



UNIwersYTET MEDYczNY
IM. PIASTÓW ŚLĄSKICH WE WROCLAWIU

Wydział Farmaceutyczny

Katedra i Zakład Chemii Organicznej i Technologii Leków

ANALIZA JAKOŚCIOWA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Skrypt do zajęć laboratoryjnych dla studentów kierunku

Analityka Medyczna

v.1.0

Wrocław 2024

Autorzy:

Dr inż. Beata Tylińska

Mgr Ewa Drozd-Szczygieł

Dr Iwona Bryndał

Niniejszy skrypt został opracowany na podstawie podręcznika: „Skrypt do ćwiczeń z chemii organicznej” będącego pracą zbiorową wydanego przez Akademię Medyczną we Wrocławiu 1972 r.

Spis treści

1. WPROWADZENIE	6
2. BADANIE WSTĘPNE	6
2.1. Stan skupienia	6
2.2. Kolor	6
2.3. Zapach	6
2.4. Stale fizyczne	7
2.4.1. Oznaczenie temperatury topnienia	7
2.4.2. Oznaczenie temperatury wrzenia	7
3. JAKOŚCIOWE OZNACZANIE PIERWIASTKÓW	8
3.1 Wykrywanie węgla i wodoru	8
3.1.1. Spalanie związku organicznego	8
3.1.2. Prażeniu badanego związku z tlenkiem miedzi(II) (tlenkiem miedziowym)	9
3.2 Wykrywanie azotu, siarki i chlorowców	9
3.2.1. Stapianie badanej substancji z metalicznym sodem	9
3.2.2. Wykrywanie azotu	10
3.2.3. Wykrywanie siarki	11
3.2.4. Wykrywanie fluorowców	12
3.3. Wykrywanie tlenu	14
4. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI	14
4.1 Stosowane rozpuszczalniki	15
4.1.1. Rozpuszczalniki obojętne	15
4.1.2. Rozpuszczalniki reaktywne	15
4.2. Wykonanie oznaczenia rozpuszczalności	16
4.3. Grupy rozpuszczalności	16
4.4. Omówienie poszczególnych grup rozpuszczalności	17
5. REAKCJE GRUPOWE	20
5.1. Reakcje grupowe związków karbonylowych	20
5.1.1. Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną	20
5.1.2. Reakcja z wodorosiarczanem(IV) sodu (wodorosiarczyny sodu)	21
5.1.3. Reakcje charakterystyczne dla ketonów	21
5.1.4. Reakcje charakterystyczne dla aldehydów	22
5.2. Reakcje grupowe alkoholi	24
5.2.1. Reakcja acetylowania	24
5.2.2. Reakcja benzoilowania	25
5.2.3. Rozróżnianie alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych	25

5.3. Reakcje grupowe fenoli.....	27
5.3.1. Reakcja z bromem.....	27
5.3.2. Reakcja z chlorkiem żelaza(III)	27
5.3.3. Reakcja acylowania i benzoilowania	28
5.3.4. Reakcja Liebermanna.....	29
5.3.5. Reakcja Millona.....	30
5.3.6. Reakcja z bezwodnikiem kwasu ftalowego	30
5.4. Reakcje grupowe kwasów karboksylowych.....	31
5.4.1. Wykrywanie kwaśnego charakteru związku	31
5.4.2. Reakcja z wodorowęglanem sodu	32
5.4.3. Reakcja estryfikacji.....	32
5.4.4. Reakcja z rezorcyną	32
5.5. Reakcje grupowe amin.....	33
5.5.1. Wykrywanie zasadowego charakteru amin	33
5.5.2. Rozróżnianie rzędowości amin	33
5.6. Wykrywanie i identyfikacja cukrów.....	40
5.6.1. Próba Molischa	40
5.6.2. Reakcja z odczynnikiem Benedicta.....	40
5.6.2. Odróżnienie cukrów prostych od dwu- i wielocukrów.....	41
5.6.3 Odróżnienie pentoz od heksoz.....	42
5.6.4. Odróżnienie ketoz od aldoz.....	43
5.7. Wykrywanie i identyfikacja węglowodorów	44
5.7.1 Wykrycie węglowodorów aromatycznych.....	44
6.1. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych aldehydów i ketonów	45
6.1.1. Reakcja z <i>p</i> -nitrofenylohydrazyną (4-nitrofenylohydrazyną).....	46
6.1.2 Reakcja z chlorowodorkiem semikarbazydu	46
6.1.3 Reakcja z chlorowodorkiem hydroksyloaminy (oksymy).....	47
6.1.4. Kondensacja aldehydów z dimedonem.....	47
6.2. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych alkoholi	48
6.2.2. Reakcja z chlorkiem benzoilu (lub chlorkiem 4-nitrobenzoilu).....	48
6.2.3. Reakcja z bezwodnikiem kwasu ftalowego	49
6.2.4. Reakcja z izocyjanianem fenylu	49
6.3. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych fenoli.....	50
6.3.1. Otrzymywanie bromopochodnych.....	50
6.3.2. Otrzymywanie kwasów aryloksyoctowych.....	51
6.4. Otrzymanie krystalicznych pochodnych kwasów karboksylowych.....	52

6.4.1. Otrzymywanie amidów	52
6.4.2. Anilidy (z aniliny lub p-toluidy).....	53
6.5. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych amin.....	54
6.5.1. Benzoilowanie wobec pirydyny	54
6.5.2. Pochodne acetylowe.....	55
6.5.3. Sole kwasu pikrynowego.....	55
6.6.1. Tworzenie osazonów.....	56
7. ANALIZA SPEKTRALNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH.....	57
7.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ¹ H-NMR.....	60
7.1.1. Analiza ¹ H-NMR aldehydów i ketonów.....	60
7.1.2 Analiza ¹ H-NMR alkoholi i fenoli	61
7.1.3. Analiza ¹ H-NMR kwasów karboksylowych	63
7.1.4. Analiza ¹ H-NMR amin	63
7.1.5. Analiza ¹ H-NMR cukrów	64
7.1.6. Analiza ¹ H-NMR zanieczyszczeń i rozpuszczalników	64
7.1.7. Uwagi dotyczące sprawozdania z widma ¹ H-NMR	65
7.1. Spektroskopia w podczerwieni IR	67
7.2.1. Analiza IR aldehydów i ketonów.....	69
7.2.2. Analiza IR alkoholi i fenoli	70
7.2.3. Analiza IR kwasów karboksylowych.....	71
7.2.4. Analiza IR amin.....	72
8. WZÓR SPRAWOZDANIA Z IDENTYFIKACJI ZWIĄZKU ORGANICZNEGO	74
9. TABELE DO CHARAKTERYSTYKI POCHODNYCH	76
9.1 Tabele do charakterystyki aldehydów i ketonów	76
9.2. Tabele do charakterystyki alkoholi	79
9.3. Tabela do charakterystyki fenoli	80
9.3. Tabele do charakterystyki kwasów karboksylowych.....	81
9.4. Tabela do charakterystyki bezwodników i chlorków kwasowych	83
9.5. Tabela do identyfikacji amidów kwasowych	84
9.6. Tabela do charakterystyki amin	85
9.7. Tabela do charakterystyki eterów	88
9.8. Tabele do charakterystyki pochodnych chlorowcowych	89
9.9. Tabela do charakterystyki cukrów.....	90
9.10. Tabela do charakterystyki węglowodorów aromatycznych.	90
10. LITERATURA	92

1. WPROWADZENIE

Analiza jakościowa związków organicznych jest stosowana w celu ustalenia obecności lub nieobecności określonych związków organicznych lub grup funkcyjnych w nieznannej próbce pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego. Identyfikacja związków organicznych jest zadaniem trudnym i wieloetapowym. Systematyczne badanie obejmuje następujące etapy:

- badanie wstępne
- jakościowe oznaczanie pierwiastków
- badanie rozpuszczalności
- identyfikacja grup funkcyjnych
- otrzymywanie krystalicznych pochodnych
- analiza spektralna
- raport końcowy

2. BADANIE WSTĘPNE

Wstępne badanie związku obejmuje: stan skupienia, kolor, zapach i stałe fizyczne.

2.1. Stan skupienia

Na początku powinno określić się postać związku, czy jest to ciało stałe czy ciecz, jeśli jest to ciało stałe, związek może mieć postać amorficzną lub krystaliczną. W przypadku cieczy powinno określić się lepkość.

2.2. Kolor

Następnie należy opisać kolor danego związku, ponieważ większość czystych związków jest bezbarwna. Jeśli badana próbka jest zabarwiona należy sprawdzić, czy zabarwienie to nie pochodzi od zanieczyszczeń, czy nie ulega zmianie po destylacji lub krystalizacji.

Związki barwne obejmują związki nitrowe i nitrozowe (żółte), diketony (żółte), chinony (żółte do czerwonego), związki azowe (żółte do czerwonego), oraz wielosprężone olefiny i ketony (od żółtego do czerwonego). Fenole i aminy są często brązowe do ciemnofioletowych ze względu na ślady produktów utleniania powietrza.

2.3. Zapach

Wiele związków organicznych ma specyficzny, charakterystyczny zapach. Przykładowo można wymienić estry alkoholi alifatycznych, które charakteryzują się zapachem owocowym, albo nitrozwiązki aromatyczne o zapachu gorzkich migdałów.

Niektóre ciekłe i stałe aminy można rozpoznać po ich rybim zapachu. Alkohole, ketony, węglowodory aromatyczne i alifatyczne mają charakterystyczne zapachy.

Specyficzny, nieprzyjemny zapach mają tiole, izonitryle i kwasy karboksylowe o niskiej masie cząsteczkowej.

Obserwacja zarówno barwy jak i zapachu pozwala wyeliminować szereg związków, do których badana substancja należeć nie może.

Uwaga: Wiele związków organicznych jest toksycznych dlatego nie należy się nachylać nad badaną substancją lub wdychać jej oparów.

2.4. Stale fizyczne

Najczęściej stosowanymi stałymi fizycznymi w charakterystyce związków organicznych są temperatury topnienia i wrzenia. Temperatura topnienia i temperatura wrzenia wskazują na czystość związku przy wąskim zakresie. Niestety istnieje wiele związków o tych samych temperaturach. Metoda ta pozwala na szybką identyfikację badanej próbki jeśli posiadamy odpowiedni wzorzec.

2.4.1. Oznaczenie temperatury topnienia

Na podstawie temperatury topnienia można ocenić stopień czystości badanego (stałego) związku organicznego. Temperatura topnienia to temperatura, w której substancja przechodzi ze stanu stałego do ciekłego. Z termodynamicznego punktu widzenia jest to temperatura, w której następuje ustalenie równowagi między stanem stałym i ciekłym danej substancji.

W tym miejscu należy jedynie przypomnieć, że ostra temperatura topnienia np. w granicach 0.5-1°C jest jedną z najbardziej charakterystycznych cech czystego związku organicznego. Istnieją substancje, które rozkładają się w temperaturze topnienia, bądź sublimują. Można wówczas zaobserwować w kapilarze wydzielenie się pęcherzyków gazu lub obecność produktów rozkładu. Nie można jednak substancji uznać za czystą na podstawie jednego tylko oznaczenia. Czystość może być ustalona dopiero na podstawie obserwacji, czy po oczyszczeniu badanej substancji przez krystalizację lub sublimację temperatura topnienia nie ulega zmianie.

2.4.2. Oznaczenie temperatury wrzenia

Charakterystycznym parametrem fizycznym dla cieczy jest temperatura wrzenia. Za jej pomocą można wstępnie oznaczyć jednorodność badanej cieczy oraz zawęzić swoje badania do określonych grup związków. Trzeba pamiętać, że określoną temperaturę wrzenia może mieć kilka związków. Jeśli mamy dużo związku możemy oznaczyć temperaturę wrzenia przeprowadzając zwykłą destylację pod normalnym ciśnieniem.

W przypadku gdy próbka analizowanej substancji jest bardzo mała, stosuje się oznaczenie temperatury metodą Siwolobowa i w skali mikro.

2.4.2.1. Wykonanie oznaczenia metodą Siwolobowa

W probówce umieszcza się kapilarę (taką, jakiej używa się do oznaczania temperatury topnienia) zatopionym końcem do góry (Rys. 2.1). Do probówki wprowadza się kilka kropli badanej substancji. Probówkę przymocowuje się do termometru, tak, aby jej dno znajdowało się w połowie wysokości zbiorniczka z rtęcią i całość umieszcza się w odpowiednim medium grzejmym (np. w płaszczu grzewczym). Podczas stopniowego ogrzewania z końca kapilary wydobywają się powoli pęcherzyki powietrza, a w chwili gdy ciecz osiągnie temperaturę wrzenia, obserwuje się szybki i ciągły strumień pęcherzyków. Dokładniejszy wynik można otrzymać, jeśli w chwili pojawienia się ciągłego strumienia pęcherzyków zaprzestać

ogrzewania. Szybkość wydobywania się pęcherzyków maleje, a gdy pojawi się ostatni pęcherzyk mający tendencję do cofania się, należy natychmiast odczytać temperaturę, która odpowiada temperaturze wrzenia.



Rys. 2.1. Wykonanie oznaczenia temperatury wrzenia metodą Siwolobowa.

2.4.2.2. Wykonanie oznaczenia w skali mikro

W probówce umieszcza się 2 ml badanej substancji oraz kilka kamyczków wrzennych. Następnie wprowadza się termometr, tak aby był umieszczony około 2 cm nad powierzchnią związku. Całość ogrzewa się do momentu osiągnięcia temperatury wrzenia badanej cieczy. Po ustabilizowaniu się temperatury odczytuje się wartość na termometrze.

3. JAKOŚCIOWE OZNACZANIE PIERWIASTKÓW

W skład związków organicznych wchodzi zawsze węgiel, a obok niego najczęściej spotykanymi pierwiastkami są: wodór, tlen, azot, siarka i fluorowce. Rzadziej występują fosfor, arsen, antymon, rtęć i inne. Ponieważ w związkach organicznych pierwiastki występują najczęściej w postaci niejonowej, analizę rozpoczyna się od prób mających na celu całkowity rozkład związku organicznego z równoczesnym przeprowadzeniem obecnych w nim pierwiastków w proste związki nieorganiczne. Tak więc węgiel przeprowadza się w dwutlenek węgla, wodór w wodę, azot w amoniak albo nieorganiczne cyjanki lub wolny azot, siarkę w siarczki lub siarczany, fosfor w nieorganiczne fosforany, a fluorowce w nieorganiczne halogenki.

3.1 Wykrywanie węgla i wodoru

3.1.1. Spalanie związku organicznego

Wiele związków organicznych, m. in. cukry, podczas prażenia ulegają zwęgleniu. Inne palą się mniej lub bardziej kopcącym płomieniem. Zwęglenie próbki lub wydzielanie sadzy jest dowodem na obecności węgla w badanej próbce.

Wykonanie spalania:

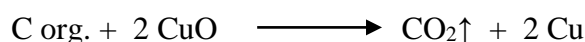
Na łyżeczce metalowej lub w porcelanowym tygielku umieszcza się 0,1 g badanej substancji i ogrzewa w płomieniu palnika.

Podczas próby spalania należy zwrócić uwagę na następujące fakty:

- a) jeśli badana substancja jest stała, czy topi się i czy topnieniu towarzyszy rozkład,
- b) czy badana substancja jest palna; jaki daje płomień i jaki jest zapach wydzielających się par i gazów,
- c) czy po spaleniu pozostaje popiół. Jeżeli tak, to do pozostałości należy dodać kilka kropli wody i zbadać odczyn za pomocą papierka lakmusowego lub uniwersalnego. Później dodaje się nieco rozcieńczonego kwasu solnego i obserwuje czy zachodzi pienienie i czy pozostałość się rozpuszcza. Następnie w celu wykrycia pierwiastków metalicznych bada się otrzymany roztwór w płomieniu używając drucika platynowego.

3.1.2 Prażeniu badanego związku z tlenkiem miedzi(II) (tlenkiem miedziowym).

Istnieją jednak takie związki jak np. kwas szczawiowy, które podczas ogrzewania ulatniają się nie pozostawiając osadu węglowego mimo, że węgiel jest w nich obecny. W przypadkach wątpliwych wykonuje się dodatkową próbę na węgiel i wodór. Polega ona na prażeniu badanego związku z tlenkiem miedziowym.



Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 0,1 g badanej substancji oraz 1-2 g sproszkowanego i uprzednio wyprażonego CuO (tlenku miedziowego). Probówkę zamyka się korkiem z umieszczoną w nim zgietą rurką szklaną, której koniec zanurza się w klarownym roztworze wodorotlenku baru (lub w wodzie wapiennej Ca(OH)₂). Podczas prażenia węgiel prawie ilościowo przechodzi w dwutlenek węgla, który powoduje zmętnienie wody wapiennej względnie barytowej:

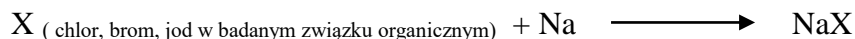
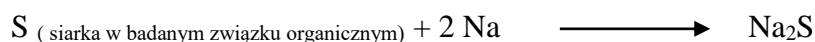
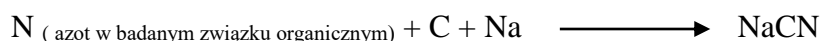


Opisana próba pozwala na jednoczesne wykrycie wodoru. W tych warunkach z wodoru tworzy się woda, która osadza się na chłodnych ściankach probówki w postaci kropelek rosy.

3.2 Wykrywanie azotu, siarki i chlorowców

3.2.1. Stapianie badanej substancji z metalicznym sodem

W związku organicznym, pierwiastki takie jak: siarka, azot czy fluorowce są najczęściej połączone z atomem węgla wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym. W celu ich wykrycia należy najpierw przeprowadzić je w stan jonowy. Najczęściej w tym celu, wykonuje się próbę Lassaigne'a polegającą na stopieniu badanego związku z metalicznym sodem. Tworzą się przy tym: cyjanek sodu, siarczki sodu i halogenki sodu, które łatwo można zidentyfikować.



S\u00f3d jest bardzo reaktywnym metalem, przechowywanym pod warstwą nafty. Reaguje z gazami zawartymi w powietrzu, pokrywaj\u0105c si\u0119 warstwą tlenku, wodorotlenku a tak\u017ce w\u0119glanami i wodorow\u0119glanami. Wykrywanie powsta\u0142ych jon\u00f3w (CN⁻, S²⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻) przeprowadza si\u0119 metodami klasycznej nieorganicznej analizy jako\u015bciowej.

Uwaga! W pracy z sodem nale\u017cy zachowa\u0107 szczeg\u00f3ln\u0105 ostro\u017ano\u015b\u0107. S\u00f3d gwa\u0142townie reaguje z wod\u0105. Stapianie z sodem przeprowadza si\u0119 w okularach ochronnych i pod dygestorium z opuszczon\u0105 szyb\u0105.

Wykonanie oznaczenia:

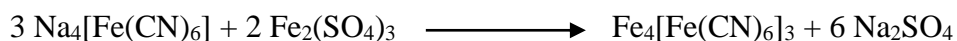
W suchej prob\u00f3wce umieszcza si\u0119 oko\u0142o 0,04 g metalicznego sodu i ostro\u017anie wprowadza 0,02 g badanej substancji. Ca\u0142o\u015b\u0107 ogrzewa si\u0119 ostro\u017anie (nie dopuszczaj\u0105c - na skutek gwa\u0142townej reakcji - do wyrzucenia zawarto\u015bci prob\u00f3wki na zewn\u0105trz). Reakcj\u0119 prowadzi si\u0119 do momentu ca\u0142kowitego stopienia sodu. Nast\u0119pnie, ostro\u017anie dodaje si\u0119 kolejne 0,02 g badanej substancji, uwa\u017caj\u0105c, aby ca\u0142\u0105 substancj\u0119 wprowadzi\u0107 na dno, a nie na \u015bcianki prob\u00f3wki (mo\u017ce przy tym nast\u0105pi\u0107 s\u0142aby wybuch, szczeg\u00f3lnie w przypadku CCl₄, CHCl₃, nitroalkan\u00f3w i po\u0142\u0105ce\u0144 azowych). Prob\u00f3wk\u0119 ponownie ogrzewa si\u0119, najpierw ostro\u017anie, a nast\u0119pnie mocno, a\u017c jej dno roz\u017carzy si\u0119 do czerwonego \u017caru i utrzymuje w tej temperaturze przez 1-2 minuty. Po ozi\u0119bieniu dodaje si\u0119 oko\u0142o 1 ml etanolu w celu usuni\u0119cia nadmiaru sodu i ponownie ogrzewa. Gor\u0105c\u0105 prob\u00f3wk\u0119 wrzuca si\u0119 do parowniczk\u0105 zawieraj\u0105cej 10 ml wody destylowanej. Je\u017celi prob\u00f3wka nie p\u0119knie, rozbija si\u0119 j\u0105 szklan\u0105 bagietk\u0105. Otrzymany roztw\u00f3r po dok\u0142adnym wymieszaniu s\u0105czy si\u0119. Przes\u0105cz, kt\u00f3ry s\u0142u\u017cy do dalszych bada\u0144 na azot, siark\u0119 i fluorowce powinien by\u0107 przezroczysty, bezbarwny i alkaliczny. Je\u017celi przes\u0105cz jest ciemny, prob\u0119 stapiania z sodem nale\u017cy powt\u00f3rzy\u0107, g\u0142y\u017c rozk\u0142ad badanej substancji nie by\u0142 ca\u0142owity.

