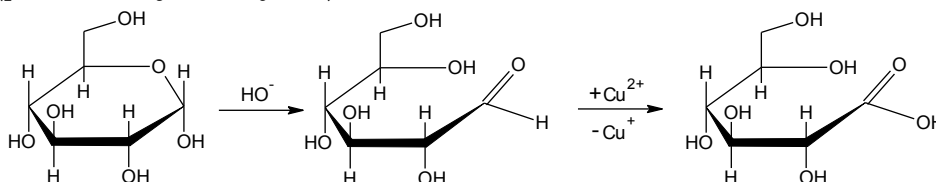
W reakcji tej można odróżnić ketozy od aldoz na zasadzie różnicy w szybkości odwadniania cukrów. Ketozy ogrzewane w 12% wodnym roztworze HCl w temperaturze 100°C w ciągu 30 sekund ulegają odwodnieniu do 5-hydroksymetylofurfuralu, który z **rezorcyną** tworzy kompleks o barwie czerwono-żółtej. W tych warunkach aldozy nie ulegają odwodnieniu, co pozwala na ich odróżnienie od ketoz. Użycie kwasu bardziej stężonego jak również wydłużenie czasu ogrzewania lub podwyższenie temperatury może sprawić, iż reakcji tej ulegną również aldozy. Próba ta daje również wynik pozytywny w przypadku wielocukrów zawierających ketozy - roztwór zabarwia się na różowo.

#### Próba Biała / Seliwanowa



## 17. Próby redukcyjne cukrów

W przypadku aldoz można mówić o własnościach redukujących. Liczne próby na cukry oparte są na redukcji dwuwartościowego jonu miedzi(II) do jednowartościowego jonu miedzi(I), podczas których aldozy utleniają się do kwasów aldonowych (glukoza utlenia się do kwasu glukonowego). Najczęściej stosowane próby redukcyjne cukrów to próby: **Trommera, Fehlinga, Benedicta i Barfoeda**. Ponadto aldozy, podobnie jak aldehydy, dają pozytywny wynik reakcji **Tollensa** (patrz: reakcje aldehydów).



### a. Próba Trommera

W próbie tej do roztworu siarczanu miedzi(II) dodaje się roztwór NaOH do wytrącenia galaretowatego osadu  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , następnie wprowadza się roztwór cukru i ogrzewa do uzyskania pozytywnego wyniku – pojawienia się ceglastoczerwonego lub żółtego osadu. Cukier redukujący, podobnie jak aldehydy, ulega utlenieniu do kwasu. Oddawane elektrony przyjmowane są przez  $\text{Cu}^{2+}$ , który redukuje się do  $\text{Cu}^+$ , po ogrzaniu wytrąca się osad tlenku miedzi(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) o barwie ceglastoczerwonej.

Negatywny wynik reakcji to rozpuszczenie osadu wodorotlenku miedzi(II) i powstanie szafirowego roztworu albo wytrącenie czarnego osadu tlenku miedzi(II) – patrz reakcje alkoholi z jonami miedzi.

Istotne w tej reakcji jest to, że rolę solubilizatora wodorotlenku miedzi(II) spełnia sam cukier. Z tego powodu dodawanie zbyt dużej ilości siarczanu miedzi(II) może doprowadzić do nadmiaru  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , który po ogrzaniu przechodzi w czarny  $\text{CuO}$  i maskuje prawidłowy wynik reakcji. W przypadku dodania zbyt dużej ilości roztworu  $\text{CuSO}_4$  i wytrącenia wodorotlenku miedzi, należy osad odsaczyć, po czym dopiero ogrzać próbę.

#### b. Próba Fehlinga

Po zmieszaniu odczynników „Fehling I” (roztwór  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  w rozcieńczonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i „Fehling II” (roztwór winianu sodowo-potasowego i  $\text{NaOH}$ ) powstaje zasadowy roztwór kompleksu wodorotlenku miedzi z winianem, co zapobiega wytrącaniu się  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  i maskowaniu końcowego produktu reakcji, czerwonego  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Kompleks posiada strukturę trójwodnego winianu miedziowego, z sześciokrotnie skoordynowanym kationem miedzi(II). W wyniku redukcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$  kompleks rozpada się i, podobnie jak w próbie poprzedniej, strąca się osad  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

#### c. Próba Benedicta

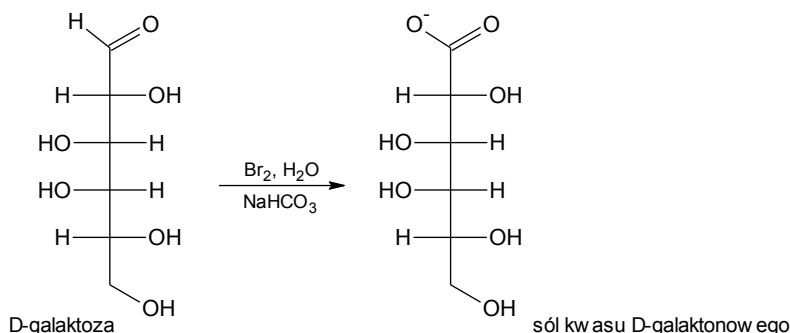
Próba ta należy do najbardziej specyficznych i czułych prób redukcyjnych na cukry. Odczynnikiem zawierającym jony miedzi(II) jest roztwór wodny  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , cytrynianu sodu oraz węglanu sodu. Powstający w tej reakcji  $\text{Cu}_2\text{O}$  w zależności od ilości cukru redukującego ma różne zabarwienie, od zielonożółtego przez pomarańczowe do czerwonego.

#### d. Próba Barfoeda

W reakcji tej stosuje się roztwór octanu miedzi i kwasu mlekowego. W modyfikacji Tauber-Kleinera można odróżnić cukry proste od dwucukrów redukujących. W przypadku monocukrów czerwony osad  $\text{Cu}_2\text{O}$  pojawia się już po ok. 15 minutach ogrzewania we wrzącej łaźni wodnej. Natomiast w przypadku disacharydów redukujących dodatni wynik próby obserwuje się po ok. 2-3-krotnie dłuższym czasie.

#### e. Reakcja z bromem

Fakt, że cukry mogą zostać utlenione do kwasów aldonowych został wykorzystany w celu odróżnienia aldoz od ketoz. Tylko w obecności aldoz następuje natychmiastowe odbarwienie wody bromowej z dodatkiem kwaśnego węglanu sodu.