3.2.2. Wykrywanie azotu

3.2.2.1. Pr\u00f3ba Lassaigne'a (z bezwodnym lub uwodnionym siarczanem \u017celaza(II) FeSO₄ lub FeSO₄ x 7H₂O)

Pr\u00f3ba Lassaigne'a pozwala wykry\u0107 azot w zwi\u0105zkach organicznych niezale\u017anie od sposobu w jaki jest on zwi\u0105zany z atomami innych pierwiastk\u00f3w w cz\u0105steczce. Obecno\u015b\u0107 azotu potwierdzona jest pojawieniem si\u0119 zielononiebieskiego zabarwienia roztworu lub wytr\u0105ceniem si\u0119 osadu b\u0142\u0119kitu pruskiego. Pr\u00f3ba ta mo\u017ce by\u0107 jednak negatywna m.in. w przypadku gdy badana prob\u00f3wka zawiera w swym sk\u0142adzie siark\u0119 i azot oraz gdy dodano niedostateczn\u0105 ilo\u015b\u0107 sodu u\u017cyt\u0105 w procesie stapiania. St\u0105d w badanym przes\u0105czu znajduj\u0105 si\u0119 jony tiocyjanianowe (SCN⁻, jony rodankowe), kt\u00f3re np. po zadaniu roztworem FeCl₃ daj\u0105 kolor krwistoczerwony, pochodz\u0105cy od powsta\u0142ego tiocyjanianu \u017celaza(III).





Wykonanie próby:

Około 1 ml przesączonego roztworu otrzymanego po stopieniu badanej substancji z sodem ogrzewa się do wrzenia z 1-2 kryształkami bezwodnego lub uwodnionego siarczanu żelaza(II), FeSO_4 lub $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Po ochłodzeniu dodaje się rozcieńczonego kwasu siarkowego do odczynu kwaśnego. Wytrącenie się osadu błękitu pruskiego (heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III)) lub pojawienie się zielononiebieskiego zabarwienia roztworu świadczy o obecności azotu. Przy niskim stężeniu jonów CN^- w badanej próbce obserwuje się najczęściej tylko niebieskie zabarwienie.

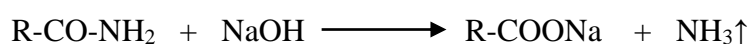
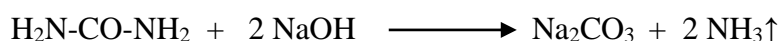
3.2.2.2. Próba z benzydynam

Wykonanie próby:

W próbówce umieszcza się 3 ml alkalicznego przesącza otrzymanego po stopieniu badanej substancji z sodem i zakwasza się kwasem octowym, po czym mieszając dodaje 2 krople 1% roztworu benzydyny (4-(4-aminofenylo)aniliny) w 50% kwasie octowym, a następnie kroplę 1% roztworu siarczanu miedzi(II). Jeżeli substancja zawiera azot, wytrąca się niebieski osad lub pojawia się niebieskie zabarwienie.

3.2.2.3. Próba na azot luźno związany

Szereg związków organicznych zawierających w swym składzie azot ulega rozkładowi w odpowiednim środowisku z wydzielaniem amoniaku (NH_3), który może być wykryty po charakterystycznym zapachu, ewentualnie za pomocą zwilżonego papierka uniwersalnego, który trzymany jest u wylotu próbówki. Metodą tą można wykrywać azot związany w postaci łatwo lotnych grup, takich jak: grupa aminowa ($-\text{NH}_2$), amidowa ($-\text{CONH}_2$), iminowa ($=\text{NH}$) lub imidowa ($-(\text{CO})_2\text{NH}$).

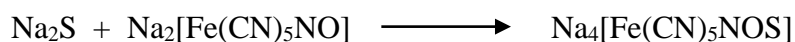


Wykonanie próby:

W próbówce umieszcza się 0,1 g badanej substancji i 2-3 ml rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu (lub potasu). Całość wytrząsa się i sprawdza czy substancja wydziela amoniak (zapach, próba z papierkiem lakmusowym lub z odczynnikiem Nesslera). Następnie ogrzewa się przez chwilę i ponownie sprawdza, czy wydziela się amoniak. Spostrzeżenie to pozwoli w dalszym toku analizy na określenie sposobu wiązania azotu.

3.2.3. Wykrywanie siarki

3.2.3.1. Reakcja z nitroprusydkiem sodu



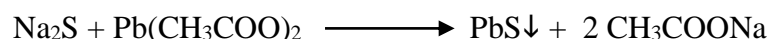
Wykonanie próby:

Do około 1 ml alkalicznego przesączu otrzymanego po stopieniu badanej substancji z sodem dodaje się 4-5 kropli świeżo przygotowanego 0,1% roztworu nitroprusydku sodu ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$). Pojawienie się ciemnopurpurowego zabarwienia (nietrwałego) wskazuje na zawartość siarki w badanym związku.

3.2.3.2. Reakcja z octanem ołowiu

Wykonanie próby:

Około 2 ml przesączzonego roztworu otrzymanego po stopieniu badanej substancji z sodem, zakwasza się rozcieńczonym kwasem octowym, następnie dodaje się kilka kropli roztworu octanu ołowiu(II). Wydzielenie się czarnego osadu siarczku ołowiu(II), PbS , świadczy o obecności siarki:



3.2.4. Wykrywanie fluorowców

Fluorowce obecne w związkach organicznych mogą występować w formie jonowej (np. w solach amoniowych) lub związane wiązaniem kowalencyjnym o różnym stopniu spolaryzowania.

3.2.4.1. Próba ogólna na fluorowiec jonowy i niejonowy - Próba Beilsteina

Wykonanie próby:

Na wyprażonym druciku lub siatce miedzianej umieszcza się odrobinę substancji i wprowadza się do niekopcącej części płomienia palnika gazowego. W tych warunkach związki organiczne zawierające fluorowiec tworzą przy ogrzewaniu lotne halogenki miedzi barwiące płomień palnika gazowego na kolor:

- **zielony** – sugeruje obecność jodu,
- **intensywnie niebieskozielony** – obecność chloru,
- **w zielonym płomieniu niebieskie serduszko** – obecność bromu.

Pozytywny wynik reakcji można również otrzymać, gdy badany związek nie zawiera fluorowca, zawiera natomiast azot związany w postaci CN^- lub CNS^- . Tutaj zabarwienie płomienia jest wynikiem tworzenia się lotnego cyjanku lub rodanku miedzianego. Ponadto pozytywną próbę Beilsteina dają: mocznik, tiomocznik, niektóre kwasy organiczne oraz niektóre pochodne pirydyny i chinoliny.

3.2.4.2. Próba na obecność fluorowca jonowego - reakcja z azotanem srebra

Dodatni wynik próby Beilsteina wymaga potwierdzenia rodzaju fluorowca oraz sposobu jego połączenia w związku organicznym.

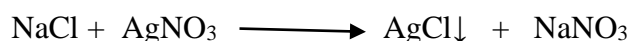
Potwierdzeniem obecności fluorowca związanego jonowo w związku organicznym jest reakcja z jonami Ag^+ , co jednak nie wyklucza obecności dodatkowego fluorowca związanego niejonowo.

Jeżeli badana substancja nie zawiera azotu i siarki to fluorowce wykrywamy w przesączu otrzymanym po stopieniu z sodem.

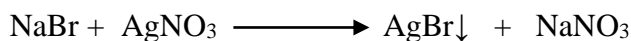
Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 2 ml alkalicznego przesączu i zakwasza rozcieńczonym kwasem azotowym. Następnie dodaje się kilka kropli roztworu azotanu srebra(I).

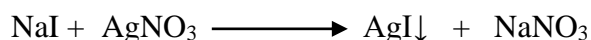
- **Chlorki** powodują powstanie białego osadu (lub zmętnienie) AgCl, który po krótkim czasie zmienia kolor na fioletowy. Osad ten rozpuszcza się w 10% amoniaku, nie rozpuszcza się w 10% HNO₃.



- **Bromki** dają jasnożółty osad AgBr, który zielenieje na świetle. Osad ten trudno rozpuszcza się w 10% amoniaku, a nie rozpuszcza się w 10% HNO₃.



- **Jodki** tworzą żółty osad AgI, który nie rozpuszcza się w 10% amoniaku oraz w 10% HNO₃



Jeżeli natomiast badana substancja zawierała azot lub siarkę, należy usunąć jony siarczkowe i cyjankowe poprzez zakwaszenie alkalicznego przesączu (około 1 ml) rozcieńczonym kwasem siarkowym (15%) i ogrzewa się do wrzenia przez kilka minut do całkowitego odpędzenia lotnego siarkowodoru i cyjanowodoru. Pozostałość rozcieńcza się kilkoma ml wody destylowanej i postępuje jak przy wykrywaniu fluorowca jonowego.

3.2.4.3. Próba z tlenkiem wapnia

Próba ta daje dobre wyniki niezależnie od obecności azotu i siarki.

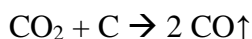
Wykonanie próby:

0.05 g substancji miesza się dokładnie w probówce z nadmiarem czystego tlenku wapnia i zawartość praży w płomieniu aż do czerwonego żaru. Gorącą probówkę rozbija się w parownicy zawierającej 10 ml wody destylowanej. Otrzymany roztwór zakwasza się kwasem azotowym, sączy i dodaje roztworu azotanu srebra(I). Wydzielenie się serowatego osadu świadczy o obecności fluorowca.

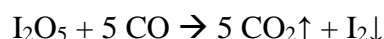
Obecność innych pierwiastków można stwierdzić dopiero po całkowitym rozłożeniu i zniszczeniu części organicznej badanego związku przez utlenienie kwasem azotowym. W dalszym postępowaniu stosuje się metody znane z analizy związków nieorganicznych.

3.3. Wykrywanie tlenu

W 1939 r. Schütz opracował metodę bezpośredniego oznaczania tlenu w substancjach organicznych. Badaną próbkę substancji poddaje się pirolizie w rurze kwarcowej w strumieniu czystego azotu. Tlen zawarty w substancji organicznej przechodzi częściowo w CO₂, a częściowo w CO. Gazy te przepuszcza się nad węglem ogrzanym do 1100⁰C i następuje redukcja CO₂ do tlenku węgla:



Otrzymany tlenek węgla wprowadza się do aparatu zawierającego I₂O₅ i tlenek węgla utlenia się do CO₂:



Powstały CO₂ oznaczyć można wagowo i z jego masy obliczyć zawartość tlenu.

4. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI

Po oznaczeniu własności fizycznych i ustaleniu czystości badanego związku oraz po wykonaniu jakościowej analizy pierwiastków kolejnym etapem w postępowaniu analitycznym jest oznaczenie rozpuszczalności. O rozpuszczalności mówimy gdy mieszanina określonej ilości danej substancji rozpuszczonej w określonej ilości danego rozpuszczalnika tworzy jednorodną ciecz. Rozpuszczalność związku organicznego w różnych rozpuszczalnikach pomaga zidentyfikować jego naturę, tj. kwasową, zasadową lub obojętną. Charakter związku zaobserwowany na podstawie rozpuszczalności pomaga nam przewidzieć obecność danych grup funkcyjnych. Na przykład zasadowy związek organiczny będzie miał aminową grupę funkcyjną. Kwaśny charakter wskazuje na kwas karboksylowy lub fenolową grupę funkcyjną, a obojętny może być węglowodorem, węglowodanem lub karbonylową grupą funkcyjną. Wykonanie rozpuszczalności w kilku określonych rozpuszczalnikach dostarcza informacji na temat budowy i właściwości chemicznych badanego związku i pozwala na przyporządkowanie go do jednej z dziewięciu grup według podziału Shrinera, Fusona i Curtina, co ilustruje schemat podany na rys. 4.1. Ułatwia to identyfikację substancji poprzez ograniczenie ilości koniecznych do wykonania reakcji charakterystycznych.

W toku wykonywania analizy organicznej posługujemy się pojęciem rozpuszczalników obojętnych oraz tzw. rozpuszczalników „reaktywnych”. To znaczy takich, w których rozpuszczenie badanej substancji następuje w wyniku reakcji chemicznej. Należą tu np. kwasy lub zasady, w których rozpuszczanie polega na tworzeniu odpowiednich soli.

Pojęcie rozpuszczalności w postępowaniu analitycznym w chemii organicznej jest pojęciem umownym i obejmuje zarówno właściwe rozpuszczenie, jak też rozpuszczanie będące wynikiem reakcji chemicznych.

W toku analizy bada się rozpuszczalność w niżej wymienionych rozpuszczalnikach:

1. Woda
2. Eter dietylowy
3. Wodorotlenek sodu 5% r-r wodny

4. Wodorowęglan sodu 5% r-r wodny
5. Kwas solny 5% r-r wodny
6. Kwas siarkowy (VI) stężony
7. Kwas fosforowy (V) 85% r-r wodny

4.1 Stosowane rozpuszczalniki

4.1.1. Rozpuszczalniki obojętne

Proces rozpuszczania w rozpuszczalniku obojętnym polega na przewyciężeniu sił przyciągania pomiędzy jednostkami strukturalnymi substancji rozpuszczanej przez siły przyciągania pomiędzy nimi a cząsteczkami rozpuszczalnika. Przewidując rozpuszczalność substancji w rozpuszczalnikach chemicznie obojętnych, można kierować się ogólną zasadą „podobne rozpuszcza podobne”. Rozpuszczalniki ze względu na ich właściwości fizyczne dzielimy na polarne i niepolarne, zatem substancje polarne rozpuszczają się dobrze w polarnych rozpuszczalnikach, natomiast substancje niepolarne - w niepolarnych. Wynika to z różnicy oddziaływań powstających w roztworach pomiędzy cząsteczkami związków polarnych i niepolarnych.

Woda

Rozpuszczalnik polarny, rozpuszcza związki organiczne silnie polarne – należące do niższych członów homologicznych, zawierające polarne grupy funkcyjne.

Eter dietylowy

Rozpuszczalnik o mniejszej zdolności do tworzenia wiązań wodorowych niż woda, spośród związków rozpuszczalnych w wodzie rozpuszcza te o stosunkowo niewielkim wpływie grup polarnych.

4.1.2. Rozpuszczalniki reaktywne

Badanie rozpuszczalności obejmuje także próby z zastosowaniem rozpuszczalników reaktywnych chemicznie, co pozwala na określenie charakteru chemicznego substancji. Rozpuszczanie zachodzi w tym przypadku w wyniku reakcji chemicznej.

Wodorotlenek sodu 5% r-r wodny

Rozpuszcza nierozpuszczalne w wodzie kwasy, które w reakcji z zasadą sodową dają sole.

Wodorowęglan sodu 5% r-r wodny

Rozpuszcza kwasy mocniejsze od kwasu węglowego.

Kwas solny 5% r-r wodny

Rozpuszcza związki o charakterze zasadowym, które w reakcji z kwasem solnym dają chlorowodorki.

Kwas siarkowy(VI) stężony

Rozpuszcza większość związków organicznych, z wyjątkiem typowo niereaktywnych substancji niepolarnych.

Kwas fosforowy(V) 85% r-r wodny

Spośród związków rozpuszczalnych jedynie w stężonym H_2SO_4 , rozpuszcza te o wyrównanym stosunku części polarnej i niepolarnej.

4.2. Wykonanie oznaczenia rozpuszczalności

Prawidłowy wynik przy oznaczaniu rozpuszczalności zależy od wykonania badań w ściśle określonych warunkach i z dużą dokładnością. Trzeba pamiętać, że badanie rozpuszczalności przeprowadza się w temperaturze pokojowej. Jednocześnie bardzo ważna jest kolejność przeprowadzanych prób, ilość badanej substancji oraz rodzaj użytego rozpuszczalnika.

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 0,1 g (ciało stałe) lub 0,2 ml (ciecz) i 3 ml rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Zawartość probówki dobrze się wytrząsa. Wytworzenie jednorodnego roztworu świadczy o rozpuszczeniu badanej substancji.

4.3. Grupy rozpuszczalności

Poprawnie wykonane oznaczenie rozpuszczalności pozwala zawęzić badania tylko do związków rozpuszczalnych w danej grupie i tym samym skrócić czas identyfikacji badanego związku (Rys. 4.1).

Związki organiczne dzielimy na rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalne w wodzie dzielimy następnie na dwie grupy: rozpuszczalne w eterze - **E₁** i nierozpuszczalne w eterze - **E₂**.

Związki nierozpuszczalne w wodzie, w zależności od zachowania się wobec roztworów 5% NaOH, 5% $NaHCO_3$ i 5% HCl, dzielimy na trzy grupy związków: kwaśne, zasadowe i obojętne.

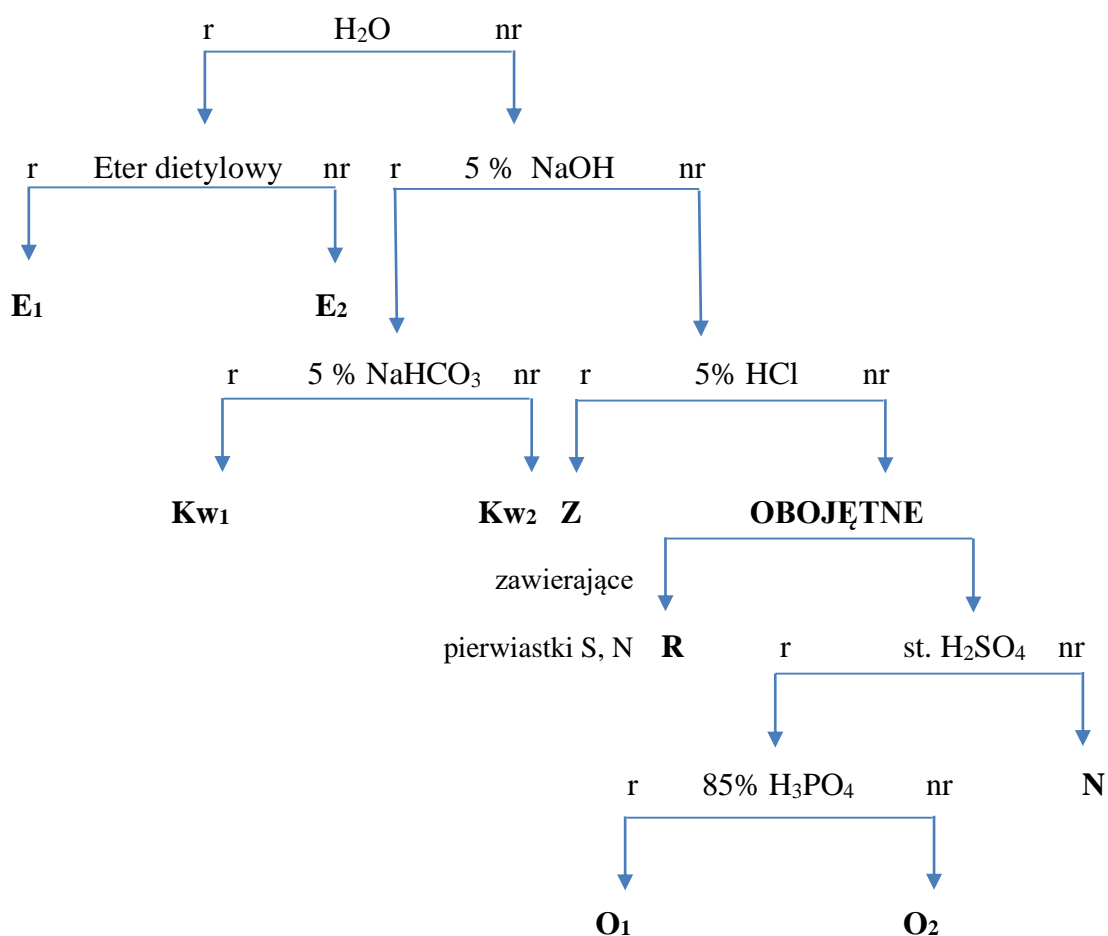
Związki, które rozpuszczają się w 5% NaOH są silnymi kwasami **Kw₁**, te zaś, które są nierozpuszczalne mają charakter słabych kwasów **Kw₂**.