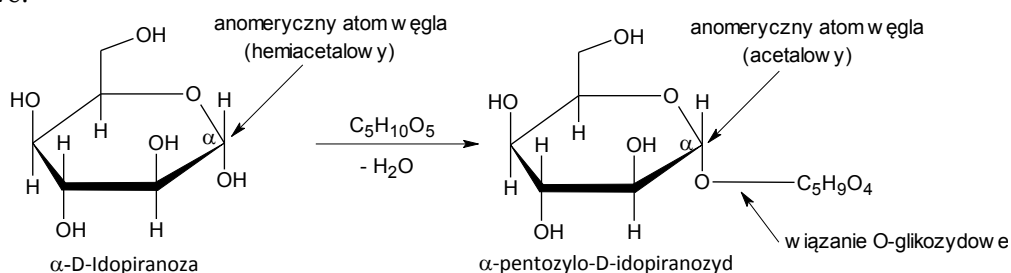


### Oligosacharydy

Oligosacharydami nazywamy wielocukry proste, zbudowane z niewielkiej liczby cząsteczek cukrów prostych (monosacharydów) połączonych wiązaniami glikozydowymi.

Najprostszymi, a jednocześnie najważniejszymi i najbardziej rozpowszechnionymi oligosacharydami są dwucukry, które w wyniku hydrolizy (kwasowej lub enzymatycznej), dają monosacharydy i to najczęściej heksozy. W skład dwucukrów mogą wchodzić dwie identyczne lub różne reszty cukrów prostych.

Monosacharydy wchodzące w skład dwucukrów łączą się między sobą za pomocą wiązania O-glikozydowego  $\alpha$  lub  $\beta$ . Atom wodoru hemiacetalowej grupy wodorotlenowej w anomerze  $\alpha$  lub  $\beta$  jest podstawiany resztą drugiej cząsteczki cukru, a tworzące się wiązanie określane jest jako glikozydowe.



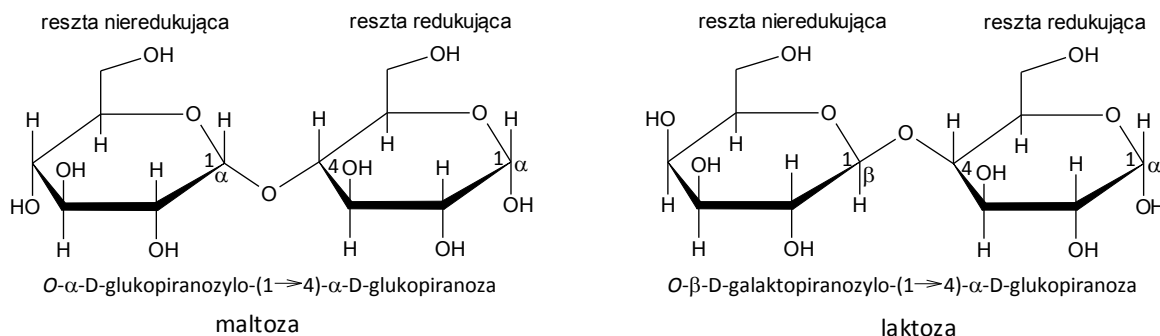
### 13 | Strona

W przypadku, gdy jedna z reszt monocukrowych, składających się na cząsteczkę disacharydu, posiada „wolną” grupę hydroksylową przy hemiacetalowym atomie węgla, disacharyd ten zachowuje się jak cukier prosty i jest określany **dwucukrem redukującym**.

Disacharydy redukujące, między innymi, ulegają:

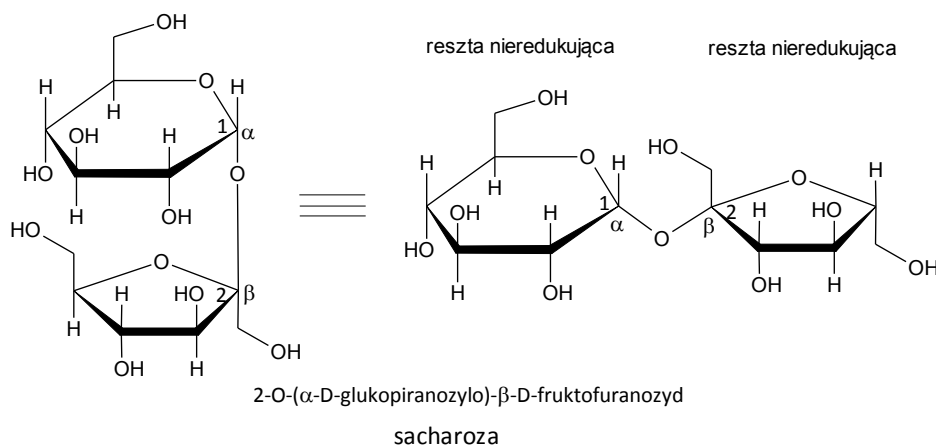
- mutarotacji,
- próbom redukcyjnym (Tollensa, Fehlinga i Benedicta itp.),
- reakcjom addycji nukleofilowej, dając cyjanohydryny, oksymy, hydrazony, osazony itp.

Najbardziej znanymi dwucukrami redukującymi są maltoza i laktoza. Maltoza zbudowana jest z dwóch cząsteczek  $\alpha$ -D-glukopiranozy połączonych wiązaniem  $\alpha$ -1,4-glikozydowym, natomiast laktoza składa się z  $\alpha$ -D-glukopiranozy oraz  $\beta$ -D-galaktopiranozy połączonych wiązaniem  $\beta$ -1,4-glikozydowym.



Jeżeli w powstawaniu wiązania glikozydowego pomiędzy dwiema cząsteczkami monocukru biorą udział oba układy hemiacetalowe, to otrzymujemy **disacharydy neredukujące**, które nie dają reakcji typowych dla disacharydów redukujących czy monosacharydów. Przeprowadzenie takich reakcji jest możliwe dopiero po hydrolizie wiązania glikozydowego i uwolnieniu cząsteczek monocukrów.

Przedstawicielem dwucukrów neredukujących jest sacharoza, zbudowana z  $\alpha$ -D-glukopiranozy i  $\beta$ -D-fruktofuranozy połączonych ze sobą wiązaniem  $\alpha$ -1,2-glikozydowym.



### Polisacharydy

Polisacharydy są glikozydami, których cząsteczki utworzone są z setek lub tysięcy reszt węglowodanowych, połączonych ze sobą poprzez atomy tlenu grup hemiacetalowych.

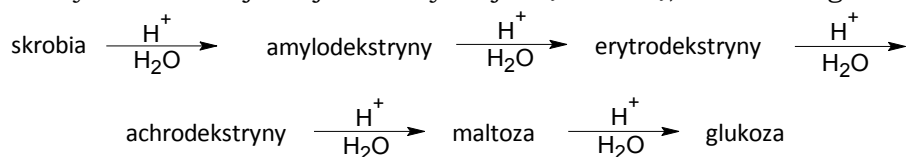
Najważniejszymi polisacharydami są:

- skrobia – pochodzenia wyłącznie roślinnego,
- glikogen – pochodzenia wyłącznie zwierzęcego,
- celuloza.

**Skrobia** – jest podstawowym składnikiem świata roślinnego. Ziarna skrobi, charakterystyczne dla roślin, z których pochodzą, różnią się rozmiarami i zbudowane są z dwóch warstw:

- zewnątrznej – *amylopektyny* nierozpuszczalnej w wodzie,
- wewnętrznej – *amylozy* rozpuszczalnej w wodzie.

Produktami kwasowej hydrolizy skrobi w początkowym etapie są różne dekstryny o coraz niższym ciężarze cząsteczkowym. W dalszej kolejności uzyskuje się maltozę, a w końcu glukozę.



### 18. Wykrywanie skrobi jodem

Charakterystyczną reakcją dla polisacharydów zbudowanych z cząsteczek glukozy jest **próba z jodem**. Amyloza daje zabarwienie niebieskie, amylopektyna – fioletowe, glikogen – brunatnoczerwone, a celuloza – żółte. Niebieska barwa jest charakterystyczna dla długich spiralnie skręconych nici, bez bocznych odgałęzień. W miarę skracania się łańcucha wzrasta się zabarwienie czerwone. Produkty degradacji skrobi (dekstryny) o długich łańcuchach barwią się na niebiesko-fioletowo (amylodekstryny), o średniej długości barwią się na czerwono (erytrodekstryny), a krótkie łańcuchy nie zmieniają barwy jodu (achrodekstryny). W miarę postępu hydrolizy ilość wolnych grup aldehydowych w dekstrynach wzrasta.

### 19. Strącanie skrobi z roztworów wodnych

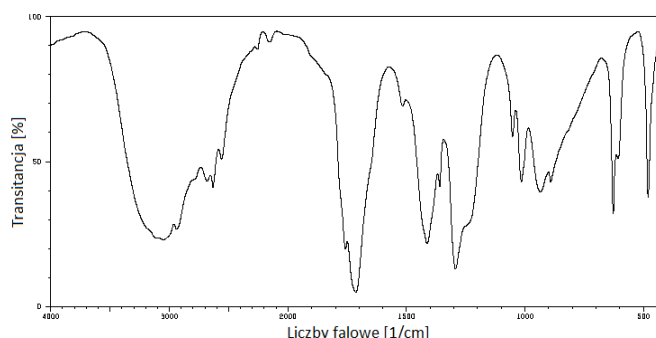
Cząsteczki skrobi w kleiku skrobiowym są otoczone płaszczem wodnym. Dodanie substancji wiążących wodę (np. sole takie jak siarczan amonu) powoduje strącanie skrobi z roztworu. Skrobia jest źle rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych. Amyloza z niektórymi rozpuszczalnikami (1-butanol) tworzy trudno rozpuszczalne związki inkluzyjne.

### Pytania sprawdzające:

1. Podaj sposoby rozróżniania rzędowości alkoholi.
2. Przy pomocy jakich prób potwierdzisz, że badanym związkiem jest alkohol tert-butyłowy?
3. Na czym polega próba jodoformowa? Jakie związki możemy wykryć przy jej użyciu?
4. Podaj cykl reakcji zachodzących podczas próby jodoformowej dla izopropanolu, butan-2-olu, etanolu.
5. Co to są α-glikole? Przy pomocy jakich prób możemy je wykryć?
6. Jak odróżnisz wodne roztwory gliceryny i etanolu?
7. W jaki sposób możemy wykazać kwasowe właściwości fenolu?
8. Jak można odróżnić próbkę zawierającą fenol od próbki z butanolem?
9. Podaj reakcje, jakim ulega fenol. Napisz odpowiednie równania.
10. Na przykładzie hydrochinonu lub rezorcyny omów i przedstaw za pomocą odpowiednich równań reakcji właściwości redukcyjne fenoli.
11. Omów budowę grupy karbonylowej w aldehydach i ketonach. Wyjaśnij, na czym polega polaryzacja wiązania C=O.
12. Na czym polega reakcja Schiffa? Jakie klasy związków pozwala wykryć?
13. W jaki sposób można odróżnić aldehydy od ketonów? Podaj kilka sposobów i odpowiednie obserwacje.
14. Na czym polega próba lustra srebrnego? Napisz równania cyklu reakcji zachodzących podczas tej próby dla propanalu.
15. Jak odróżnić od siebie laktozę i galaktozę, co zaobserwujesz?
16. Na czym polega próba Molischa i o czym świadczy jej negatywny wynik?
17. Jak stwierdzisz obecność w roztworach wodnych: glukozy, sacharozy, fruktozy? Podaj odczynnik, opisz wykonanie próby oraz zachodzące zmiany.
18. Wymień dwa naturalne cukry, które dają pozytywny wynik z odczynnikiem Seliwanowa.
19. Które z wymienionych związków dają pozytywny wynik próby Trommera: etanol, gliceryna, aldehyd glicerynowy, D-ryboza, glikogen, laktoza, fruktoza, maltoza, celuloza, sacharoza, D-glukoza? Jeśli wynik jest negatywny – opisz obserwacje.
20. Jak sprawdzić, czy mieszanina substancji zawiera skrobię?

## SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI (IR)

Metodą o bardzo dużym znaczeniu w organicznej analizie strukturalnej jest spektroskopia w podczerwieni (spektroskopia IR), obejmująca zakres promieniowania od 2.5 do 20  $\mu\text{m}$  (4000 do 500  $\text{cm}^{-1}$ ). Energia kwantów w tym zakresie długości fal jest zbyt mała, by spowodować wzbudzenia elektronowe, ale wystarcza do wywołania zmian energii oscylacji atomów wokół położeń równowagi oraz energii rotacji cząsteczek wokół własnej osi. W wyniku absorpcji promieniowania amplituda odchyleni ze stanu równowagi (a więc i energia) może wzrosnąć i cząsteczka zostaje wzbudzona – przechodzi na wyższy poziom energetyczny. Rejestrując zależność natężenia przepuszczanego promieniowania (procent transmitancji) od długości fali lub liczby falowej uzyskuje się krzywą widmową, na której widoczne są poszczególne pasma absorpcji. Transmitancja równa 100% oznacza, że cała energia przechodzi przez badaną próbkę, natomiast niższa transmitancja oznacza, że pewna część energii została zaabsorbowana (pochłonięta). Każdy sygnał skierowany w dół widma odpowiada absorpcji energii.