Związki zasadowe - **Z** - są rozpuszczalne w 5% HCl.

Związki o charakterze obojętnym dzieli się w zależności od ich składu pierwiastkowego. Te, które oprócz C, H, O i fluorowców zawierają jeszcze S, N i inne rzadziej spotykane pierwiastki tworzą grupę **R**.

Związki obojętne, które zawierają tylko C, H, O i fluorowce dzieli się według zachowania w stężonym kwasie siarkowym(VI). Nierozpuszczalne w nim stanowią grupę **N**, zaś rozpuszczalne dzieli się na dwie grupy, w zależności od zachowania wobec 85% - kwasu fosforowego(V).

Do grupy **O₁** zaliczamy związki rozpuszczalne w 85% H_3PO_4 , zaś do grupy **O₂** związki nierozpuszczalne w tym kwasie.



Rys. 4.1. Grupy rozpuszczalności

4.4. Omówienie poszczególnych grup rozpuszczalności

Grupa E1 – do tej grupy należą związki rozpuszczalne w wodzie i w eterze, małowczątkowe. Grupa ta dzieli się na 4 podgrupy zależnie od odczynu na lakmus i od składu elementarnego substancji:

A. Związki obojętne

W grupie tej występują związki niezawierające azotu i siarki. Fluorowec może być obecny. W zakresie tej grupy rozpuszczalności znaleźć mogą się następujące typy połączeń:

1. Aldehydy i ketony
2. Estry
3. Alkohole
4. Acetale
5. Laktony

Próby należy wykonać w kolejności wyżej podanej, aby uniknąć pomyłek. Jeżeli związek daje ujemną reakcję na aldehydy i ketony oraz estry, oznacza to, że może być alkoholem.

B. Związki o charakterze kwaśnym

Rzadko występują związki zawierające azot lub siarkę. Fluorowec może być obecny. Wykonujemy reakcje grupowe na obecność kwasów, hydroksykwasów i fluorowcokwasów, fenoli, halogenków i bezwodników kwasowych.

C. Związki zasadowe

Występują związki zawierające azot. Fluorowec i siarka mogą być obecne. Należy wykonać próby na aminy. Mogą być związki o więcej niż jednej grupie funkcyjnej zawierające grupę aminową.

D. Związki obojętne zawierające azot lub siarkę

Występują tutaj związki kilku typów: amidy proste i alkilowane, imidy, nitryle, karbaminiany oraz związki siarki.

Grupa E₂ – do grupy E₂ należą związki rozpuszczalne w wodzie, lecz nierozpuszczalne w eterze. Należą tu związki zawierające dwie lub więcej grup polarnych, ułatwiających rozpuszczanie w wodzie np. związki zawierające grupę –OH, –COOH, –SO₃H, jak również sole amin i kwasów.

A. Związki o odczynie kwaśnym niezawierające azotu, siarki i chlorowca

Występują tu kwasy wielozasadowe i hydroksykwasy.

B. Związki o odczynie obojętnym niezawierające azotu, siarki i chlorowca

Występują tu alkohole wielowodorotlenowe, 1,2-glikole, hydroksyaldehydy i hydroksyketony, 1,2-diketony, formalina i cukry.

C. Związki azotowe

Występują tu związki o konsystencji stałej. Wykonujemy próby na sole amoniowe, amidy, tioamidy, aminy, aminokwasy.

D. Związki siarkowe

Występują tu ciała stałe, a mianowicie kwasy sulfonowe i ich sole.

E. Sole.

Występują tu: sole amin, sole kwasów karboksylowych.

Grupa Kw₁ – do grupy Kw₁ należą związki nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczalne w roztworze NaOH i w roztworze wodorowęglanu sodu.

A. Związki bezazotowe

Należą do nich:

1. Kwasy karboksylowe
2. Kwasy sulfonowe
3. Kwasy alkilosiarkowe
4. Hydroksykwas
5. Fenolokwasy, fenole zawierające elektroujemne podstawniki (np. NO₂)
6. Ketokwasy

B. Związki zawierające azot, rzadziej siarkę i fluorowce

Należą do nich:

1. Cyjanokwasy i aminokwasy
2. Fluorowcokwasy
3. Nitrokwasy

Grupa Kw₂ - do grupy tej należą związki nierozpuszczalne w wodzie, ani w roztworze wodorowęglanu sodu, a rozpuszczalne w rozcieńczonym roztworze NaOH.

A. Związki niezawierające azotu i siarki

Należą tu przede wszystkim fenole, poza tym inne związki o charakterze słabo kwaśnym: β – ketoestry, diketony, fenole zawierające grupę ketonową.

B. Związki azotowe

Należą tu oksymy, amidy, I- i II-rzędowe związki nitrowe, fenole zawierające grupę -CN i -NO₂.

C. Związki siarkowe

Należą tu merkaptany, tiofenole i pochodne sulfonamidowe amin pierwszorzędowych.

Grupa Z – do tej grupy należą związki nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie solnym. Związki te zawierają azot. Siarka i fluorowec mogą być w nich obecne. Grupa ta zawiera aminy wszystkich trzech rzędów /alifatyczne i aromatyczne/. Mogą się tu znaleźć również pochodne hydrazyny oraz związki posiadające dodatkowe grupy funkcyjne: -OH, -CO, -CN, -NO₂.

Grupa R – do tej grupy należą związki nierozpuszczalne w wodzie, w rozcieńczonym kwasie solnym i w rozcieńczonych alkaliach. Zawierają one azot i czasem siarkę.

Należą tu:

1. Amidy proste i podstawione
2. Nitryle

3. Aminy aromatyczne podstawione grupami elektroujemnymi
4. Azotany(III) i azotany(V)
5. Związki nitrowe III-rzędowe
6. Alkohole
7. Aldehydy
8. Estry
9. Hydrazony i semikarbazony

Grupa N - do tej grupy należą związki niezawierające azotu ani siarki nierozpuszczalne w kwasie siarkowym i fosforowym. Należą tu węglowodory alifatyczne, cykloalkany, węglowodory aromatyczne i chlorowcopochodne tych wszystkich węglowodorów oraz diaryloetery.

Grupy O₁ i O₂ – należą tu związki obojętne nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczalne w stężonym kwasie siarkowym i fosforowym – O₁; lub nierozpuszczalne w H₃PO₄ – O₂.

Grupy te obejmują następujące połączenia:

1. Węglowodory nienasycone
2. Alkilowane węglowodory aromatyczne
3. Alkohole, aldehydy, ketony, estry
4. Bezwodniki kwasowe
5. Etery i acetale
6. Laktony

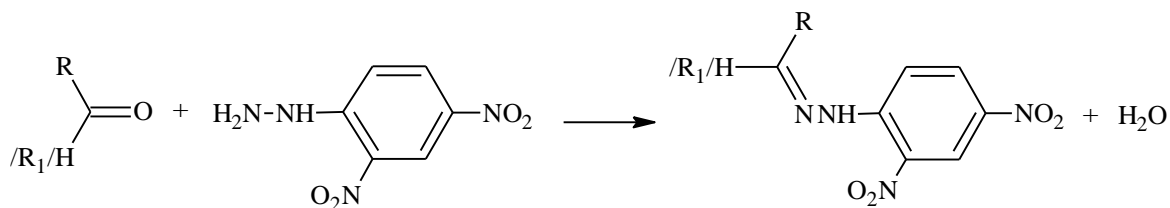
5. REAKCJE GRUPOWE

Kolejnym etapem po badaniach wstępnych, oznaczeniach pierwiastków i określeniu rozpuszczalności są reakcje grupowe. Wykonane wcześniej czynności zawężyły pole poszukiwań jednak trzeba pamiętać, że w jednej grupie rozpuszczalności mogą znajdować się związki z różnymi grupami funkcyjnymi. Z drugiej strony, związki z tą samą grupą funkcyjną mogą należeć do różnych grup rozpuszczalności (np. w zależności od długości łańcucha węglowego). Dlatego przeprowadzenie poniższych reakcji chemicznych ułatwi zidentyfikowanie badanego związku. Trzeba jednak zaznaczyć, że dla wiarygodnej analizy należy wykonać co najmniej **dwie** niezależne reakcje grupowe.

5.1. Reakcje grupowe związków karbonylowych

Grupa karbonylowa (>C=O) występuje zarówno w aldehydach jak i ketonach, dlatego też do wykrywania i identyfikacji obu tych grup związków służą te same ogólne reakcje.

5.1.1. Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną



Odczynniki:

2,4-Dinitrofenylohydrazyna (odczynnik)

Kwasu siarkowego stężony

Etanol

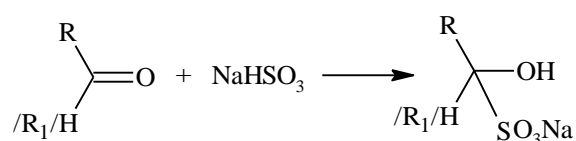
Przygotowanie odczynnika:

Do 15 ml stężonego kwasu siarkowego dodaje się 2 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny. Po rozpuszczeniu chłodzi się i przy mieszaniu wlewa do 150 ml etanolu. Następnie dodaje się wody demineralizowanej do objętości 400 ml, miesza się i sączy.

Wykonanie próby:

Do 2 kropli lub 0,1 g badanej substancji dodaje się 3 ml przygotowanego odczynnika 2,4-dinitrofenylohydrazyny i mocno wytrząsa. Wydzielenie się osadu (żółtego lub pomarańczowego) lub oleju świadczy o obecności grupy karbonylowej. Jeśli osad nie wytrąci się od razu należy odczekać 5-10 minut.

5.1.2. Reakcja z wodorosiarczanem(IV) sodu (wodorosiarczyn sodu)



Odczynniki:

Wodorosiarczan(IV) sodu 32% r-r alkoholowy

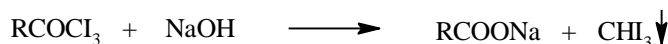
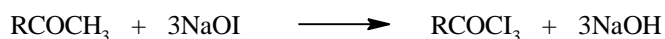
Wykonanie próby:

Do probówki, w której znajduje się 1 ml 32% alkoholowego roztworu wodorosiarczanu(IV) sodu dodaje się 0,3 g lub 3 krople badanej substancji. Całość mocno wytrząsa się. Powstanie białego osadu lub oleju świadczy o obecności grupy karbonylowej.

5.1.3. Reakcje charakterystyczne dla ketonów

5.1.3.1. Próba jodoformowa

Reakcja ta jest charakterystyczna dla związków zawierających ugrupowanie metyloketonowe $\text{CH}_3\text{-COR}$ gdzie R jest wodorem, alkilem, lub aryłem. Próbie jodoformowej ulega również etanol i alkohole II-rzędowe zawierające grupę hydroksylową i metylową przy tym samym atomie węgla (o wzorze R-CH(OH)-CH_3).



Odczynniki:

Jod

Jodek potasu

Wodorotlenek sodu 5%

Przygotowanie odczynnika:

10 g jodku potasu i 5 g jodu rozpuszcza się w 50 ml wody demineralizowanej.

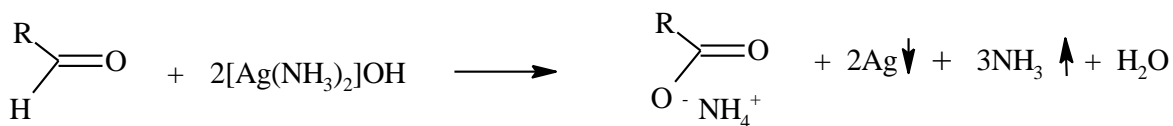
Wykonanie próby:

W 2 ml wody rozpuszcza się 0,1 g lub 5 kropli badanej substancji. Jeśli substancja nie jest rozpuszczalna w wodzie należy dodać 5 ml dioksanu. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się 2 ml 5% roztworu wodorotlenku sodu, a następnie przy częstym wstrząsaniu dodaje się przygotowany wcześniej odczynnik, aż do uzyskania trwałego ciemnego zabarwienia i pozostawia na 2-3 min. Jeżeli jodoform nie wydzieli się w temperaturze pokojowej, wówczas próbkę należy ogrzać w temp. 60°C. Jeśli brunatna barwa zniknie należy dodać ponownie odczynnika aż do utrzymywania się barwy jodu przez okres 2 minut. Produkt reakcji po rozcieńczeniu równą objętością wody pozostawia się na 10 minut. Wydzielenie się żółtego osadu CH_3I o charakterystycznym zapachu świadczy o obecności wyżej wymienionych ugrupowań.

5.1.4. Reakcje charakterystyczne dla aldehydów

5.1.4.1. Próba Tollensa

Wszystkie aldehydy, zarówno alifatyczne jak i aromatyczne, redukują amoniakalny roztwór soli srebra z utworzeniem „lustra srebrowego”.



Aldehydy alifatyczne o małej masie cząsteczkowej najłatwiej ulegają tej redukcji. W miarę wzrostu masy cząsteczkowej aldehydu przebieg reakcji staje się wolniejszy. Aldehydy aromatyczne zawierające grupy hydroksylowe (np. aldehyd salicylowy) reagują bardzo powoli. Nie można przeprowadzić próby Tollensa ze związkami, które tworzą sole srebrowe.

Odczynniki:

Azotan srebra(I) 5%

Wodorotlenek sodu 10%

Amoniak 2%

Przygotowanie odczynnika:

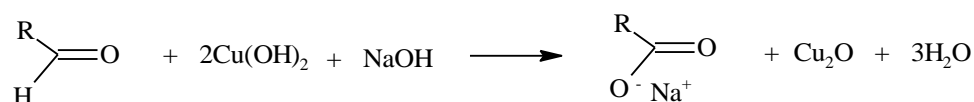
Do 2 ml 5% roztworu azotanu srebra i jednej kropli 10% wodorotlenku sodu dodaje się kroplami (przy ciągłym mieszaniu) 2% roztwór amoniaku aż do zaniku osadu tlenku srebra(I). Należy unikać nadmiaru amoniaku.

Odczynnik powinien być świeżo przyrządzony i nie może być przechowywany (tworzą się związki wybuchowe).

Wykonanie próby:

Do 3 ml świeżo przygotowanego odczynnika dodaje się 3 krople roztworu badanej substancji (wodnego roztworu lub alkoholowego jeśli nie rozpuszcza się w wodzie) Po zmieszaniu pozostawia się w temperaturze pokojowej. Powstanie tzw. lustra (lub szarego osadu) świadczy o obecności aldehydów. Jeśli nic się nie pojawiło można podgrzać probówkę w łaźni wodnej.

5.1.4.2. Próba Trommera



Odczynniki:

Siarczan miedzi(II)

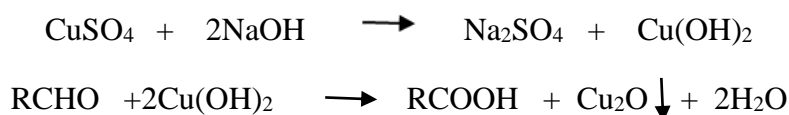
Wodorotlenek sodu 10%

Wykonanie próby:

Do 0,5 ml 10% roztworu CuSO_4 dodaje się 10% roztwór NaOH i wytrąca się niebieski osad $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Do takiego roztworu dodaje się 0,5 ml badanego aldehydu i delikatnie ogrzewa w łaźni wodnej. Jeśli niebieski osad wodorotlenku miedzi (II) zmieni barwę na ceglastoczerwoną świadczy to o obecności aldehydu.

5.1.4.3. Reakcja z odczynnikiem Benedicta - odróżnienie aldehydów alifatycznych od aromatycznych

Odczynnik Benedicta redukują tylko aldehydy alifatyczne:



Odczynniki:

Cytrynianu sodu

Bezwodny węglan sodu

Siarczan miedzi(II)

Przygotowanie odczynnika Benedicta:

W 350 ml wody rozpuszcza się 86,5 g krystalicznego cytrynianu sodu oraz 50 g bezwodnego węglanu sodu. Następnie, stale mieszając, dodaje się roztwór 8,65 g krystalicznego siarczanu miedzi w 50 ml wody. Całość rozcieńcza się wodą do objętości 500 ml. Otrzymany roztwór powinien być zupełnie przezroczysty.

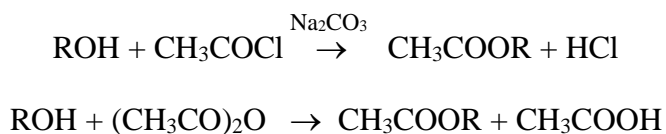
Wykonanie próby:

W 5 ml wody rozpuszcza się 0,2 g badanej substancji i dodaje 5 ml odczynnika Benedicta. Zawartość probówki miesza się i ogrzewa do wrzenia. Jeśli badanym związkim jest aldehyd alifatyczny to z roztworu wytrąci się ceglastoczerwony osad Cu_2O . Przy małej ilości substancji, po dłuższym czasie, wytrąci się osad żółty lub żółtozielony.

5.2. Reakcje grupowe alkoholi

5.2.1. Reakcja acetylowania

Do najczęstszych reakcji służących do wykrywania grupy hydroksylowej należą reakcje acylowania chlorkiem acetylu lub bezwodnikiem octowym:



Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !

Odczynniki:

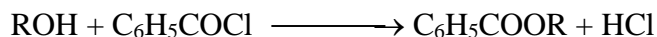
Chlorek acetylu (lub bezwodnik octowy)

Węglan sodu

Wykonanie próby:

Do probówki wlewa się odmierzony 1 ml chlorku acetylu (lub bezwodnika octowego) i 1 ml badanej substancji, a następnie zawartość probówki miesza się. W przypadku obecności alkoholu wydziela się ciepło, a po wylaniu zawartości próbki do 5 ml H_2O wydziela się olej lub osad. Po zobojętnieniu (nadmiaru kwasu) węglanem sodu wylewa się mieszaninę na szkiełko zegarkowe i określa jej zapach (często pojawia się przyjemny owocowy zapach co świadczy o obecności estrów).

5.2.2. Reakcja benzoilowania



Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !

Odczynniki:

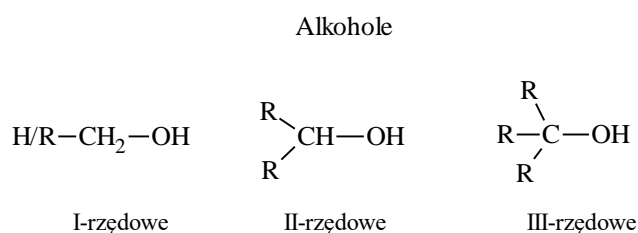
Chlorek benzoilu

Wodorotlenek sodu 10%

Wykonanie próby:

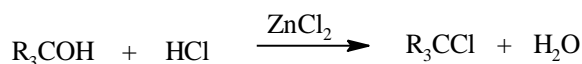
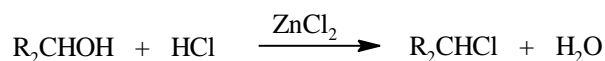
W probówce umieszcza się 0,5 ml chlorku benzoilu oraz 1 ml badanej substancji i ostrożnie dodaje 2,5 ml 10 % roztworu NaOH. Następnie probówkę zamyka się korkiem i energicznie miesza aż do zaniku zapachu chlorku benzoilu. W przypadku obecności alkoholu wydziela się osad lub olej.

5.2.3. Rozróżnianie alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych



5.2.3.1. Próba Lucasa (dla alkoholi o małej masie cząsteczkowej do C₆)

Alkohole powyżej sześciu atomów węgla nie rozpuszczają się w odczynniku Lucasa i przy wstrząsaniu tworzą emulsję, która może powodować mylną interpretację wyniku.