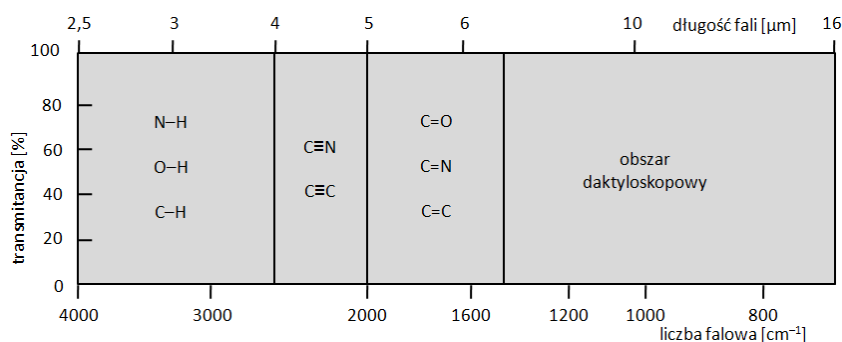


Cząsteczki w fazie gazowej rotują dość swobodnie, dlatego w widmie gazu można zaobserwować przejścia oscylacyjno-rotacyjne. W przypadku cieczy i ciał stałych obrót cząsteczek wokół własnej osi jest zahamowany poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe. W związku z tym widma ciał stałych i cieczy są widmami oscylacyjnymi, a zmiana energii rotacji powoduje poszerzenie pasm absorpcyjnych.

Wśród drgań oscylacyjnych rozróżniamy drgania walencyjne (rozciągające), podczas których następuje zmiana długości wiązań oraz drgania deformacyjne, polegające na zmianach kątów między wiązaniami. Każde z tych drgań może spowodować absorpcję w podczerwieni tylko wtedy, gdy odpowiada mu zmiana momentu dipolowego cząsteczki. Cząsteczka wzbudzona promieniowaniem podczerwonym wraca do stanu podstawowego wydzielając pochłoniętą energię w postaci ciepła.

Do wykonania pomiaru widma trzeba użyć kilku miligramów substancji. Ciecze bada się w postaci filmu kapilarnego powstałego przez ściśnięcie kropli między dwiema płytkami NaCl. Lotne ciecze trzeba umieszczać w zamykanych kuwetach z przekładkami. Ciała stałe bada się w postaci pastylek, otrzymanych przez roztarcie lub zmielenie badanej substancji z KBr, a następnie sprasowanie otrzymanej mieszaniny w postaci tabletki. Inna metoda polega na roztarciu kilku miligramów substancji z kroplą oleju parafinowego (tzw. nujolu) i ściśnięciu otrzymanej pasty między płytkami z NaCl. Do badania cieczy rozpuszczających NaCl trzeba stosować płytki z KRS-5 (TlBr, TlI), chlorku srebra(I), Irtanu.

W widmach IR można wyróżnić kilka obszarów, w których występują pasma charakterystyczne dla różnego rodzaju wiązań:



1. W zakresie  $4000-2500\text{ cm}^{-1}$  występują pasma odpowiadające charakterystycznym drganiom rozciągającym wiązania O-H, N-H, C-H i S-H. Tworzenie wiązań wodorowych przez alkohole, aminy, kwasy i inne związki powoduje zmniejszenie częstotliwości odpowiednich drgań rozciągających i jednocześnie poszerzenie odpowiadających im pasm. W widmach wyżej wymienionych grup związków w roztworach rozcieńczonych (stężenie ok.  $0.005\text{ M}$ ), gdzie asocjacja cząsteczek jest mocno ograniczona, obserwuje się zwykle wąskie pasma przy charakterystycznych częstotliwościach.
2. Zakres  $2500-2000\text{ cm}^{-1}$  jest charakterystyczny dla pasm odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań potrójnych  $\text{C}\equiv\text{C}$ , i  $\text{C}\equiv\text{N}$ , oraz skumulowanych wiązań  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ . Uczestniczące w tych wiązaniach atomy wykazują hybrydyzację typu sp.
3. W zakresie  $2000-1500\text{ cm}^{-1}$  występują pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań podwójnych  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{N}=\text{N}$  oraz wiązań półtorakrotnych (np. pierścieni aromatycznych, grupy nitrowej, jonu karboksylanowego). Ponadto w zakresie tym występują pasma odpowiadające drganiom deformacyjnym grup N-H.
4. Zakres  $1500-650\text{ cm}^{-1}$ , zwany obszarem daktyloskopowym, jest charakterystyczny dla cząsteczki, jako całości (tzw. „odcisk palca”). Wygląd widma w tym zakresie jest różny dla różnych substancji, co pozwala zidentyfikować daną substancję przez porównanie jej widma z widmem związku o znanej budowie. W zakresie tym występują pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań pojedynczych C-C, C-N, C-O itd., które są niecharakterystyczne, a ponadto szereg pasm odpowiadających drganiom deformacyjnym, np. drganiom deformacyjnym grup metylowych i metylenowych odpowiadają częstotliwości od  $1480$  do  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

Poszczególne ugrupowania atomów absorbują promieniowanie podczerwone w dość wąskim zakresie częstości, niezależnie od struktury reszty cząsteczki. Stąd, spektroskopia w podczerwieni jest świetną metodą identyfikacji grup funkcyjnych.

### Alkany i cykloalkany

W widmach węglowodorów nasyconych obserwuje się pasma absorpcyjne odpowiadające czterem rodzajom drgań: rozciągającym C-C i C-H oraz deformacyjnym C-C i C-H. Najbardziej diagnostyczną wartość mają następujące pasma:

<b>Zakres liczb falowych (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Rodzaj drgań</b>
<b>3000-2840</b>	<b>C-H rozciągające</b>
2975-2950	asymetryczne grupy $\text{CH}_3$
2885-2860	symetryczne grupy $\text{CH}_3$
2935-2915	asymetryczne grupy $\text{CH}_2$
2865-2840	symetryczne grupy $\text{CH}_2$
<b>1500-1200</b>	<b>C-H deformacyjne</b>
1485-1445	asymetryczne nożycowe grupy $\text{CH}_2$
1470-1430	asymetryczne nożycowe grupy $\text{CH}_3$
1395-1365	symetryczne nożycowe grupy $\text{CH}_3$
<b>1250-700</b>	<b>C-C deformacyjne</b>
1250-800	szkieletowe poza płaszczyznę -C- $\text{CH}_3$
770-720	szkieletowe poza płaszczyznę -C- $\text{CH}_2$ -
1060-800	C-C w cykloalkanach

### Alkeny

W widmach alkenów, oprócz pasm typowych dla alkanów, pojawiają się pasma drgań rozciągających i deformacyjnych wiązań  $=\text{C}-\text{H}$  oraz drgań rozciągających wiązań  $\text{C}=\text{C}$ .

**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

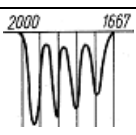

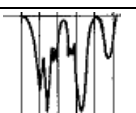
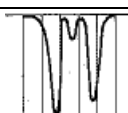
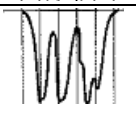
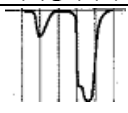
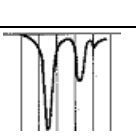
Rodzaj drgań, zakres ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{=C-H}$		$\text{C=C}$	Nadtyny
	rozciągające	deformacyjne	rozciągające	
RCH=CH <sub>2</sub>	3095-3075 3040-3010	1005-985 920-900	1660-1635	1860-1800
R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	3095-3075	900-800	1660-1640	1800-1750
RCH=CHR, trans	3040-3010	990-960	1690-1665	
RCH=CHR, cis	3040-3010	730-665	1665-1635	
R <sub>2</sub> C=CHR	3040-3010	850-790	1690-1660	

### Alkiny

W widmach alkinów obserwuje się charakterystyczne pasma absorpcyjne związane z drganiami rozciągającymi wiązania potrójnego pomiędzy atomami węgla oraz sąsiedniego wiązania sigma C-H. Odpowiadające im zakresy liczb falowych to: 2260-2100 oraz 3340-3250  $\text{cm}^{-1}$ .

### Węglowodory aromatyczne

Charakterystyczne pasma absorpcyjne pierścienia aromatycznego związane są z drganiami wiązania C<sub>ar</sub>-H rozciągającymi (3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz deformacyjnymi (900-650  $\text{cm}^{-1}$ ). W tym drugim zakresie obraz widma uzależniony jest od sposobu podstawienia pierścienia aromatycznego; liczba i położenie sygnałów wynika z ilości sąsiadujących ze sobą atomów wodoru, a nie z rodzaju podstawników. Sposób rozmieszczenia podstawników w pochodnych benzenu można także określić w oparciu o tzw. nadtyny i pasma kombinacyjne drgań deformacyjnych wiązań C<sub>ar</sub>-H. Pasma te pojawiają się w rejonie 2000-1600  $\text{cm}^{-1}$  widma. Dla drgań rozciągających szkieletowych wiązań C=C w płaszczyźnie pierścienia pojawiają się zazwyczaj cztery wąskie pasma w obszarze 1625-1450  $\text{cm}^{-1}$ . Jednakże obecność innych grup może utrudniać ich identyfikację.

Typ podstawienia	Zakres ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nadtyny	Typ podstawienia	Zakres ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nadtyny
Mono-	910-890 (czasem brak) 770-730 710-680		1,2,3-	800-750 780-760 (czasem brak) 720-680	
Orto- 1,2-	780-735		1,2,4-	900-860 860-800 730-690	
Meta- 1,3-	900-835 810-750 725-670		1,3,5-	900-840 865-800 730-675 czasem brak	
Para- 1,4-	900-840 865-800 730-675 (czasem brak)				

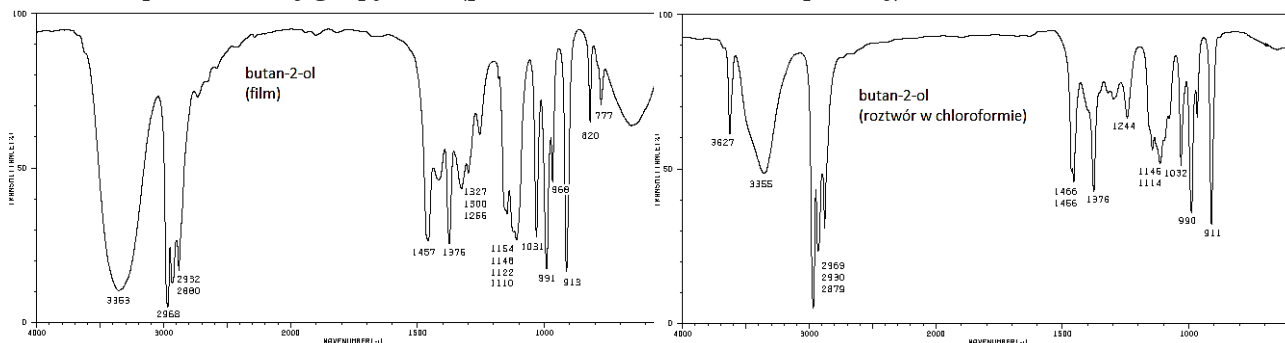
### Alkohole i fenole

Obecność grupy wodorotlenowej w cząsteczce skutkuje pojawieniem się pasm absorpcyjnych związanych z drganiami wiązań O-H i C-O. Drganiom rozciągającym wiązania O-H odpowiadają pasma w obszarze 3700-2500  $\text{cm}^{-1}$ , a ich położenie i kształt zależą od możliwości tworzenia przez badany związek wiązań wodorowych. Cząsteczki swobodne, niezasocjowane dają ostry sygnał w zakresie 3670-3580  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma takie jest widoczne tylko dla substancji w stanie gazowym lub w bardzo rozcieńczonych roztworach w rozpuszczalnikach niepolarnych. Wraz ze wzrostem stężenia tworzą się dimery i asocjaty. Dodatkowe pasma z tym związane występują przy mniejszych częstościach, odpowiednio w rejonie 3550-3450  $\text{cm}^{-1}$  oraz 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$ . Wzrost

**Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”**

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

stężenia roztworu zwiększa intensywność pasm zasocjowanej grupy O-H i jednocześnie zmniejsza natężenia pasm wolnej grupy O-H (patrz widma butan-2-olu poniżej).



Pasma odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązania O-H występują w obszarze 1450-1200  $\text{cm}^{-1}$ , jednakże nie mają znaczenia diagnostycznego ze względu na ich niewielką intensywność. Natomiast pasma w zakresie 1260-1000  $\text{cm}^{-1}$  pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-O pozwalają niekiedy określić rzędowość alkoholu:

alkohol I-rzędowy  
1080 - 1000  $\text{cm}^{-1}$

alkohol II-rzędowy  
1130 - 1000  $\text{cm}^{-1}$

alkohol III-rzędowy  
1210 - 1100  $\text{cm}^{-1}$

### Aminy

Najbardziej charakterystyczne pasma absorpcyjne amin odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań N-H w grupie aminowej. Pasma te pojawiają się w zakresie 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$ . W przypadku amin pierwszorzędowych, nietworzących wiązań wodorowych, obserwuje się dwa ostre pasma w okolicach 3500 i 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Asocjacja cząsteczek powoduje przesunięcie pasm w kierunku mniejszych wartości liczb falowych oraz ich poszerzenie. Aminy II-rzędowe dają w tym obszarze jedno szerokie pasmo. Natomiast aminy III-rzędowe, ze względu na brak układu N-H, w tym zakresie nie absorbują.

Drganiom deformacyjnym wiązań N-H odpowiadają dość ostre pasma w obszarze 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  oraz szerokie pasma w zakresie 910-660  $\text{cm}^{-1}$ .

W widmach amin obserwuje się także pasma absorpcyjne drgań rozciągających wiązania C-N. W przypadku amin alifatycznych są to słabe pasma w zakresie 1250-1020  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast w przypadku amin aromatycznych są to silne pasma leżące w rejonie 1360-1250  $\text{cm}^{-1}$ .