Odczynniki:

Kwas solny stężony

Chlorek cynku bezwodny

Przygotowanie odczynnika:

W 20 ml stężonego HCl rozpuszcza się 32 g bezwodnego $ZnCl_2$ przy jednoczesnym chłodzeniu.

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 1 ml badanej substancji i 10 ml odczynnika Lucasa po czym probówkę zamyka się korkiem i mocno wytrząsa (temperatura mieszaniy powinna być 25-27 °C), a następnie pozostawia w statywie i obserwuje po jakim czasie pojawi się zmętnienie lub rozwarstwienie cieczy.

Alkohole III-rzędowe reagują najszybciej – od razu powstaje zmętnienie i w krótkim czasie widoczne jest rozwarstwienie cieczy wskutek wydzielania się halogenku alkilu.

Alkohole II-rzędowe reagują wolniej, zmętnienie powstaje po około 5 minutach, po 10 minutach widoczne są 2 warstwy.

Alkohole I-rzędowe w tych warunkach nie reagują (wyjątkiem są alkohole: benzyłowy, allilowy i cynamonowy, które dają pozytywną próbę).

W przypadku gdy próba Lucasa nie daje jednoznacznego wyniku należy dodatkowo wykonać próbę ze stężonym kwasem solnym.

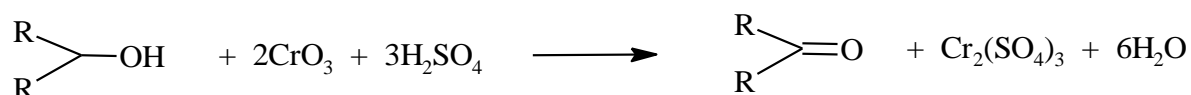
5.2.3.2.. Reakcja ze stężonym kwasem solnym

Do 2 ml stężonego kwasu solnego dodaje się 2 krople badanego alkoholu.

Alkohole I- i II- rzędowe w tych warunkach nie reagują.

Alkohole III-rzędowe po 2-10 minutach dają zmętnienie lub powstają dwie warstwy.

5.2.3.3. Reakcja z odczynnikami Bordwella i Wellmana



Odczynniki:

Tlenek chromu(VI)

Kwas siarkowy(VI) stężony

Aceton

Przygotowanie odczynnika B-W:

1 g CrO_3 rozpuścić w 1 ml H_2SO_4 stężonego i rozcieńczyć w 3 ml H_2O .

Wykonanie próby:

W 1 ml acetonu rozpuszcza się 10 kropli badanego związku, dodaje 1 kroplę odczynnika B-W, następnie miesza przez 10 minut. Po tym czasie można zaobserwować zmianę barwy.

Alkohole I- i II-rzędowe zmieniają zabarwienie na błękitno-zielone.

Alkohole III-rzędowe nie zmieniają zabarwienia.

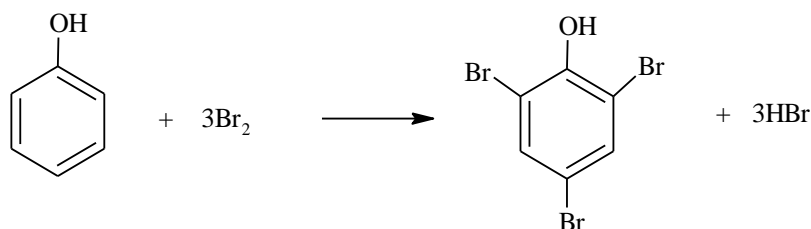
Pozytywną próbę dają również aldehydy. Jest to dobra reakcja do odróżnienia aldehydów od ketonów, które nie rozpuszczają się w wodzie ale rozpuszczają się w acetonie.

Próba jodoformowa dla alkoholi II-rzędowych (patrz reakcje charakterystyczne ketonów)

Próbie jodoformowej ulega etanol i alkohole II-rzędowe zawierające grupę hydroksylową i metylową przy tym samym atomie węgla (o wzorze R-CH(OH)-CH₃).

5.3. Reakcje grupowe fenoli

5.3.1. Reakcja z bromem



Fenole reagują z roztworem bromu w czterochlorku węgla, dając produkty podstawienia z równoczesnym wydzieleniem bromowodoru. Jeżeli reakcję bromowania przeprowadza się za pomocą wody bromowej, wówczas bardzo często wytrąca się od razu trudno rozpuszczalny, bezbarwny produkt.

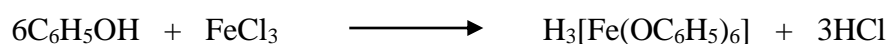
Odczynniki:

Woda bromowa

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się kryształek badanego fenolu i rozpuszcza w minimalnej ilości wody (lub etanolu). Do tak przygotowanego roztworu dodaje się kroplami wody bromowej aż do uzyskania trwałego jasnożółtego zabarwienia. Wytracenie się osadu świadczy o obecności fenolu. Produkty reakcji bromowania są również używane jako stałe pochodne badanego związku. Z monohydroksylowych fenoli mogą tworzyć się mono-, di- i tribromopochodne.

5.3.2. Reakcja z chlorkiem żelaza(III)



Większość fenoli daje barwne kompleksy z solami żelaza(III) o zabarwieniu niebieskim, zielonym, czerwonym i fioletowym (barwa zależy od podstawników w pierścieniu). Reakcji tej nie dają estry i etery fenoli oraz reakcja ta nie zachodzi w roztworze alkalicznym. Nie należy również stosować zbyt stężonych i zbyt kwaśnych roztworów fenoli.

Odczynniki:

Chlorek żelaza(III) 2%

Wykonanie próby:

W probówce rozpuszcza się 1 kroplę (0,05 g) badanej substancji w 10 kroplach wody (lub etanolu) i dodaje 1 kroplę 2% roztworu chlorku żelaza(III). Następnie obserwuje się powstałe zabarwienie.

Zabarwienie fioletowe dają:

Fenol, rezorcyna, *p*-hydroksybenzaldehyd, *o*-hydroksybenzaldehyd, α -naftol, aldehyd salicylowy

Zabarwienie niebieskofioletowe dają:

2,3-dwumetylofenol

Zabarwienie niebieskie dają:

o-krezol, *m*-krezol, *p*-krezol, 2,3-dimetylofenol, hydrochinon, floroglucyna,

Zabarwienie zielone dają:

Pirokatechina (*o*-dihydroksybenzen), aldehyd 3,4-dihydroksybenzenowy, β -naftol

Zabarwienie niebieskozielone dają:

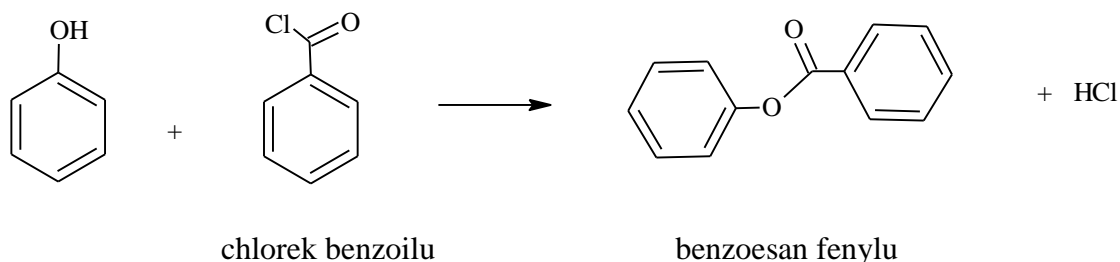
Kwas 3,4-dihydroksybenzoowy

Zabarwienie czerwone dają:

Kwasy nitrosalicylowe, kwas *o*-hydroksyizoftalowy.

5.3.3. Reakcja acylowania i benzoilowania

Reakcję tę można wykorzystać do otrzymania **benzoilowych** pochodnych (octanów i benzoesanów).



Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !

Odczynniki:

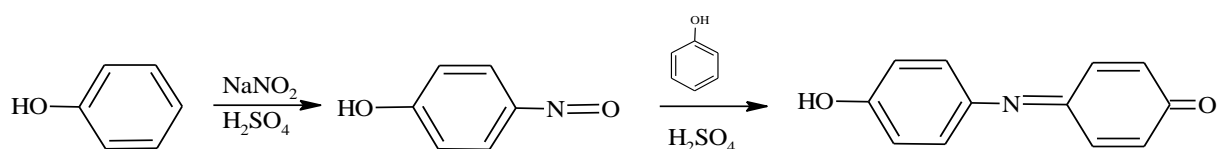
Chlorek benzoilu (lub chlorek acetylu)

Wykonanie próby:

1 ml chlorku benzoilu (lub chlorku acetylu) dodaje się kroplami do 0,2 g badanej substancji, następnie całość dokładnie wytrząsa się i obserwuje czy wydziela się chlorowódor. Jeśli reakcja nie zaszła, mieszaninę umieszcza się w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i ogrzewa się na łaźni wodnej przez kilka minut. Następnie po ochłodzeniu całość wylewa się do 5 ml wody. W przypadku obecności fenolu wytrąci się osad lub olej.

5.3.4. Reakcja Liebermanna

Reakcję tę dają zarówno fenole jak i fenoloetery niepodstawione w położeniu *para*.



Odczynniki:

Kwas siarkowy(VI) stężony

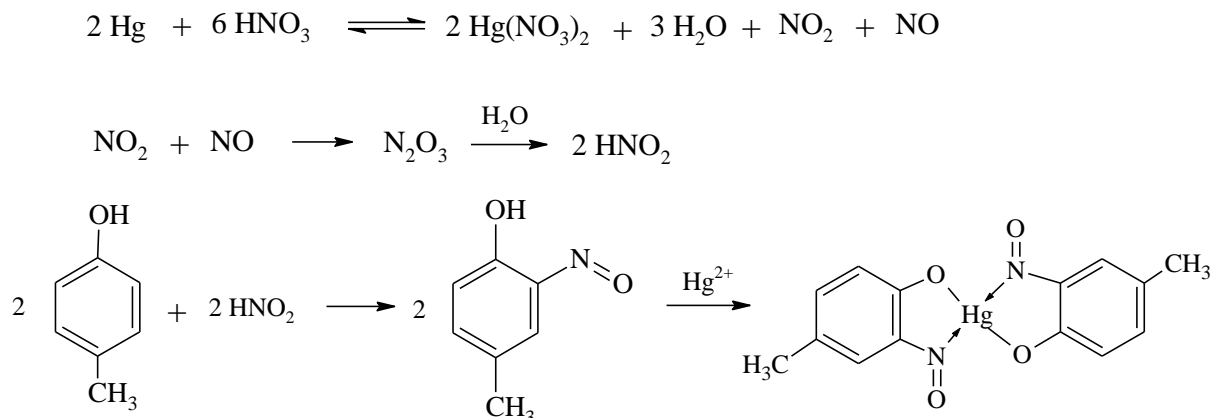
Azotan(III) sodu (azotyn sodu)

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 0,02 g (lub 2 krople) badanej substancji, następnie dodaje kilka kropli stężonego kwasu siarkowego, w którym świeżo rozpuszczono kryształek azotynu sodu i pozostawia na kilka minut. W przypadku obecności fenolu lub eteru fenolu mieszanina zabarwi się na kolor niebieski, zielony lub purpurowy (po dodaniu kilku kropli wody barwa się pogłębi).

5.3.5. Reakcja Millona

Próba ta jest szczególnie ważna dla fenoli podstawionych w położeniu *para*, które nie dają reakcji Liebermanna.



Odczynniki:

Rtęć

Kwas azotowy dymiący

Przygotowanie odczynnika:

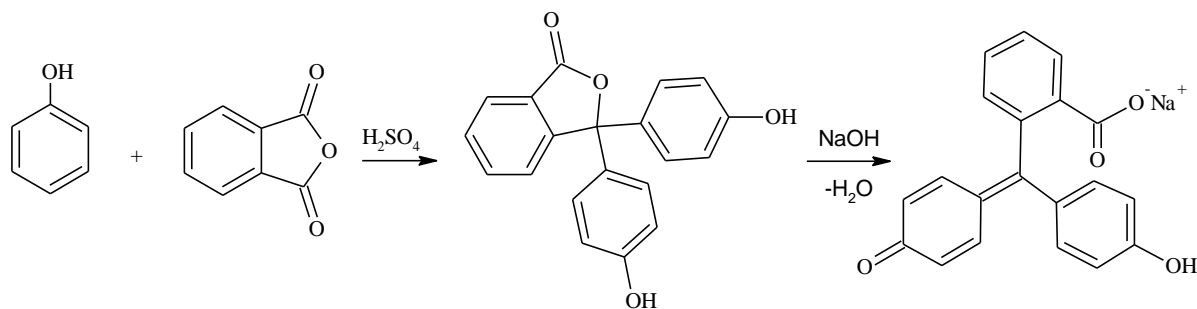
W 1 g dymiącego kwasu azotowego rozpuszcza się 1 g rtęci. Następnie dodaje się 2 ml H₂O i wszystko miesza.

Wykonanie próby:

Kroplę roztworu (etanolowego, wodnego lub eterowego) badanej substancji miesza się z kroplą odczynnika Millona. Jeśli pojawi się kolor czerwony świadczy to o obecności fenolu. Jeżeli nie obserwuje się żadnych zmian, należy ostrożnie mieszaninę ogrzać krótko w łaźni wodnej.

Pojawienie się czerwonego zabarwienia lub żółtego osadu wskazuje na obecność fenolu, eterów fenoli lub aniliny. Reakcji tej nie dają diorto- i dimetapodstawione fenole np. kwas pikrynowy.

5.3.6. Reakcja z bezwodnikiem kwasu ftalowego



Odczynniki:

Bezwodnik kwasu ftalowego

Kwas siarkowy stężony

Wodorotlenek sodu 10%

Wykonanie próby:

W kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z CaCl_2 umieszcza się 0,5 g bezwodnika kwasu ftalowego i 0,4 g (0,5 ml) badanego związku. Dodaje się 2 krople stężonego kwasu siarkowego i całość ogrzewa się na koszu grzejnym w temperaturze 160°C przez około 1 minutę. Po ochłodzeniu dodaje się 5 ml 10 % NaOH. Jeśli badaną substancją był fenol powstanie barwna mieszanina:

Czerwono- różowa	fenol
Czerwona	<i>o</i> -krezol
Niebieski lub fioletowo-niebieski	<i>m</i> -krezol
Zielony	1-naftol
Mocny zielony	2-naftol
Żółto zielony	rezorcyna

5.4. Reakcje grupowe kwasów karboksylowych

5.4.1. Wykrywanie kwaśnego charakteru związku

5.4.1.1. Próba ze wskaźnikiem uniwersalnym

Wykonanie próby:

Badany związek rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody, następnie zanurza się (na sekundę) w nim papierek uniwersalny i po chwili porównuje zabarwienie z wzorcową skalą barw odpowiadających określonymu zakresowi pH. W przypadku gdy związek nie rozpuszcza się w wodzie, należy najpierw rozpuścić go w niewielkiej ilości acetonu lub alkoholu, a następnie dodać wody.

5.4.1.2. Próba z fenoloftaleiną

Odczynniki:

Wodorotlenek sodu 0,01 N

Fenoloftaleina – alkoholowy roztwór

Wykonanie próby:

Na szkiełku zegarkowym umieszcza się 1-2 krople 0,01 N roztworu NaOH, dodaje kroplę alkoholowego roztworu fenoloftealiny, a następnie kroplę lub kryształek badanej substancji. Odbarwienie roztworu wskazuje na kwaśny charakter substancji.

5.4.2. Reakcja z wodorowęglanem sodu

W reakcji tej można odróżnić kwasy od większości fenoli.



Odczynniki:

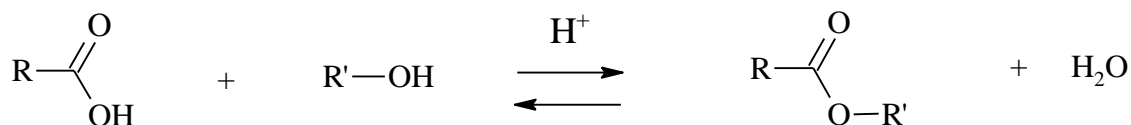
Wodorowęglan sodu 5%

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 1 ml 5% roztworu NaHCO₃ umieszcza się i dodaje 1 kroplę lub niewielką ilość sproszkowanego kwasu. Wydzielanie się pęcherzyków dwutlenku węgla świadczy o obecności kwasu.

5.4.3. Reakcja estryfikacji

W wyniku reakcji niższych kwasów tłuszczowych lub kwasów aromatycznych z niższymi alkoholami powstają estry o przyjemnym owocowym zapachu. Kwasy o wyższych masach cząsteczkowych tworzą zazwyczaj estry bezwonne.



Odczynniki:

Kwas siarkowy stężony

Węglan sodu

Etanol

Wykonanie próby:

Około 0,1 g badanego kwasu ogrzewa się z 2 ml absolutnego etanolu i 1 ml stężonego kwasu siarkowego przez 2 minuty. Następnie mieszaninę chłodzi się i wlewa ostrożnie do parowniczkii zawierającej roztwór węglanu sodu. Wydzielenie się oleju o przyjemnym owocowym zapachu świadczy o obecności kwasu.

5.4.4. Reakcja z rezorcyną

Kwasy dikarboksyłowe (oraz ich pochodne: estry, bezwodniki, imidy) dają z rezorcyną w obecności kwasu siarkowego barwniki typu fluoresceiny. Związki te w środowisku alkalicznym

wykazują żółtoczerwoną fluorescencję w świetle dziennym i zieloną lub niebieską w świetle nadfioletowym.

Kwasy 1-hydrokso-1,2-dikarboksyłowe w warunkach reakcji tracą dwutlenek węgla i wodę. Utworzony aldehyd reaguje z rezorcyną tworząc pochodne 5-hydroksykumaryny.

Odczynniki:

Rezorcyna

Kwas siarkowy stężony

Wodorowęglan sodu 20%

Wykonanie próby:

Około 10 mg badanej substancji miesza się z niewielką ilością rezorcyny, dodaje kilka kropli stęż. H_2SO_4 , po czym mieszaninę ogrzewa się przez 10 min we wrzącej łaźni wodnej (utrzymanie stałej temperatury jest konieczne dla właściwego przebiegu reakcji). Uzyskaną mieszaninę rozpuszcza się ostrożnie w wodzie, a następnie wkrapla się 20% roztwór NaOH do uzyskania odczynu zasadowego. Pojawienie się fluorescencji, szczególnie intensywnej w świetle nadfioletowym, wskazuje na obecność kwasu 1,2-dikarboksyłowego. Równoległe do próby badanej przeprowadza się ślepą próbę z tymi samymi odczynnikiami ale bez badanej substancji, gdyż produkty rozpadu samej rezorcyny dają zieloną fluorescencję.

5.5. Reakcje grupowe amin

Aminy posiadają specyficzny „mysi” zapach. W większości aminy należą do grupy rozpuszczalności E₁ i Z. Wykazują silniejszy lub słabszy odczyn zasadowy w zależności od rzędowości i rodzaju podstawników.

5.5.1. Wykrywanie zasadowego charakteru amin

5.4.1.1. Próba z papierkiem Kongo

Wykonanie próby:

Papirek Kongo zabarwia się na niebiesko za pomocą 0,1 N HCl. Następnie nanosi się kroplę lub kilka miligramów badanej substancji. Zmiana niebieskiego zabarwienia (pH = 3) papierka na czerwony (pH = 5,2) wskazuje na zasadowy charakter badanego związku.

5.5.1.2. Próba z oranżem metyłowym

Wykonanie próby:

W parownicze umieszcza się 1-2 krople 0,01 N HCl oraz 1-2 krople roztworu oranżu metyłowego, a następnie 2 krople badanej substancji. Zmiana zabarwienia z różowego na żółte wskazuje na zasadowy charakter związku.

5.5.2. Rozróżnianie rzędowości amin

5.4.2.1. Reakcja z siarczanem miedzi(II)

Odczynniki:

Siarczan miedzi(II)

Wykonanie próby:

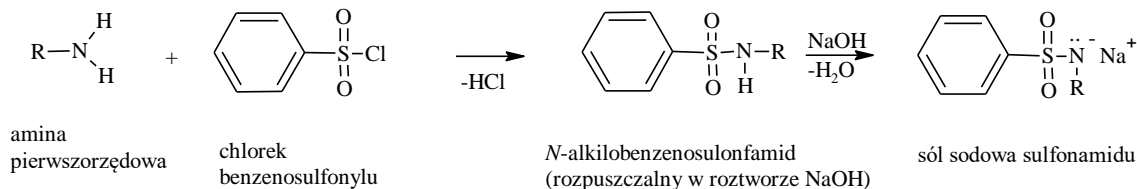
W probówce umieszcza się 1 kroplę aminy i 2 ml CuSO_4 , a następnie wszystko miesza.