### Związki karbonylowe

Widma wszystkich związków zawierających ugrupowanie C=O charakteryzują się intensywnym pasmem w rejonie 1900-1550  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma to odpowiada drganiom rozciągającym wiązania karbonylowego C=O. W widmach ketonów pojawia się ono przy ok. 1715  $\text{cm}^{-1}$  i pozycję tę uznano za typową dla grupy karbonylowej, na którą nie mają wpływu żadne oddziaływania. W przypadku innych związków zawierających to ugrupowanie, dokładne położenie pasma grupy C=O zależy od wielu czynników:

- oddziaływań międzycząsteczkowych z udziałem grupy karbonylowej – następuje obniżenie częstości absorpcyjnej,
- efektu indukcyjnego – im większa elektroujemność podstawnika przy węglu grupy karbonylowej, tym większa częstość (przesunięcie pasma na lewo),
- efektu mezomerycznego – im większy efekt sprzężenia z wolną parą elektronową, tym mniejsza częstość (pasmo przesuwają się w prawo).

Oba efekty elektronowe, indukcyjny i mezomeryczny, często występują jednocześnie i dają efekt wypadkowy. Grupy silnie elektronoakceptorowe wykazują mniejszy efekt mezomeryczny. Dla większości heteroatomów (O, Cl) przeważa więc efekt indukcyjny, efekt mezomeryczny wyraźnie przeważa dla atomów azotu. Rozgałęzienie przy atomie węgla  $\alpha$  (alfa) w ketonach obniża częstość absorpcji. Podstawniki elektronoakceptorowe w położeniach orto i para pierścienia aromatycznego bezpośrednio związanego z grupą karbonylową zwiększają częstość pasma grupy C=O, natomiast podstawniki elektrodonorowe ją zmniejszają.

Poniższa tabela pokazuje zakresy liczb falowych, w których pojawiają się pasma drgań rozciągających wiązań C=O dla poszczególnych klas związków, zawierających grupę karbonylową.

<i>Klasa związków</i>	<i>Zakres liczb falowych (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Typ efektu</i>
<b>Ketony</b> nasycone niecykliczne rozgałęzione przy węglu α α,β-nienasycone	<b>1725-1650</b> 1725-1700 1700-1680 1685-1660	-  mezomeryczny
<b>Aldehydy</b> nasycone aromatyczne α,β-nienasycone	<b>1765-1645</b> 1740-1720 1715-1685 1710-1680	indukcyjny
<b>Kwasy karboksylowe</b> nasycone - monomer, - dimer aromatyczne α,β-nienasycone α-halogenokwasy	<b>1800-1650</b> ok. 1760 1725-1700 ok. 1720 ok. 1720 1740-1715	indukcyjny
<b>Estry</b> (nasycone)	<b>1750-1735</b>	mezomeryczny, indukcyjny
<b>Bezwodniki kwasowe</b>	<b>1870-1725</b>	mezomeryczny, indukcyjny
<b>Chlorki kwasowe</b>	<b>1815-1785</b>	indukcyjny
<b>Amidy</b> <b>Peptydy</b>	<b>1700-1630</b> <b>1655-1630</b>	mezomeryczny

Dodatkowe pasma absorpcyjne dla wyżej wymienionych związków związane są z drganiami rozciągającymi lub deformacyjnymi pozostałych ugrupowań, innych niż grupa karbonylowa, a więc wiązań takich jak: C-H, O-H, N-H, C-O. Przede wszystkim będą to pasma absorpcyjne charakterystyczne dla węglowodorów. Pasma charakterystyczne innych grup funkcyjnych przedstawia poniższe zestawienie:

<i>Klasa związków</i>	<i>Rodzaj drgań</i>	<i>Grupa</i>	<i>Zakres (cm<sup>-1</sup>)</i>
Aldehydy	rozciągające C-H	-C(=O)-H	2900-2800 2780-2680
Kwasy karboksylowe	rozciągające O-H	-OH wolna -OH zasocjowana	3550-3500 3300-2500
	rozciągające C-O	-C(=O)-O-H w dimerach	1320-1210
Estry	rozciągające C-O	-C(=O)-O-R	1330-1050
Bezwodniki	rozciągające C-O-C	niecykliczne cykliczne	ok. 1040 950-910
Halogenki kwasowe	rozciągające C-X	-C(=O)-X	1300-900
Amidy	rozciągające N-H	I-rzędowe, -NH <sub>2</sub> wolna -NH <sub>2</sub> zasocjowana	3500 i 3400 3350 i 3180
		II-rzędowe, -NH- wolna -NH- zasocjowana	3500-3400 3330-3060
	deformacyjne N-H (tzw. drugie pasmo amidowe)	I-rzędowe, -NH <sub>2</sub> wolna -NH <sub>2</sub> zasocjowana	1620-1590 1655-1620
		II-rzędowe, -NH- wolna -NH- zasocjowana	1560-1510 1570-1515
	rozciągające C-N	I-rzędowe II-rzędowe	1420-1400 1300-1200

Charakterystyczne częstości grup funkcyjnych wybranych związków, wcześniej nieomówionych, przedstawia poniższa tabela:

<i><b>Klasa związków</b></i>	<i><b>Rodzaj drgań</b></i>	<i><b>Zakres (cm<sup>-1</sup>)</b></i>
Nitrozwiązki	rozciągające -NO <sub>2</sub>	1660-1490 1390-1260
Nitrozwiązki	rozciągające -N=O	1680-1450
Nitryle	rozciągające -CN	2260-2210
Kwasy sulfonowe	rozciągające O=S=O	1260-1150 1080-1010
Tiole	rozciągające -S-H	2600-2540
	rozciągające -C-H (-S-C-H)	2880-2860

### Pytania sprawdzające

- Co to jest obszar daktyloskopowy?
- W jaki sposób na podstawie widm IR odróżnisz rzędowość alkoholi?
- W jaki sposób na podstawie widm IR odróżnisz rzędowość amin?
- Jak odróżnisz acetofenon od 1-fenyletanolu na podstawie widm IR?
- W widmie IR pewnego związku organicznego występują następujące sygnały: szeroki sygnał przy 3650-3500 cm<sup>-1</sup>, intensywny sygnał przy 1720 cm<sup>-1</sup> oraz 1050 cm<sup>-1</sup>. Co możesz powiedzieć o strukturze związku?
- Podaj zakres częstości dla pasm charakterystycznych następujących związków:
 

a) Metanol,	d) Aceton,	g) Acetaldehyd,
b) Benzaldehyd,	e) Etyloamina,	h) Anilina,
c) Kwas pentanowy,	f) Propanian metylu,	i) N-etyloacetamid.