Jeśli powstanie zielony osad świadczy to o obecności aminy pierwszorzędowej.

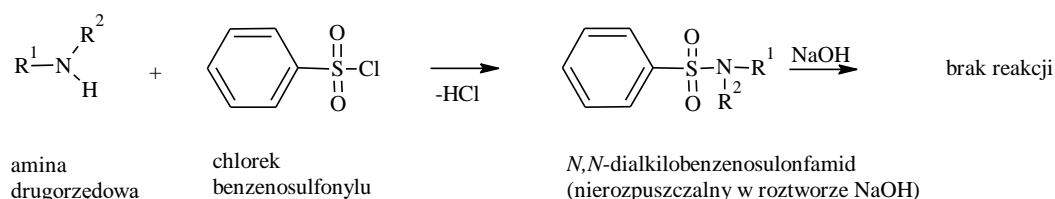
5.5.2.2. Metoda Hinsberga

Test Hinsberga opiera się na tworzeniu sulfonamidów. W teście tym amina reaguje z chlorkiem kwasu benzenosulfonowego. Jeśli tworzy się produkt (olej lub osad), amina jest amina I- lub II-rzędową, ponieważ aminy III-rzędowe nie tworzą stabilnych sulfonamidów. Jeśli powstający sulfonamid rozpuszcza się w wodnym roztworze wodorotlenku sodu, jest to amina pierwszorzędowa. Jeśli sulfonamid jest nierozpuszczalny w wodnym roztworze wodorotlenku sodu i chlorowodoru, jest aminą drugorzędową. Sulfonamid pierwszorzędowej aminy jest rozpuszczalny w zasadzie, ponieważ posiada kwaśny atom wodoru przy azocie. Ten atom wodoru traci zasadowy wodorotlenek sodu, w wyniku czego powstaje sól sodowa sulfonamidu. Amina trzeciorzędowa nie reaguje z chlorkiem benzenosulfonylu. Początkowo wytrąca się w postaci nierozpuszczalnego osadu lub oleju (nieprzereagowana amina), który po zakwaszeniu chlorowodem rozpuszcza się, dając klarowny roztwór soli aminy.

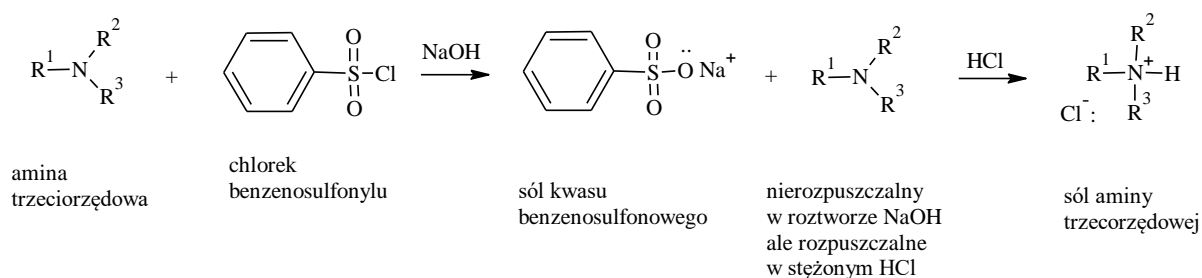
Amina pierwszorzędowa



Amina drugorzędowa



Amina trzeciorzędowa



Odczynniki:

Chlorek kwasu benzenosulfonowego (lub chlorek kwasu *p*-toluenosulfonowego)

Wodorotlenek sodu 10%

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 0,3 g badanej substancji, 5 ml 10% roztworu NaOH i 0,5 g chlorku kwasu benzenosulfonowego (lub *p*-toluenosulfonowego). Probówkę zamyka się korkiem i mocno wstrząsa do zaniku zapachu chlorku. W przypadku silnego rozgrzewania się mieszaniny reakcyjnej, należy ją ochłodzić do temp. 15 °C. Natomiast jeśli reakcja przebiega zbyt wolno (zwłaszcza aminy II-rzędowe), mieszaninę należy lekko ogrzać. W czasie prowadzenia reakcji należy sprawdzać odczyn, który przez cały czas powinien być zasadowy. Po skończonej reakcji chłodzi się zawartość probówki i bada zachowanie produktu.

Amina I-rzędowa – osad powstaje dopiero po zakwaszeniu mieszaniny. Wytrącony osad rozpuszcza się w roztworach NaOH lub KOH.

Amina II-rzędowa – powstały osad lub olej nie rozpuszcza się w H₂O, rozcieńczonym HCl ani w roztworach NaOH i KOH.

Amina III-rzędowa – nie powstaje osad (ani olej). Czasami powstaje osad, który jest rozpuszczalny w HCl.

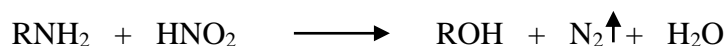
Do testu Hinsberga można użyć również chlorku *p*-toluenosulfonowego, który jest związkiem stałym, a jego pochodne mają wyższe temperatury topnienia, co ułatwia identyfikację badanego związku.

Wyników próby Hinsberga nie można przyjąć za jedyną podstawę ustalenia rzędowości amin.

Niektóre aminy II-rzędowe zawierające grupę: hydroksylową, nitrową lub karboksylową mogą w reakcji Hinsberga zachowywać się jak aminy I-rzędowe i rozpuszczać się w alkaliach (np. pochodne kwasu *p*-N-metyloaminobenzoowego CH₃-NH-C₆H₄-COOH).

5.5.2.3. Reakcja z kwasem azotawym (kwasem azotowym(III))

I-rzędowe aminy alifatyczne pod wpływem kwasu azotawego przekształcają się w alkohole z równoczesnym wydzieleniem azotu:



Odczynniki:

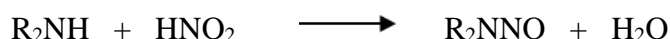
Kwas solny 2 N

Azotyn sodu 10%

Wykonanie próby:

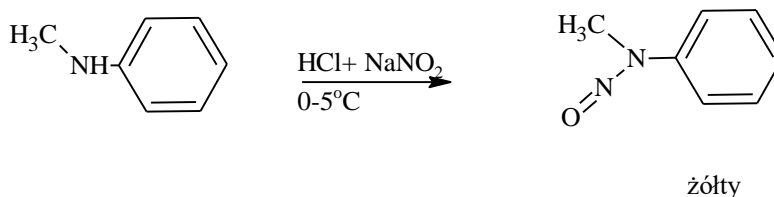
W probówce umieszcza się 5 kropli badanego związku, dodaje się 0,5 ml 2 N HCl, całość chłodzi się w wodzie w lodem i dodaje kroplami ochłodzony 10% roztwór NaNO₂. Wydzielenie się pęcherzyków azotu wskazuje na obecność I-rzędowej aminy alifatycznej. Następnie zawartość próbówki należy ogrzać do wrzenia i po ochłodzeniu wykonać próbę potwierdzającą obecność alkoholu.

II-rzędowe aminy alifatyczne pod wpływem kwasu azotawego przechodzą w trudno rozpuszczalne nitrozoaminy:



Tworzące się nitrozoaminy wydzielają się w postaci żółtego osadu lub oleju. Próbę wykonuje się analogicznie jak dla amin I-rzędowych.

II-rzędowe aminy alifatyczno aromatyczne z kwasem azotawym dają pochodne nitrozowe w postaci żółtego oleju.



Odczynniki:

Kwas solny 10%

Azotan(III) sodu (Azotyn sodu)

Węglan sodu lub wodorotlenek sodu

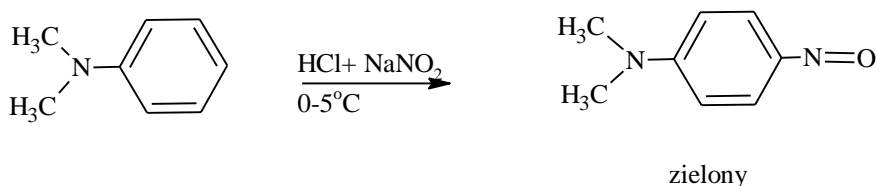
Przygotowanie roztworu azotynu sodu:

1g NaNO₂ rozpuścić w 5 ml H₂O

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 0,5 g badanej aminy i 5 ml 10% HCl i chłodzi do temp. 0°C. Następnie wszystko miesza się i powoli dodaje roztwór NaNO₂ do pozytywnej próby z papierkiem jodaskrobiowym (kolor niebieski papierka jodaskrobiowego). Po czym odsącza się wydzielony żółty osad chlorowodoru *p*-nitrozoaminy. Osad ten rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody i alkalizuje roztworem Na₂CO₃ lub NaOH. Powstanie zielonego zabarwienia wskazuje na obecność aminy II-rzędowej alifatyczno-aromatycznej.

III-rzędowe aminy alifatyczno-aromatyczne z kwasem azotawym dają związki nitrozowe podstawione w pierścieniu w pozycji para (jeśli ta pozycja jest wolna).



Odczynniki:

Kwas solny 10%

Azotan(III) sodu (Azotyn sodu)

Węglan sodu lub wodorotlenek sodu

Przygotowanie roztworu azotynu sodu:

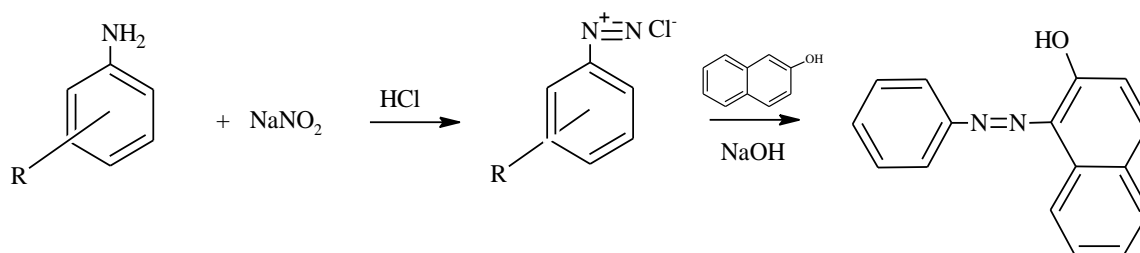
1g NaNO₂ rozpuścić w 5 ml H₂O

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 0,5 g badanej aminy i 5 ml 10% HCl i chłodzi do temp. 0°C. Następnie wszystko miesza się i powoli dodaje roztwór NaNO₂ do pozytywnej próby z papierkiem jodoskrobiowym (kolor niebieski papierka jodoskrobiowego). Po czym odsącza się wydzielony żółty osad chlorowodoru p-nitrosoaminy. Osad ten rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody i alkalizuje roztworem Na₂CO₃ lub NaOH. Powstanie zielonego zabarwienia wskazuje na obecność aminy III-rzędowej alifatyczno-aromatycznej.

III-rzędowe aminy alifatyczne nie reagują z kwasem azotawym.

I-rzędowe aminy aromatyczne pod wpływem kwasu azotawego ulegają diazowaniu. Tworzące się sole diazoniowe ulegają łatwo sprzęganiu z fenolami, dając odpowiednie barwniki azowe:



Odczynniki:

Kwas solny stężony

Azotan(III) sodu (Azotyn sodu)

β -naftol

Wodorotlenek sodu 10%

Przygotowanie roztworu azotynu sodu:

1g NaNO₂ rozpuszcza się w 5 ml H₂O

Przygotowanie roztworu β -naftolu:

0,2 g β -naftolu rozpuszcza się w 1 ml 5% roztworu wodorotlenku sodu.

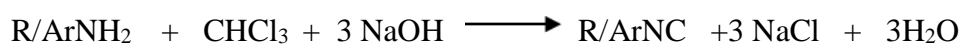
Wykonanie próby:

Do probówki, w której znajduje się 0,2 g (0,2 ml) badanej aminy wlewa się 1,5 ml stężonego HCl oraz 2,5 ml H₂O, całość miesza się i chłodzi do temperatury 0°C. Następnie dodaje się powoli przygotowany wcześniej i ochłodzony do temperatury 0°C roztwór NaNO₂ aż do zabarwienia na kolor niebieski papierka jodoskrobiowego. Otrzymany roztwór soli diazoniowej dodaje się do przygotowanego wcześniej i schłodzonego do temperatury 0°C roztworu

β -naftolu. Wydzielenie się pomarańczowo-czerwonego barwnika wskazuje na obecność I-rzędowej aminy aromatycznej.

5.5.2.4. Reakcja izonitrylowa

Aminy I-rzędowe, zarówno alifatyczne jak i aromatyczne, dają bardzo czułą reakcję izonitrylową.



mocny, nieprzyjemny zapach

Uwaga! Reakcję należy wykonać pod dygestorium, a po zakończeniu reakcji próbkę należy rozłożyć stężonym kwasem solnym! Izonitryle są silnymi truciznami!

Odczynniki:

Etanol

Wodorotlenek sodu - roztwór

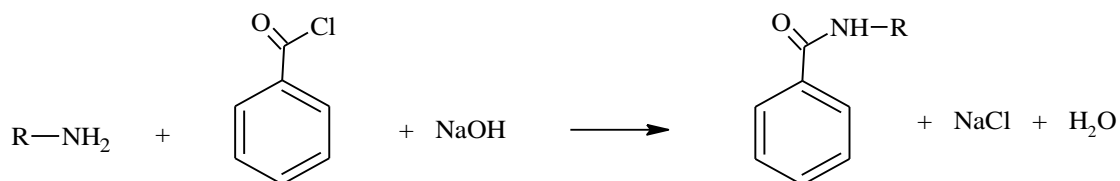
Chloroform

Wykonanie próby:

W kolbie okrągłodennej rozpuszcza się 0,05 g (lub 3 krople) badanej substancji w 1 ml etanolu, dodaje się 2 ml rozcieńczonego roztworu NaOH i 3 krople CHCl_3 . Całość zaopatruje się w chłodnicę i ogrzewa na płaszczu grzewczym do wrzenia. O powstaniu izonitrylu świadczy nieprzyjemny i bardzo mocny zapach. Z amin o wysokiej temperaturze wrzenia powstają izonitryle o małej prężności par, których zapach jest wobec tego trudniej wyczuwalny.

5.5.2.5. Reakcja Schotten-Baumann

Aminy I- jak i II-rzędowe ulegają benzoilowaniu tworząc trudno rozpuszczalny osad lub olej.



Uwaga! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !

Odczynniki:

Wodorotlenek sodu 2 N

Chlorek benzoilu

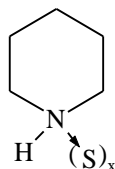
Wykonanie próby:

0,3 ml badanej substancji rozpuszcza się w 6 ml 2 N roztworu NaOH i 15 kropli chlorku benzoilu. Probówkę zamyka się korkiem i mocno wstrząsa przez kilka minut (w czasie reakcji odczyn mieszaniny musi być alkaliczny). O obecność amin I- lub II-rzędowych świadczy wytrącenie się trudno rozpuszczalnego osadu lub oleju.

5.5.2.6. Reakcja z siarką

Aminy II-rzędowe cykliczne rozpuszczają siarkę, tworząc połączenia polisulfidowe o zabarwieniu czerwonym lub czerwono-brunatnym.

Z piperydynam powstaje przypuszczalnie związek o poniższym podanym wzorze:



Odczynniki:

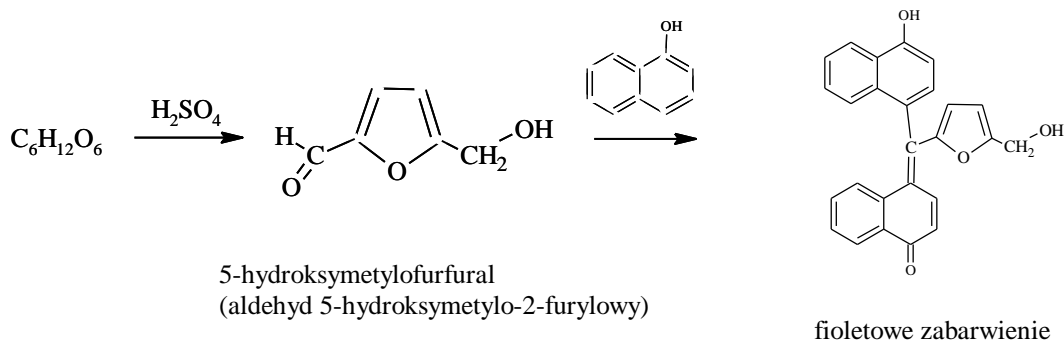
Siarka

Wykonanie próby:

Do probówki wsypuje się 0,1 g siarki i tyle samo badanej substancji. Całość wytrząsa się przez dłuższy czas (w przypadku braku reakcji można podgrzać probówkę). Wystąpienie czerwonego zabarwienia lub czerwono-brunatnego świadczy o obecności II-rzędowej aminy cyklicznej.

5.6. Wykrywanie i identyfikacja cukrów

5.6.1. Próba Molischa



Odczynniki:

Odczynnik Molischa: 10% - metanolowy roztworu α -naftolu

Kwas siarkowy stężony

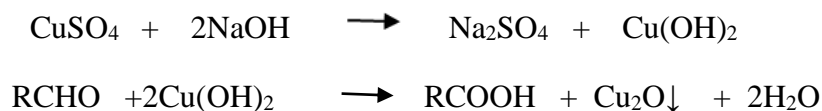
Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 0,1 g badanej substancji, 5 ml H_2O i 2 krople odczynnika Molischa. Do tak sporządzonego roztworu ostrożnie dodaje się 1 ml stężonego H_2SO_4 (podczas dolewania kwasu probówkę trzymać ukośnie, tak aby kwas utworzył warstwę poniżej wodnego roztworu).

Wynik:

Na granicy warstw powstaje fioletowo-czerwona obrączka jeśli badanym związkiem był cukier. Reakcji ulegają również glikozydy. Jeśli pojawia się drugi zielony pierścień świadczy to o zanieczyszczeniu odczynnika.

5.6.2. Reakcja z odczynnikiem Benedicta



Odczynniki:

Cytrynianu sodu

bezwodny węglan sodu

siarczan(VI) miedzi(II)

Przygotowanie odczynnika:

86,5 g krystalicznego cytrynianu sodu oraz 50 g bezwodnego węglanu sodu rozpuszcza się w 350 ml wody. Następnie, stale mieszając, dodaje się roztwór 8,65 g krystalicznego siarczanu miedzi w 50 ml wody. Całość rozcieńcza się wodą do 500 ml. Otrzymany roztwór powinien być zupełnie przezroczysty.

Wykonanie próby:

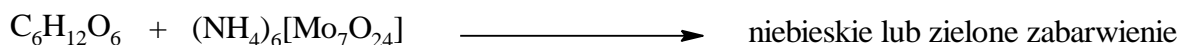
W 5 ml wody rozpuszcza się 0,2 g badanej substancji i dodaje 5 ml odczynnika Benedicta. Zawartość probówki miesza się i ogrzewa w łaźni wodnej.

Wynik:

Zielone zabarwienie pojawi się w obecności cukrów redukujących. Przy dużym stężeniu cukru pojawi się czerwony osad.

5.6.2. Odróżnienie cukrów prostych od dwu- i wielocukrów

5.5.2.1. Reakcja z molibdenianem(VI) amonu



Odczynniki:

Molibdenian(VI) amonu (heptamolibdenian amonu) 8%

Wykonanie próby:

Do probówki odmierza się 0,1 g badanej substancji, 5 ml wody demineralizowanej i dodaje się 5 ml 8% roztworu molibdenianu(VI) amonu, następnie dokładnie miesza zawartość probówki i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej przez 3 minuty.

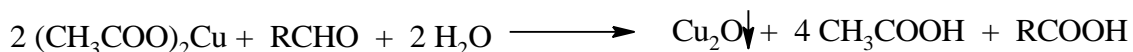
Wynik:

W przypadku obecności cukrów prostych pojawi się niebieskie lub zielone zabarwienie .

Dwu- i wielocukry nie dają żadnego zabarwienia. Wyjątek stanowi maltoza, która ogrzewana przez 5 minut daje zabarwienie jasnozielone.

Podobnie w warunkach reakcji zachowuje się glicerol, kwas szczawiowy i winowy.

5.5.2.2. Reakcja z odczynnikiem Barfoeda



Odczynniki:

Octan miedzi(II)

Kwas octowy 1%

Przygotowanie odczynnika:

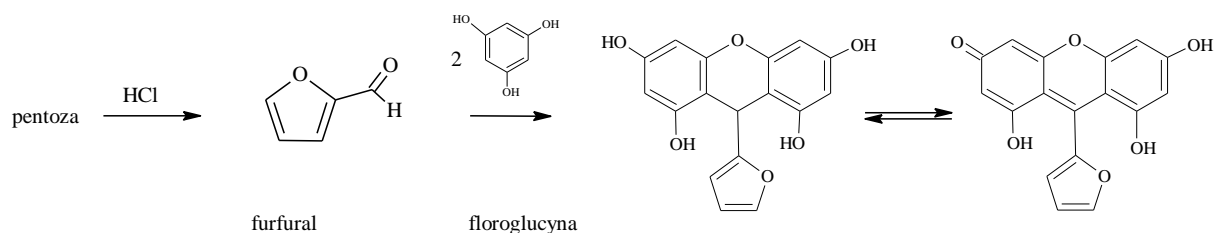
W 200 ml 1% kwasu octowego rozpuścić w 13 g obojętnego octanu miedzi(II).

Wykonanie próby:

W probówce miesza się 2 ml odczynnika Barfoeda z 2 ml rozcieńczonego roztworu badanego cukru. Całość ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej przez 3 minuty. Obecność cukrów prostych potwierdza wydzielenie się bardzo szybko czerwonego osadu (tlenku miedziawego, tlenku miedzi(I), Cu_2O). W przypadku obecności disacharydów tlenek miedzi(I) tworzy się po 15-minutowym ogrzewaniu.

5.6.3 Odróżnienie pentoz od heksoz

5.5.3.1. Reakcja z floroglucyną



Odczynniki:

Kwas solny 6 N

Floroglucyna

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 10 mg badanego cukru, 5 ml 6 N HCl i 10 mg floroglucyny. Całość ogrzewa się na łaźni wodnej przez 1 minutę.

Wynik:

Powstanie czerwonego koloru świadczy o obecności pentozy. Heksozy reagują z utworzeniem żółtego, pomarańczowego lub brunatnego zabarwienia.

5.6.4. Odróżnienie ketoz od aldoz

5.6.4.1. Próba z mocznikiem i kwasem solnym

Odczynniki:

Mocznik

Kwas solny 2 N

Etanol

Wykonanie odczynnika:

5 g mocznika rozpuszcza się w 20 ml 2 N kwasu solnego i dodaje 100 ml etanolu.

Wykonanie próby:

Do probówki wsypuje się 10 mg badanego cukru oraz 0,5 ml odczynnika. Całość ogrzewa się do wrzenia na łaźni wodnej.

Wynik:

Pojawienie się ciemnego zabarwienia lub osadu wskazuje na obecność ketoz.

5.6.4.2. Próba na ketoheksozy z mocznikiem i chlorkiem cynku

Odczynniki:

Mocznik

Chlorek cynku

Kwas siarkowy 40%

Wykonanie odczynnika:

W 10 ml 40% kwasu siarkowego rozpuścić 4 g mocznika i 0,2 g chlorku cynku, następnie wszystko wymieszać.

Wykonanie próby:

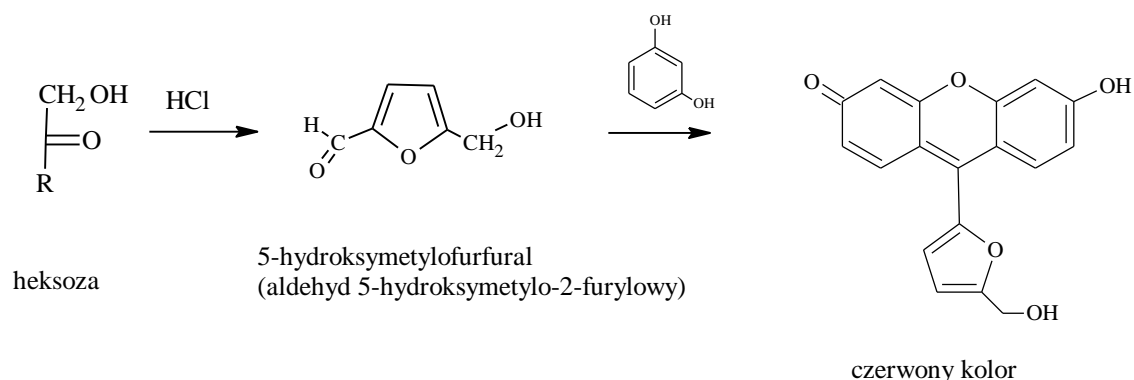
W probówce umieszcza się kroplę roztworu badanego cukru oraz 6-20 kropli odczynnika. Całość ogrzewa się przez 1 minutę, następnie pozostawia się do ostygnięcia.

Wynik:

Niebiesko-zielone zabarwienie roztworu wskazuje na obecność ketoheksoz w stanie wolnym lub związanym np. w sacharozie.

Aldoheksozy dają zabarwienie czerwone dopiero po dłuższym ogrzewaniu.

5.6.4.3. Próba Seliwanowa



Odczynniki:

Rezorcyna

Kwas solny stężony

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 3-5 ml 1% badanego cukru, 0,1 g rezorcyny i 5 ml stężonego kwasu solnego. Całość miesza się, a następnie ogrzewa przez 2 minuty we wrzącej łaźni wodnej.

Wynik:

Powstanie jasnoczerwonego zabarwienia wskazuje na obecność ketoz lub polisacharydów (które po hydrolizie dają ketozy).

5.7. Wykrywanie i identyfikacja węglowodorów

Węglowodory nasycone alifatyczne i alicykliczne charakteryzują się zupełną obojętnością wobec większości powszechnie stosowanych odczynników. Identyfikuje się je zazwyczaj na podstawie oznaczenia własności fizycznych, takich jak temperatura wrzenia, temperatura topnienia, gęstość i współczynnik załamania światła.

Identyfikacja węglowodorów nienasyconych oparta jest również na pomiarze stałych fizycznych, a ich rozróżnienie od węglowodorów nasyconych sprowadza się do wykrycia charakteru nienasyconego w reakcjach z bromem i nadmanganianem potasu.

Węglowodory aromatyczne wykazują znacznie większą aktywność od parafin i cykloparafin. Wynika to oczywiście z obecności pierścienia aromatycznego, który ulega reakcjom podstawienia elektrofilowego.

5.7.1 Wykrycie węglowodorów aromatycznych

5.7.1.1 Reakcja z 20% oleum – wykrycie węglowodorów aromatycznych

Odczynnikiem z którym reagują tylko węglowodory aromatyczne jest 20% oleum (dymiący kwas siarkowy o zawartości 20% SO₃/). Za pomocą tej reakcji można łatwo odróżnić węglowodory aromatyczne od alifatycznych i alicyklicznych

Odczynniki:

Oleum 20%

Wykonanie próby:

W suchej probówce umieszcza się 2 ml 20% oleum, dodaje 0,5 ml badanego węglowodoru i energicznie wstrząsa. O obecności węglowodoru aromatycznego świadczy całkowite rozpuszczenie i wydzielanie się ciepła.

5.7.1.2 Reakcja z chloroformem i bezwodnym chlorkiem glinu

Do wykrycia związku aromatycznego (nie tylko węglowodoru) może być wykorzystana również reakcja z chloroformem i bezwodnym chlorkiem glinu.

Odczynniki:

Chloroform suchy

Chlorek glinu bezwodny

Wykonanie próby:

Do 2 ml suchego chloroformu dodaje się około 0,1 g badanej substancji. Następnie dodaje się ostrożnie 0,5 g bezwodnego chlorku glinu tak, aby jego część została na ściance probówki. Wystąpienie zabarwienia w tej części probówki świadczy o obecności związku aromatycznego.

6. OTRZYMANIE KRystalicznych Pochodnych

Po wykryciu grup funkcyjnych kolejnym etapem jest otrzymanie pochodnej (lub pochodnych) badanego związku. Zsyntezowany nowy związek należy oczyścić i oznaczyć jego temperaturę topnienia. Wybierając odpowiednią pochodną należy wziąć pod uwagę następujące elementy:

- a) wybrana pochodna powinna być ciałem stałym krystalicznym o temperaturze topnienia w zakresie 50-250 °C - związki niskotopliwe wykazują często skłonności do wydzielania się w formie oleju i trudno krystalizują, natomiast związki o wysokich temperaturach topnienia zwykle ulegają rozkładowi, co utrudnia oznaczenie właściwej temperatury topnienia,
- b) wybrana pochodna powinna tworzyć się łatwo, z dobrą wydajnością i nie powodować trudności przy oczyszczaniu,
- c) wybrana pochodna powinna charakteryzować się właściwościami zdecydowanie różnymi od właściwości substancji wyjściowej (szczególnie istotne są wyraźne różnice w temperaturach topnienia),
- d) wybrana pochodna powinna wyraźnie różnić się temperaturą topnienia od pochodnej związku najbardziej zbliżonego w swoich własnościach do badanej substancji.

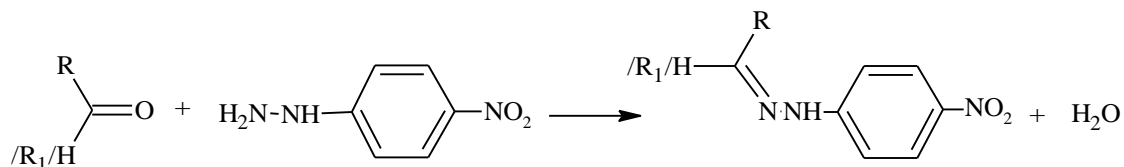
6.1. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych aldehydów i ketonów

Po stwierdzeniu obecności grupy karbonylowej należy otrzymać pochodną badanego związku i określić jej temperaturę topnienia. Do otrzymania pochodnych aldehydów i ketonów

stosujemy: fenylohydrazon, 2,4-dinitrofenylohydrazon, *p*-nitrofenylohydrazon, chlorowodorek semikarbazydu, chlorowodorek hydroksyloaminy. Do identyfikacji aldehydów wykorzystuje się także reakcję kondensacji z dimedonem, której nie dają ketony.

Otrzymywanie 2,4-dinitrofenylohydrazonów opisano przy wykrywaniu grupy funkcyjnej.

6.1.1. Reakcja z *p*-nitrofenylohydrazyną (4-nitrofenylohydrazyną)



Odczynniki:

p-Nitrofenylohydrazyna

Kwas octowy lodowaty

Etanol

Wykonanie pochodnej:

Do kolby okrągłodennej odmierza się 0,5 g aldehydu lub ketonu, 0,5 g *p*-nitrofenylohydrazyny i 0,3 ml (2 krople) lodowatego kwasu octowego, miesza się i dodaje 10 ml etanolu. Następnie kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną i całość ogrzewa się 5 minut we wrzeniu. Po ochłodzeniu wytrąca się *p*-nitrofenylohydrazon, który po przesączeniu krystalizuje się z etanolu.

6.1.2 Reakcja z chlorowodorkiem semikarbazydu



Odczynniki:

Chlorowodorek semikarbazydu

Octan sodu

Wykonanie pochodnej:

a) Aldehydy i ketony rozpuszczalne w wodzie:

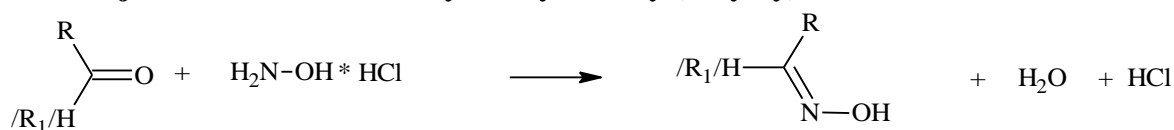
W kolbie okrągłodennej umieszcza się 0,8 g (1 ml) związku karbonylowego, 1 g chlorowodoru semikarbazydu, 1 ml wody i 1,5 g octanu sodu. Następnie kolbę zamyka

się chłodnicą zwrotną i całość ogrzewa się 5-7 minut w łaźni wodnej. Następnie pozostawia do ochłodzenia. Wydzielone kryształy semikarbazonu odsącza się i krystalizuje z wody lub rozcieńczonego etanolu (lub metanolu).

b) Aldehydy i ketony nierozpuszczalne w wodzie:

W kolbie okrągłodennej rozpuszcza się 0,8 g badanego związku w 10 ml etanolu, dodaje wody do pierwszego zmętnienia. Następnie dodaje się 1 g chlorowodoru semikarbazyny, 1,5 g octanu sodu. Kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną i ogrzewa, dalej postępuje się jak w punkcie a).

6.1.3 Reakcja z chlorowodorkiem hydroksyloaminy (oksymy)



Odczynniki:

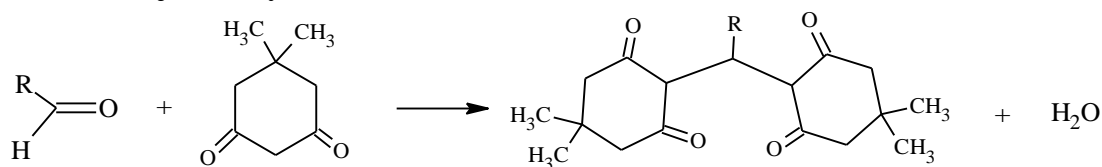
Chlorowodorek hydroksyloaminy

Wodorotlenku sodu 10%

Wykonanie pochodnej:

W kolbie okrągłodennej rozpuszcza się 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy w 3 ml wody, dodaje 2 ml 10% wodorotlenku sodu i 0,2 g związku karbonylowego. Jeżeli substancja jest nierozpuszczalna w wodzie, wówczas dodaje się etanolu aż do uzyskania klarownego roztworu. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa w temperaturze około 100°C przez 20 minut. Następnie chłodzi się a po wytrąceniu oksymu sączy się go pod zmniejszonym ciśnieniem. Jeśli osad nie chce się wytrącić to dodaje się wody do zmętnienia. Otrzymaną pochodną krystalizuje się z etanolu.

6.1.4. Kondensacja aldehydów z dimedonem



Odczynniki:

Dimedon

Etanol 50%

Piperydyna

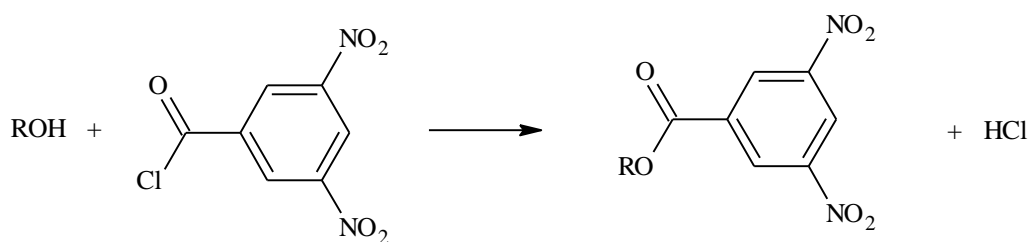
Wykonanie pochodnej:

W kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się 0,1 g aldehydu, 4 ml 50% etanolu, 0,4 g dimedonu i dodaje się kroplę piperydyny. Całość ogrzewa do wrzenia przez 5-10 min. Jeżeli po 10 min. nie wydzielą się osady, należy dodać parę kropli wody aż do zmętnienia. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielony osad, przemywa około 2 ml 50% dobrze oziębionego etanolu i oczyszcza przez krystalizację z 50% etanolu (lub metanolu).

6.2. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych alkoholi

6.2.1. Reakcja z chlorkiem 3,5-dinitrobenzoesowym

:



Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !

Odczynniki:

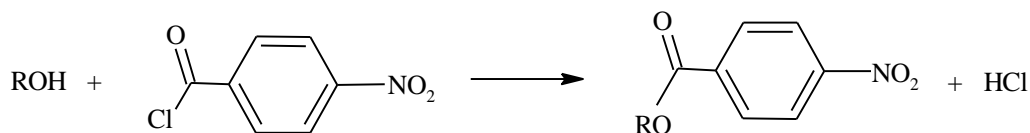
Chlorek 3,5-dinitrobenzoesowy (chlorek 3,5-dinitrobenzoilu)

Węglan sodu 5%

Wykonanie pochodnej:

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml (lub 100 ml) połączonej z chłodnicą zwrotną, zaopatrzoną w rurkę z CaCl_2 umieszcza się 0,5 g chlorku 3,5-dinitrobenzoilu i 2 ml badanego alkoholu. Całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 5-30 minut w temperaturze około 100°C (można na łaźni wodnej). Następnie dodaje się 10 ml wody i chłodzi w lodzie aż do wytrącenia się osadu. Po odsączeniu osad przemywa się 10 ml 5% węglanu sodu, potem wodą do odczynu obojętnego i oczyszcza przez krystalizację z metanolu.

6.2.2. Reakcja z chlorkiem benzoilu (lub chlorkiem 4-nitrobenzoilu)



Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !

Odczynniki:

Pirydyna bezwodna (nad KOH)

Chlorek benzoilu (lub chlorek 4-nitrobenzoilu)

Węglan sodu 5%

Wykonanie pochodnej:

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml (lub 100 ml) połączonej z chłodnicą zwrotną rozpuszcza się 0,8 g (1 ml) badanego alkoholu w 3 ml bezwodnej pirydyny, następnie dodaje się 0,5 g chlorku benzoilu (lub chlorku 4-nitrobenzoilu) i dokładnie miesza. W zależności od tego jaki mamy alkohol dostosowujemy odpowiedni czas i temperaturę reakcji:

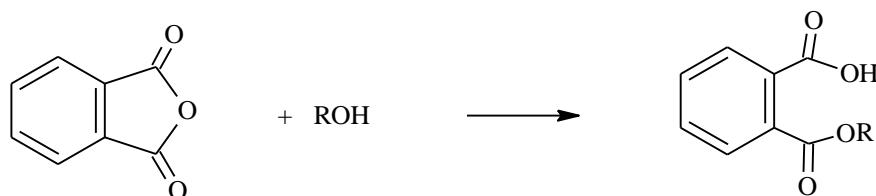
Alkohol I-rzędowy – 10 min. ogrzewa się na łaźni wodnej (lub bezpośrednio w koszu grzejnym do 100 °C).

Alkohol II-rzędowy – 30 min. ogrzewa się na łaźni wodnej (lub bezpośrednio w koszu grzejnym do 100 °C).

Alkohol III-rzędowy – reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej pozostawiając mieszaninę reakcyjną przez kilka godzin.

Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się do 10 ml wody i chłodzi w lodzie aż do wytrącenia osadu. Wydzielony osad odsącza się, przemywa 5 ml 5% węglanu sodu, a następnie wodą do reakcji obojętnej i krystalizuje z etanolu (lub metanolu).

6.2.3. Reakcja z bezwodnikiem kwasu ftalowego



Odczynniki:

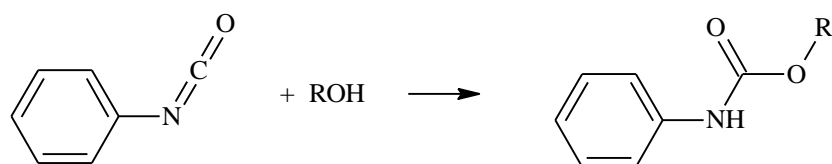
Bezwodnik kwasu ftalowego

Wykonanie pochodnej:

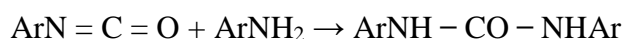
W kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z CaCl₂, umieszcza się 0,5 g bezwodnika kwasu ftalowego i 0,4 g (0,5 ml) badanego alkoholu. Następnie całość ogrzewa się przez 3-30 minut na płaszczu grzewczym w temperaturze 100°C. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielony osad i krystalizuje z etanolu (lub metanolu).

6.2.4. Reakcja z izocyjanianem fenylu

Metoda otrzymywania uretanów jest szczególnie polecana dla alkoholi nierozpuszczalnych w wodzie.



Reakcję należy bezwzględnie prowadzić w warunkach bezwodnych. Izocyjaniany ulegają bowiem bardzo łatwo hydrolizie, w wyniku której powstają jako produkty uboczne aryłowe pochodne mocznika. Pochodne te utrudniają wyodrębnienie i oczyszczenie uretanów.



Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !

Odczynniki:

Izocyjanian fenylu

Eter naftowy

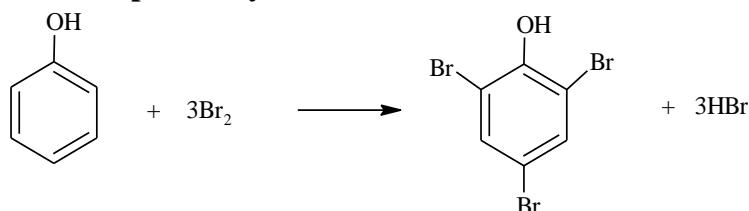
Otrzymanie krystalicznej pochodnej:

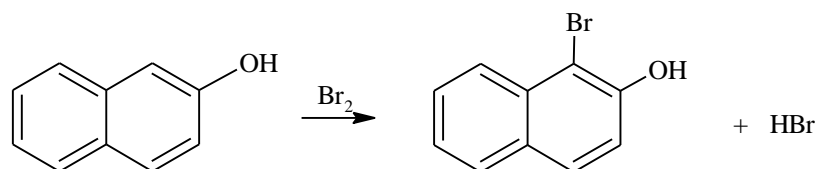
W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml (lub 100 ml) połączonej z chłodnicą zwrotną, zaopatrzoną w rurkę z CaCl_2 umieszcza się 1 g badanego alkoholu i 0,5 g izocyjanianu fenylu. Całości ogrzewa się przez 5-10 min na łaźni wodnej umieszczonej w koszu grzejnym. Następnie zawartość kolby chłodzi się w zlewce z lodem do wytrącenia osadu, który sący się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany uretan krystalizuje się z eteru naftowego (5-10 ml).

6.3. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych fenoli

Fenole, podobnie jak alkohole, mogą być przeprowadzone w następujące pochodne: fenylouretany, octany, benzoesany, 3,5-dinitrobenzoesany w sposób podany poprzednio (patrz krystaliczne pochodne alkoholi).

6.3.1. Otrzymywanie bromopochodnych





Odczynniki:

Bromek potasu

brom

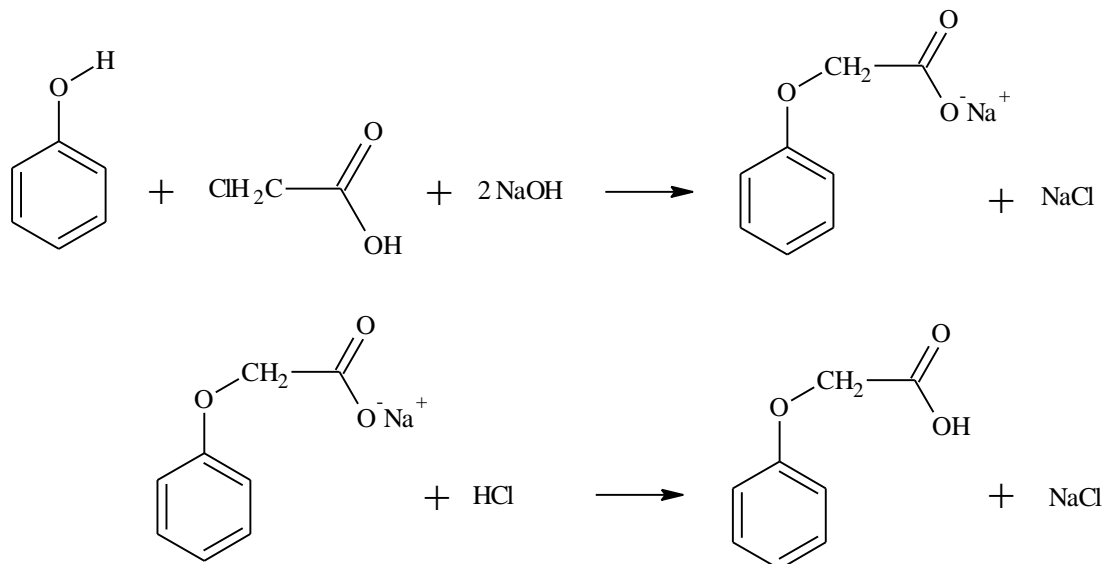
Przygotowanie odczynnika z bromem:

W 33 ml wody rozpuścić 5 g bromku potasu i dodać 3,3 g bromu, a następnie wszystko wytrząsnąć.

Wykonanie pochodnej:

Do roztworu 0,35 g fenolu rozpuszczonego w wodzie (względnie w acetonie, etanolu lub dioksanie) wprowadza się odczynnik z bromem. Następnie wlewa się około 17 ml wody i należy mocno wytrząsnąć. Wydzielony osad po odsączeniu przemywa się roztworem wodorowęglanu sodu (lub wodorosiarczynu sodu), następnie wodą i krystalizuje z etanolu.

6.3.2. Otrzymywanie kwasów aryloksyoctowych



Odczynniki:

Wodorotlenek sodu 10 N

Kwas chlorooctowy (kwas 2-chlorooctowy)

Kwas solny

Eter etylowy

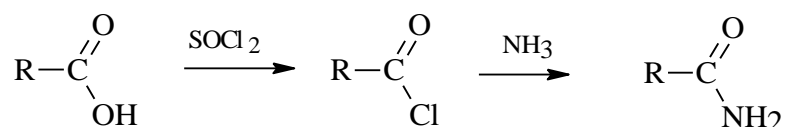
Wodorowęglan sodu 5%

Wykonanie pochodnej:

W kolbie okrągłodennej rozpuszcza się 1 g badanej substancji w 4 ml 10 N roztworu wodorotlenku sodu i dodaje wcześniej przygotowany roztwór - 1,25 g kwasu chlorooctowego rozpuszczonego w 2 ml wody. Całość zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i grzeje na łaźni wodnej przez 1 godzinę. Następnie roztwór chłodzi się, dodaje się do niego 10 ml wody i zakwasza kwasem solnym (odczyn należy sprawdzić papierkiem uniwersalnym!). Mieszaninę ekstrahuje się 3 razy po 20 ml eterem. Wyciągi eterowe łączy się i wytrząsa się z 10 ml wody, a następnie z 25 ml 5% roztworu węglanu sodowego. Alkaliczny wodny roztwór zakwasza się ostrożnie rozcieńczonym kwasem solnym, a wydzielony kwas aryloksyoctowy odsącza i krystalizuje z wody.

6.4. Otrzymanie krystalicznych pochodnych kwasów karboksylowych

6.4.1. Otrzymywanie amidów



Uwaga: Reakcję należy wykonać pod dygestorium!

Odczynniki:

Chlorek tionylu

Amoniak stężony

Wykonanie pochodnej:

Chlorek kwasowy:

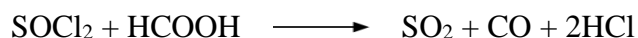
W kolbce okrągłodennej ze szlifem o pojemności 50 ml umieszcza się 1 g badanego kwasu i ostrożnie dodaje 5 ml chlorku tionylu. Następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną (zabezpieczoną przed dostępem wilgoci) na łaźni wodnej przez 20-30 minut. Po tym czasie, oddestylowuje się nadmiar chlorku tionylu.

Amid:

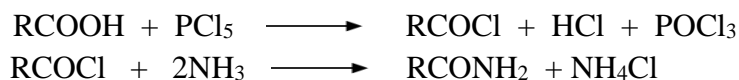
Chlorek kwasowy po ochłodzeniu ostrożnie wlewa się do około 15 ml, uprzednio ochłodzonego w lodzie, stężonego amoniaku. Wydzielony osad amidu odsącza się, przemywa wodą i suszy. Amid oczyszcza się poprzez krystalizację z wody lub uwodnionego etanolu (lub metanolu).

Uwaga:

- 1) Jeżeli temperatura chlorku kwasowego jest zbliżona do temperatury wrzenia SOCl_2 , wówczas można go rozłożyć przez dodanie kwasu mrówkowego:



- 2) W przypadku, gdy kwasy nie reagują z chlorkiem tionylu, chlorek badanego kwasu można również otrzymać stosując do reakcji pentachlorek fosforu (chlorek fosforu(V)).



Odczynniki:

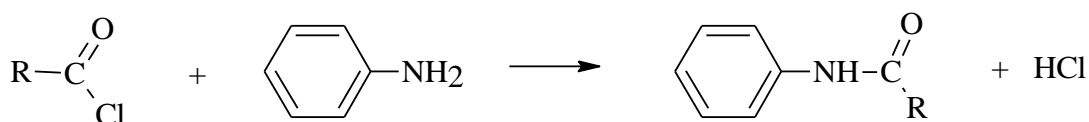
Pentachlorek fosforu

Amoniak stężony

Wykonanie pochodnej:

W kolbie okrągłodennej umieszcza się 1 g badanego kwasu i 1 g PCl_5 . Całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez kilka minut. Po oziębieniu dodaje się kroplami 5 ml stężonego amoniaku. Wytrącający się osad należy rozdrobnić za pomocą bagietki, dodać do niego wody i odsączyć. Otrzymany amid przemyć wodą od resztek chlorowodoru i tlenochlorku fosforu, osuszyć i oczyścić przez krystalizację z wody lub uwodnionego etanolu (lub metanolu).

6.4.2. Anilidy (z aniliny lub p-toluidydy)



Uwaga: Reakcję należy wykonać pod dygestorium!

Odczynniki:

Chlorek badanego kwasu (otrzymany wg wcześniejszego przepisu)

Anilina (lub p-toluidyna)

Toluen

Kwas solny 5%

Wodorowęglan sodu 5%

Siarczan sodu bezwodny

Wykonanie pochodnej:

Do ochłodzonego chlorku kwasowego otrzymanego z 1 g badanego kwasu wg przepisu jak wyżej w **6.4.1.**, dodaje się 1-2 g odpowiedniej aminy: aniliny lub *p*-toluidyny (4-metyloaniliny) w 30 ml toluenu i ogrzewa na łaźni wodnej przez kilka minut. Ochłodzony roztwór przenosi się do rozdzielacza i przemywa kolejno 2 ml wody, 5 ml 5% HCl, 5 ml 5% NaHCO₃ i w końcu wodą do odczynu obojętnego. Po oddzieleniu warstwy toluenowej i osuszeniu nad bezwodnym siarczanem sodu, odparowuje się rozpuszczalnik, a wydzielony anilid krystalizuje z wody lub alkoholu.

Uwaga:

W przypadku małej rozpuszczalności odpowiedniego anilidu w toluenie wytrąca się on z roztworem od razu w toku reakcji. Wówczas osad odsącza się, przemywa 5% HCl i wodą do odczynu obojętnego, a następnie oczyszcza przez krystalizację.

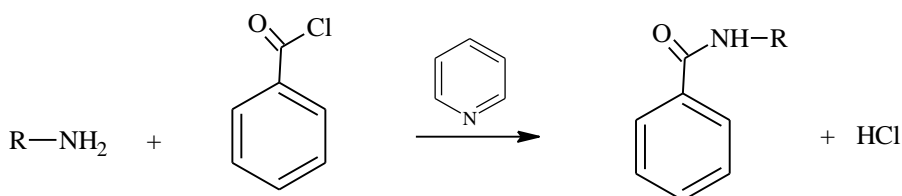
6.5. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych amin

W celu identyfikacji amin I- i II-rzędowych najczęściej przeprowadza się je w acetylo- i benzoilopochodne, bądź w benzeno- lub *p*-toluenosulfonamidy.

Z amin I-, II- i III-rzędowych można otrzymać pochodne w postaci soli kwasu pikrynowego.

Otrzymywanie pochodnych benzoilowych metodą Schotten-Baumanna, jak również otrzymywanie pochodnych sulfonamidowych, opisano przy wykrywaniu grupy aminowej.

6.5.1. Benzoilowanie wobec pirydyny



Uwaga! Reakcję należy wykonać pod dygestorium!

Odczynniki:

Pirydyna sucha (nad KOH)

Chlorek benzoilu

Kwas solny 5%

Wykonanie pochodnej:

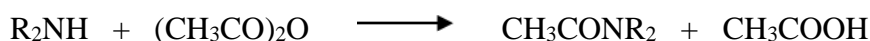
W kolbie okrągłodennej rozpuszcza się 0,5 g aminy w 5 ml suchej pirydyny (pirydyna nad KOH), a następnie dodaje kroplami 0,5 ml chlorku benzoilu. Kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej w temp. 60-70 °C przez 30-40 minut. Po ochłodzeniu wlewa

się do około 50 ml wody, wydzielony osad odsącza, przemywa 5% HCl do zaniku zapachu pirydyny, a następnie H₂O. Otrzymaną pochodną krystalizuje się z heksanu lub octanu etylu.

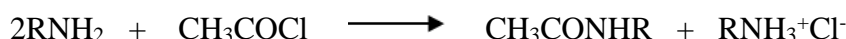
6.5.2. Pochodne acetylowe

Aminy I i II-rzędowe ulegają acetylowaniu w reakcji z:

a) bezwodnikiem octowym:



b) chlorkiem acetylu:



Mniej korzystne jest stosowanie chlorku acetylu, ponieważ równocześnie powstaje równoważna ilość chlorowodoru aminy:

Odczynniki:

Bezwodnik octowy

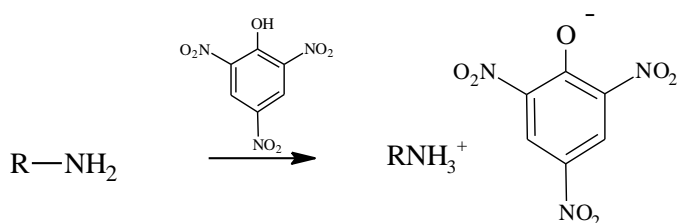
Węglan sodu

Wykonanie pochodnej:

W 50 ml kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną ogrzewa się 1 g aminy i 4-5 ml bezwodnika octowego w ciągu 15–20 min. Po oziębieniu mieszaninę wlewa się do około 25 ml wody i chłodzi, następnie zobojętnia węglanem sodu. Wydzielony osad po odsączeniu oczyszcza się za pomocą krystalizacji z wody lub etanolu.

6.5.3. Sole kwasu pikrynowego

Aminy I-, II- i III-rzędowe tworzą z kwasem pikrynowym (2,4,6-trinitrofenolem) krystaliczne sole, które mają charakterystyczne temperatury topnienia.



Odczynniki:

Etanol

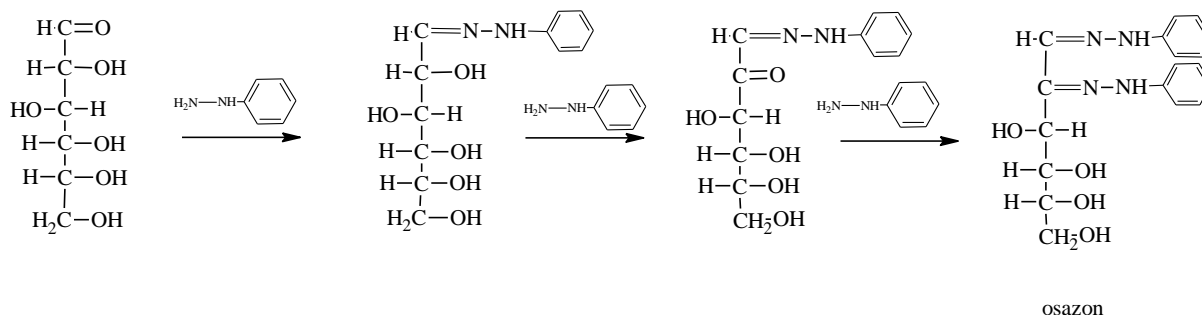
Kwas pikrynowy (r-r nasycony w etanolu)

Wykonanie pochodnej:

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną rozpuszcza się 0,5 g aminy w 5 ml etanolu i dodaje 5 ml nasyconego alkoholowego roztworu kwasu pikrynowego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej przez 5 min. i pozostawia do ochłodzenia. Wytrąconą sól odsącza się i krystalizuje z wody lub etanolu.

6.6. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych cukrów

6.6.1. Tworzenie osazonów



Powstałe osazony oraz czas tworzenia ich związków umożliwiają identyfikację badanego cukru.

Odczynniki:

Chlorowodorek fenylhydrazyny

Octan sodu

Wykonanie próby:

W probówce umieszcza się 0,2 g badanej substancji, 0,4 g chlorowodoru fenylhydrazyny, 0,6 g krystalicznego octanu sodu i 4 ml wody destylowanej. Po zmieszaniu, probówkę należy zamknąć korkiem z małym otworem i ogrzewać w zlewce z wrzącą wodą.

Wynik:

Probówkę należy co pewien czas wstrząsnąć i obserwować, po ilu minutach od chwili zanurzenia we wrzącej wodzie pojawi się żółty osad osazonu.

Tabela 6.6.1. Charakterystyka cukrów.

Nazwa związku	temp. rozkładu(°C)	osazon	
		t.t. (°C)	czas tworzenia się (minuty)
D-ryboza	95	166	10
maltoza (uwodniona)	100	206	
D-fruktoza	104	205	2
D-mannoza	130-131	205	0,5
D-ksyloza	145	163	7

D-glukoza (bezwodna)	146	203	4-5
L-arabinoza	160	166	10
maltoza (bezwodna)	160	206	grzać 30 minut, osad wypada po ochłodzeniu
D-galaktoza	165	201	15-19
sacharoza	187	205	35-43
laktoza	201	200	osad wypada po ochłodzeniu

7. ANALIZA SPEKTRALNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Metoda analityczna, zajmująca się generowaniem i analizą widm powstających w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią, będącą zbiorowiskiem atomów i cząstek to spektroskopia. Opiera się ona na zjawisku selektywnej absorpcji promieniowania przez badaną próbkę. Metody spektroskopowe ze względu na rodzaj użytego promieniowania dzieli się na spektroskopię **UV, VIS, IR i NMR** (Tabela 7.1 Rys. 7.1).

Tabela 7.1. Rodzaje spektrometrii i parametry użytego w nich promieniowania elektromagnetycznego

Rodzaj spektroskopii	Promieniowanie elektromagnetyczne	Skala stosowana na widmach	Zakres długości fali [m]
NMR	Radiowe, mikrofałe	$\delta = 0 - 12$ ppm (^1H NMR) $\delta = 0 - 250$ ppm (^{13}C NMR)	$>5 \cdot 10^{-4}$
IR	Podczerwone	$1/\lambda = 4000 - 600$ cm $^{-1}$	$0.25 - 1.7 \cdot 10^{-5}$
VIS	Widzialne	$\lambda = 400 - 800$ nm	$4 - 8 \cdot 10^{-7}$
UV	Nadfioletowe	$\lambda = 200 - 400$ nm	$2 - 4 \cdot 10^{-7}$

Energia cząsteczki może przybierać tylko pewne określone wartości, energia cząsteczki jest kwantowana. Cząsteczka może zaabsorbować kwant promieniowania elektromagnetycznego tylko wtedy, gdy jego energia jest równa różnicy pomiędzy dozwolonymi dla danej cząsteczki poziomami energetycznymi. Pochłonięte promieniowanie elektromagnetyczne powoduje przejście cząsteczki ze stanu podstawowego (E_0) do stanu wzbudzonego (E_1) (Rys. 7.1).