## Instrukcja wykonania ćwiczenia

### Analiza jakościowa związków organicznych (cz.2)

#### ALKOHOLE

##### 1. Reakcja acetylowania alkoholi chlorkiem acetylu (reakcja tworzenia estrów kwasu octowego)

##### **UWAGA! Próbę wykonać pod sprawnie działającym wyciągiem!**

Do 1 cm<sup>3</sup> n-propanolu, umieszczonego w **suchej probówce**, wolno i delikatnie po ściankach probówki dodać kroplami 1 cm<sup>3</sup> chlorku acetylu. Reakcja przebiega bardzo burzliwie, roztwór silnie się ogrzewa oraz wydziela się chlorowodór. Po kilku minutach zawartość probówki wylać do zlewki zawierającej 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O i obserwować wytwarzanie nierozpuszczalnej warstwy cieczy. Nadmiar powstającego kwasu zobojętnić stałym Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (węglan sodu dodawać małymi porcjami i mieszać po każdej porcji, roztwór się pieni). Otrzymaną mieszaninę wylać na szalkę Petriego i zbadać woń produktu.

##### 2. Rozróżnianie rzędowości alkoholi metodą Lucasa

W trzech czystych probówkach umieścić po 0.5 cm<sup>3</sup> odpowiednich alkoholi (I-, II- i III-rzędowego) oraz po 2.5 cm<sup>3</sup> odczynnika Lucasa. Probówki wytrząsać przez 1 minutę w temperaturze 25°C, następnie odstawić i obserwować zachodzące zmiany.

##### 3. Identyfikacja alkoholi trzeciorzędowych metodą Bordwella i Wellmana (reakcja z kwasem chromowym)

Przygotować cztery probówki, w trzech probówkach umieścić odpowiedni alkohol I-, II- lub III-rzędowy (po 1 cm<sup>3</sup> 3% acetonowych roztworów), w czwartej roztwór aldehydu. Do każdej z nich dodać po 1 kropli odczynnika kwasu chromowego. Po krótkim wytrząsaniu mieszanin zaobserwować odpowiednie zmiany, wyciągnąć wnioski.

##### 4. Próba jodoformowa – reakcja Lieben

Do 1 cm<sup>3</sup> 20% alkoholu etylowego dodać 1 cm<sup>3</sup> 2 M roztworu NaOH i kroplami roztwór I<sub>2</sub> w KI (płyn Lugola). Roztwór w probówce powinien przyjąć barwę żółtą. Mieszaninę ostrożnie ogrzać do temperatury 50-60°C (w łaźni wodnej), dodać ponownie 0.5 cm<sup>3</sup> roztworu jodu i ochłodzić. Jodoform wypada z roztworu w postaci żółtego osadu o charakterystycznej przenikliwej woni. Reakcję powtórzyć dla acetonu.

#### ALKOHOLE WIELOWODOROTLENOWE

##### 5. Reakcja z jonami miedzi(II) – rozróżnianie alkoholi jednowodorotlenowych od wielowodorotlenowych oraz cukrów (reakcja Trommera)

Do czterech probówek wlać po około 0.5 cm<sup>3</sup> 2 M roztworu NaOH, a następnie 2-4 krople 10% roztworu CuSO<sub>4</sub> (do wytrącenia niebieskiego osadu wodorotlenku miedzi(II)). Następnie do probówek dodać około 0.5 cm<sup>3</sup> odpowiednio: n-propanolu, gliceryny, roztworu glukozy, roztworu fruktozy. Zawartość probówek wymieszać i zaobserwować, w której probówce zachodzi rozpuszczanie niebieskiego osadu oraz pojawienie się intensywnie szafirowej barwy roztworu. Następnie probówki umieścić w łaźni wodnej i ogrzewać przez ok. 5 minut. Odnótować zachodzące zmiany.

##### 6. Reakcja Malaprade'a na α-glikole

**UWAGA!** Jedną z grup studenckich przed wykonaniem próby sporządza odczynnik: 2 cm<sup>3</sup> stęż. HNO<sub>3</sub> i 2 cm<sup>3</sup> 10% AgNO<sub>3</sub>, dopełnić 2% roztworem NaIO<sub>4</sub> do całkowitej ilości 25 cm<sup>3</sup>. Powstałą mieszaninę przesączyć do oznakowanej kolby stożkowej.

2 krople glikolu lub gliceryny nanieść na szalkę Petriego (umieszczoną na ciemnym tle) i dodać dwie krople sporządzonego wcześniej roztworu. Zaobserwować pojawienie się żółtego osadu.

#### FENOLE

##### 7. Reakcja fenoli z zasadami

Do jednej probówki odmierzyć 1.5 cm<sup>3</sup> 5% NaOH, do drugiej 1.5 cm<sup>3</sup> 5% NaHCO<sub>3</sub>. Do obydwu probówek dodać po 5 kropeł 90% roztworu fenolu. Po wytrząśnięciu zawartości obu probówek zaobserwować zmiany. Wyjaśnić różnice.

**8. Działanie chlorku żelaza(III) na fenole**

Do 3 cm<sup>3</sup> 1% wodnego roztworu fenolu dodać kilka kropli 2% roztworu FeCl<sub>3</sub>. Zaobserwować zmianę.

**9. Bromowanie fenolu**

Do ok. 0.5 cm<sup>3</sup> wody dodać jedną kroplę 90% roztworu fenolu. Wytłuszczać dodawać kroplami roztwór wody bromowej, aż do utrzymywania się jasnożółtej barwy. Zaobserwować odbarwianie się wody bromowej oraz pojawiające się zmętnienie.

**10. Nitrowanie fenolu**

Do probówki zawierającej kilka kropli 90% wodnego roztworu fenolu dodać 5 kropli 2M roztworu HNO<sub>3</sub>. Wstrząsnąć zawartość probówki. Lekko ogrzać do ściemnienia roztworu.

**ALDEHYDY, KETONY****11. Reakcja z fenylohydrazyną**

Do dwóch probówek, zawierających po 2 cm<sup>3</sup> roztworu octanu fenylohydrazyny dodać po 1 cm<sup>3</sup> roztworu aldehydu (do pierwszej) i ketonu (do drugiej). Wymieszać, ogrzewać przez 10 minut we wrzącej łaźni wodnej. Po wyjęciu z łaźni do probówek dodać 2 cm<sup>3</sup> zimnej wody. W trakcie powolnego oziębiania pojawią się krystaliczne osady fenylohydrazonów. Opisać wygląd osadów.

**12. Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną**

Do dwóch probówek zawierających 5 kropli odpowiednio roztworów aldehydu i ketonu dodać odczynnik zawierający 2,4-dinitrofenylohydrazynę. Zaobserwować zachodzące zmiany.

**REAKCJE GRUPOWE ALDEHYDÓW****13. Reakcja Schiffa**

Do 1 cm<sup>3</sup> roztworu formaldehydu dodać 2-3 krople odczynnika Schiffa. Zawartość probówki ostrożnie wymieszać. Po upływie ok. 5 minut zaobserwować zmianę barwy mieszaniny reakcyjnej.

**Reakcję powtórzyć dla glukozy.**

**14. Próba Tollensa**

W dwóch probówkach, czystych i odtłuszczonych (**wziąć specjalne probówki dodatkowe**), umieścić po 0.5 cm<sup>3</sup> 5% roztworu AgNO<sub>3</sub> i 2 krople 10% wodnego roztworu NaOH, następnie dodawać kroplami stężony roztwór amoniaku do chwili rozpuszczenia się osadu Ag<sub>2</sub>O. Do otrzymanych klarownych roztworów dodać po 1 cm<sup>3</sup> formaldehydu (do jednego) i glukozy (do drugiego). Zawartość probówek dokładnie wymieszać i ogrzewać w gorącej łaźni wodnej przez 5-10 minut. Obserwować zachodzące zmiany.

**REAKCJE GRUPOWE KETONÓW****15. Wykrywanie metyloketonów – próba Legala**

Mały kryształek nitroprusydku sodowego rozpuścić w 1 cm<sup>3</sup> acetonu. Następnie dodać 0.5 cm<sup>3</sup> 2M roztworu NaOH. Zaobserwować zachodzące zmiany, następnie dodać 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu octowego. W obecności metyloketonów, metylenoketonów, γ-laktonów oraz związków zawierających sprzężony układ nienasycony (np. aldehyd cynamonowy) powstaje brunatnoczerwone zabarwienie, zmieniające się na niebieskie lub czerwone po zakwaszeniu mieszaniny stężonym kwasem octowym.

**16. Reakcja z m-dinitrobenzenem (wykrywanie metylo- i metylenoketonów)**

Do 1 cm<sup>3</sup> roztworu acetonu dodać 2 cm<sup>3</sup> propan-1-olu i kilka kryształów m-dinitrobenzenu. Po upływie ok. 5 minut do probówki dodać parę kropli 15% roztworu NaOH. Roztwór zabarwia się na kolor brunatnoczerwony. Po zakwaszeniu kilkoma kroplami stężonego kwasu octowego barwa roztworu zmienia się na czerwoną lub niebieską.

### 17. Próba Molischa z $\alpha$ -naftolem

Do około 1 cm<sup>3</sup> roztworu galaktozy dodać 2 krople alkoholowego roztworu  $\alpha$ -naftolu, dobrze wymieszać i delikatnie, po ściankach probówki dodać około 1 cm<sup>3</sup> stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Nie mieszać.** Po około 3 minutach, na granicy warstw, powstaje czerwono-fioletowy pierścień. Często, poniżej pierścienia, pojawia się krążek zielony, który pochodzi od zanieczyszczeń  $\alpha$ -naftolu.

*Próby Molischa i tymolowa są reakcjami grupowymi, co znaczy, że wynik ujemny reakcji wyklucza obecność węglowodanów, natomiast dodatni nie jest jeszcze dowodem wystarczającym dla stwierdzenia ich obecności, gdyż reakcje te dają również inne substancje (aldehydy, aceton, kwasy: mlekowy, cytrynowy, mrówkowy i inne).*

### 18. Odróżnianie ketoz od aldoz

#### a. Próba Seliwanowa na ketozy

Do dwóch probówek wlać około 0.5 cm<sup>3</sup> odczynnika Seliwanowa (0.05% roztwór rezorcyny w kwasie solnym rozcieńczonym wodą destylowaną w stosunku 1:2). Następnie do jednej dodać 0.5 cm<sup>3</sup> roztworu fruktozy, do drugiej 0.5 cm<sup>3</sup> roztworu glukozy, zmieszać i ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej około 15 minut, po czym oziębicić. W obecności ketoz próba barwi się na czerwono, zaś przy dużych ich stężeniach powstaje osad.

#### b. Próba z bromem na aldozy

Do dwóch probówek wlać ok. 0.5 cm<sup>3</sup> odpowiednio do pierwszej roztworu glukozy, do drugiej roztworu fruktozy. Do każdej probówki dodać po 5 kropel wody bromowej. Roztwory powinny zabarwić się na kolor żółty. Do obu probówek dodać kilka kryształków stałego NaHCO<sub>3</sub> i delikatnie wstrząsnąć. W obecności glukozy następuje natychmiastowe odbarwienie roztworu.

### 19. Próba Biała na pentozy

Do dwóch probówek wlać ok. 1 cm<sup>3</sup> odczynnika Biała (roztwór orcyny w stężonym kwasie solnym z dodatkiem FeCl<sub>3</sub>), a następnie dodać 0.5 cm<sup>3</sup> roztworu ksylozy (do pierwszej) oraz 0.5 cm<sup>3</sup> 1% roztworu glukozy (do drugiej) i ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej. W probówce zawierającej ksylozę roztwór zabarwia się na zielono.

### 20. Próby redukcyjne

#### a. Próba Fehlinga

Zmieszać po 1 cm<sup>3</sup> roztworów Fehlinga I i II (w trzech różnych probówkach), ogrzać do wrzenia (celem sprawdzenia czy nie wystąpi redukcja własna odczynnika), po czym dodać ok. 0,5 cm<sup>3</sup> odpowiednio: 10% roztworu glukozy, 5% roztworu fruktozy, 10% roztworu sacharozy. Ogrzewać w łaźni wodnej obserwując zachodzące zmiany.

#### b. Odróżnianie cukrów prostych od dwucukrów redukujących (próba Barfoeda)

Do dwóch probówek odmierzyć po 1 cm<sup>3</sup> odczynnika Barfoeda (roztwór octanu miedzi(II) i kwasu mlekowego), po czym do pierwszej dodać 1 cm<sup>3</sup> roztworu 10% glukozy, do drugiej 1 cm<sup>3</sup> 5% laktozy, zmieszać i ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej dokładnie 15 minut. Osad tlenku miedzi(I) pojawia się tylko w probówce zawierającej glukozę. Następnie probówki ponownie umieścić w łaźni i ogrzewać przez następne 15 minut. Osad tlenku miedzi(I) pojawia się również w probówce zawierającej laktozę.

### 21. Właściwości skrobi

#### a. Odczyn z jodem

Do 1 cm<sup>3</sup> kleiku skrobiowego dodać kroplę płynu Lugola (roztwór I<sub>2</sub> w KI). Probówkę ogrzać, a następnie oziębicić w strumieniu zimnej wody. Zaobserwować zmiany.

#### b. Wytrącanie skrobi z roztworu alkoholem etylowym

Do 1 cm<sup>3</sup> kleiku skrobiowego wlać 2 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego. Zaobserwować zmianę, wyciągnąć wnioski.