Zależność Planca:

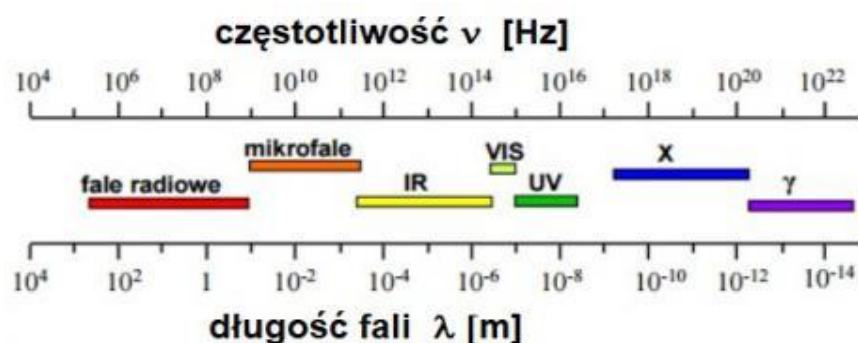
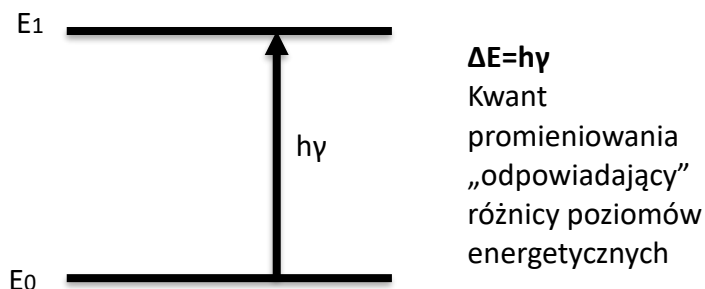
$$E = h \cdot \nu \quad (\text{lub } E = h \cdot c / \lambda)$$

c - prędkość światła

h - stała Planca

λ - długość fali

ν - częstotliwość



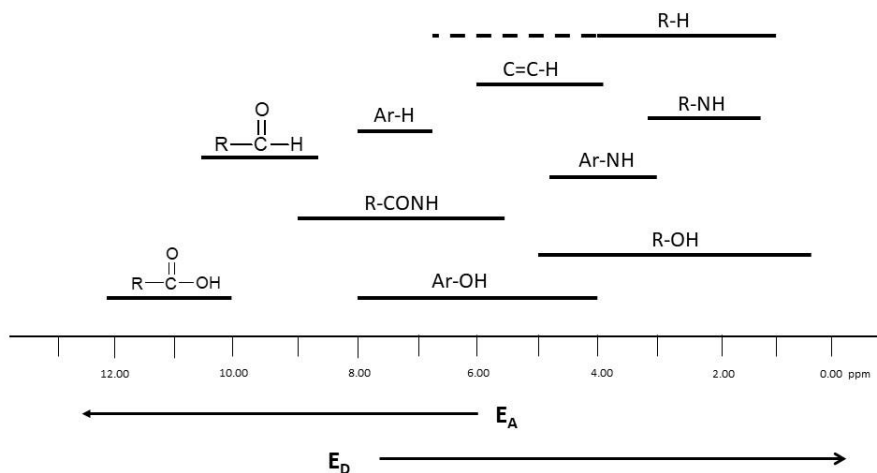
Rys. 7.1. Zakresy promieniowania elektromagnetycznego.

Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego **NMR** (z ang. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) umożliwia określenie struktury badanego związku poprzez identyfikację położenia atomów. Absorpcja rejestrowana zależy od właściwości jąder atomowych wchodzących w skład cząsteczki. Spektroskopia NMR jest metodą użyteczną w określaniu nie tylko tożsamości, ale także czystości i struktury związków organicznych oraz w badaniu ich konformacji, dynamiki czy oddziaływań w roztworze. W spektroskopii NMR można obserwować jądra atomów posiadające niezerową wartość spinu. Spin równy zero posiadają jądra parzysto-parzyste (czyli parzysta liczba protonów i parzysta liczba neutronów np. ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O). Spin równy $\frac{1}{2}$ posiadają jądra parzysto – nieparzyste np. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P .

^1H NMR – magnetyczny rezonans protonowy

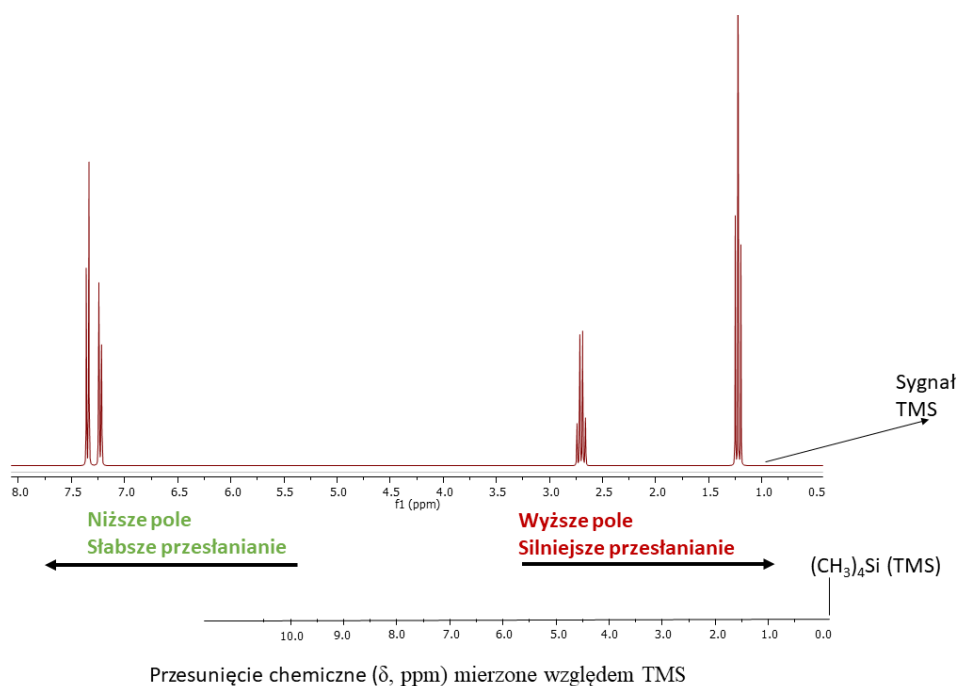
^{13}C NMR – magnetyczny rezonans węglowy

Wartość przesunięć chemicznych sygnałów w widmie ^1H NMR zależą od otoczenia chemicznego odpowiadających tym sygnałom protonów (Rys. 7.2):



Rys. 7.2. Przesunięcia chemiczne atomów wodoru występujących w cząsteczkach związków organicznych.

Podstawniki **elektronoakceptorowe** (E_A) - dezaktywujące (np. $-\text{NO}_2$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, fluorowce) znajdujące się w sąsiedztwie rozpatrywanego atomu (E_A) powodują przesunięcie sygnału w kierunku większych wartości skali przesunięć (słabsze przesłanianie), natomiast podstawniki **elektronodonorowe** (E_D) - aktywujące (np. $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{R}$, $-\text{Ar}$) wywołują efekt przeciwny (silniejsze przesłanianie) i powodują przesunięcie sygnału w kierunku mniejszych wartości skali przesunięć (Rys. 7.3)



Rys.7.3. Wpływ podstawników na przesunięcie chemiczne.

Niniejszy materiał nie zastąpi podręcznika, nie zawiera opisu podstaw zjawiska NMR, ma jedynie służyć jako pomoc w praktycznej interpretacji widm.

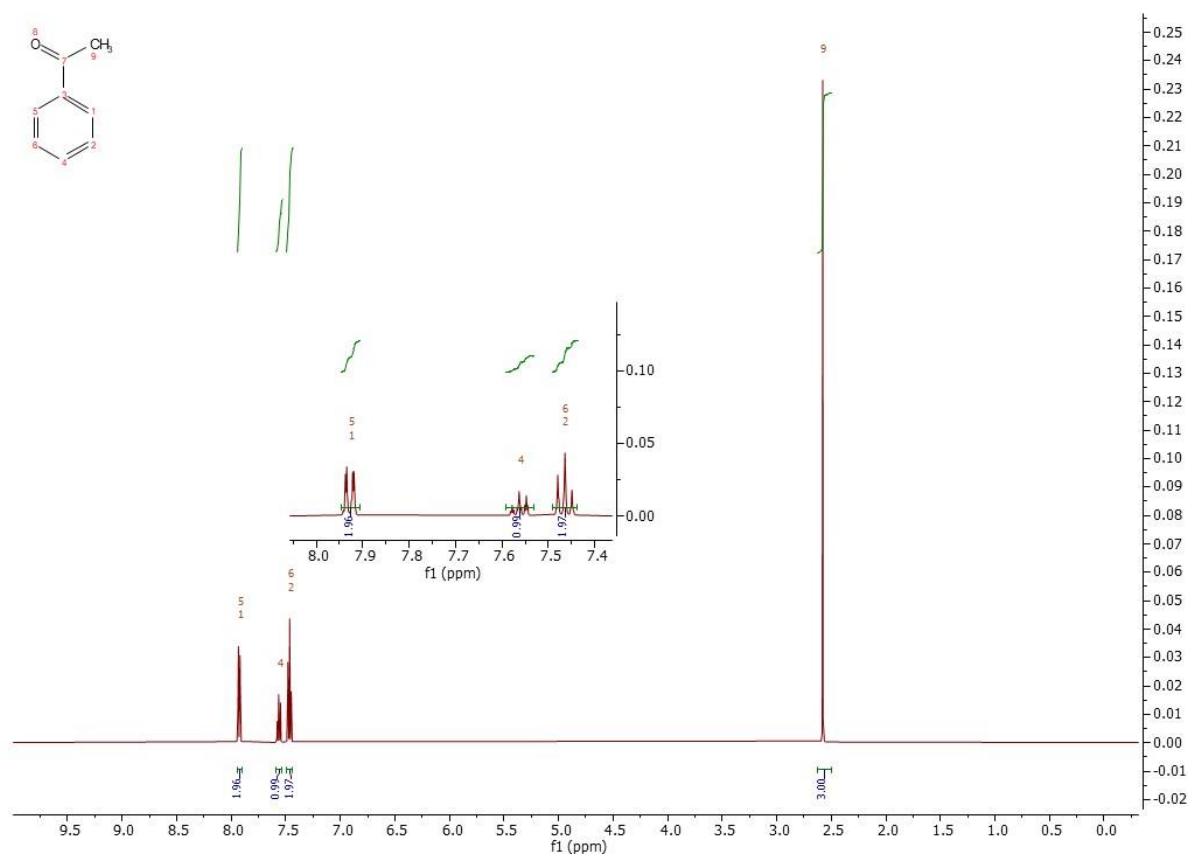
7.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego $^1\text{H-NMR}$

7.1.1. Analiza $^1\text{H-NMR}$ aldehydów i ketonów

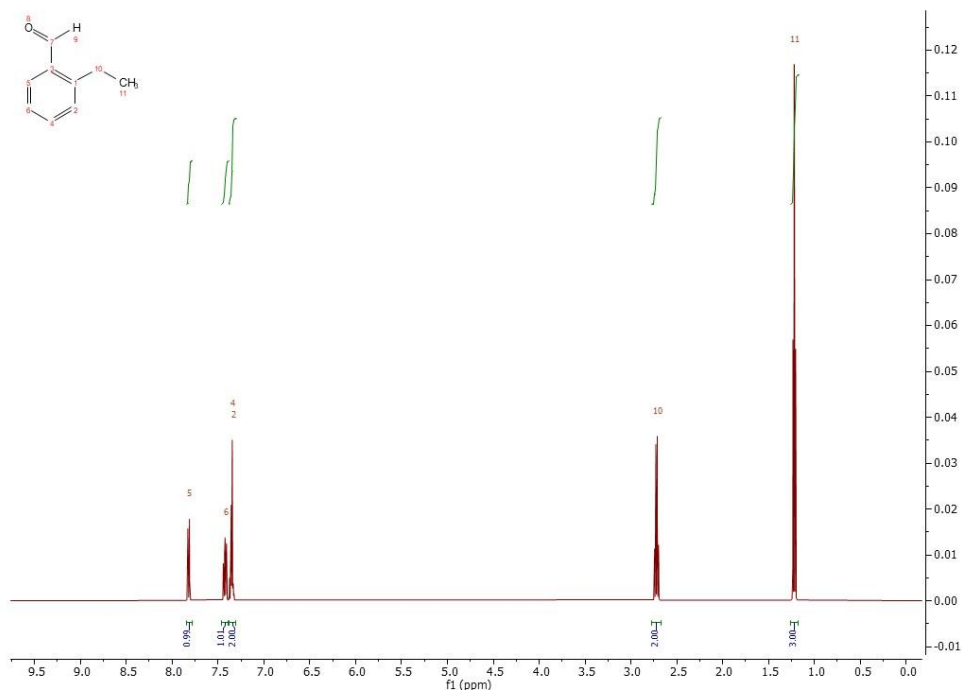
Obecność grupy karbonylowej w cząsteczce powoduje przesunięcie sygnałów protonów przy atomach węgla α (R-CH-C(R)=O) w kierunku wyższych wartości (a niższego natężenia pola magnetycznego). Proton grupy aldehydowej $-\text{CHO}$ występuje w zakresie 9-10 ppm (Tabela 7.2).

Tabela 7.2. Charakterystyczne wartości położenia sygnałów.

Przesunięcie chemiczne (ppm)	Proton
9,0-10,0	CHO
2,1-2,4	R-CH-C(R)=O



Rys. 7.4. Widmo $^1\text{H-NMR}$ acetofenonu (1-fenyloetanon).

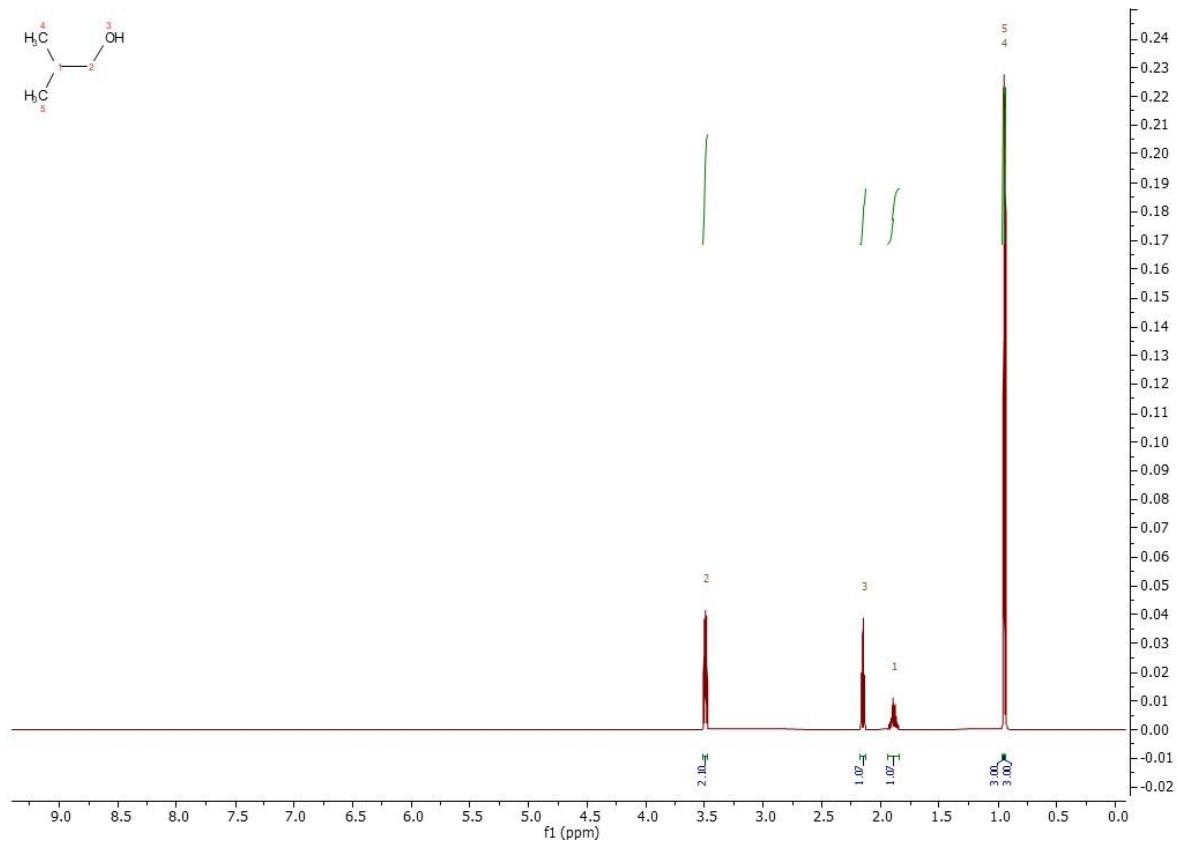


Rys. 7.5. Widmo $^1\text{H-NMR}$ aldehydu 2-etylobenzoesowego (2-etylobenzaldehyd).

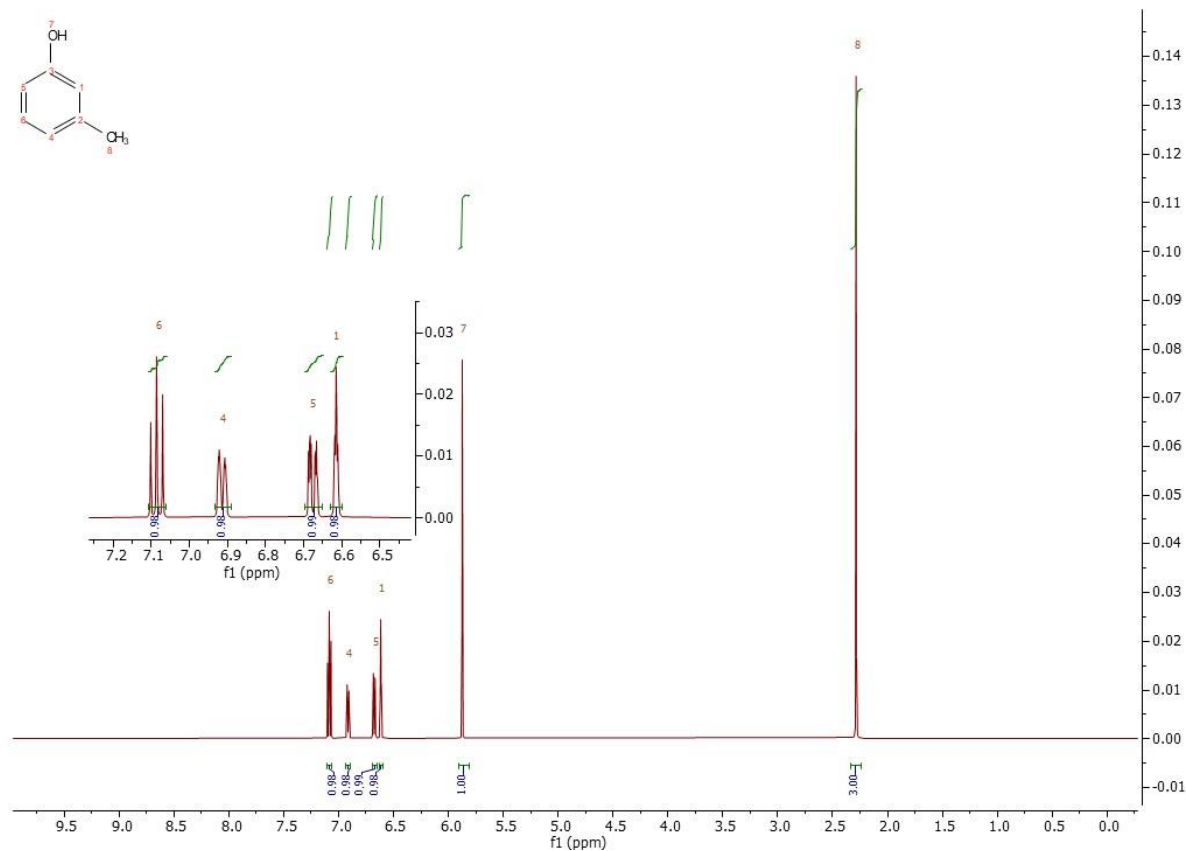
7.1.2 Analiza $^1\text{H-NMR}$ alkoholi i fenoli

Wodór grupy hydroksylowej w alkoholach charakteryzuje się zmiennym położeniem sygnału, które spowodowane jest obecnością wiązania wodorowego. W zależności od stężenia, temperatury i polarności rozpuszczalnika sygnał wodoru grupy $-\text{OH}$ może zmieniać się w zakresie 0,5-5 ppm. Zazwyczaj sygnał występuje w postaci singletu (nie obserwuje się sprzężenia pomiędzy wodorami α (CH-OH) i wodorami grupy hydroksylowej).

Na absorpcję protonu grupy hydroksylowej fenolu, podobnie jak alkoholu, ma wpływ obecność wiązań wodorowych. Położenie sygnału protonów fenolowych jest zatem uzależnione od charakteru rozpuszczalnika, stężenia i temperatury. Sygnał protonów fenolowych jest zwykle ostrym singletem, przesuniętym w lewo w stosunku do protonów alkoholowych i pojawia się w zakresie 4-7 ppm. Jeżeli w fenolu występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe to sygnał protonu hydroksylowego obserwujemy przy niższym natężeniu pola w zakresie 6-12 ppm.



Rys. 7.6. Widmo ¹H-NMR 2-metylopropan-1-olu (izobutanolu).



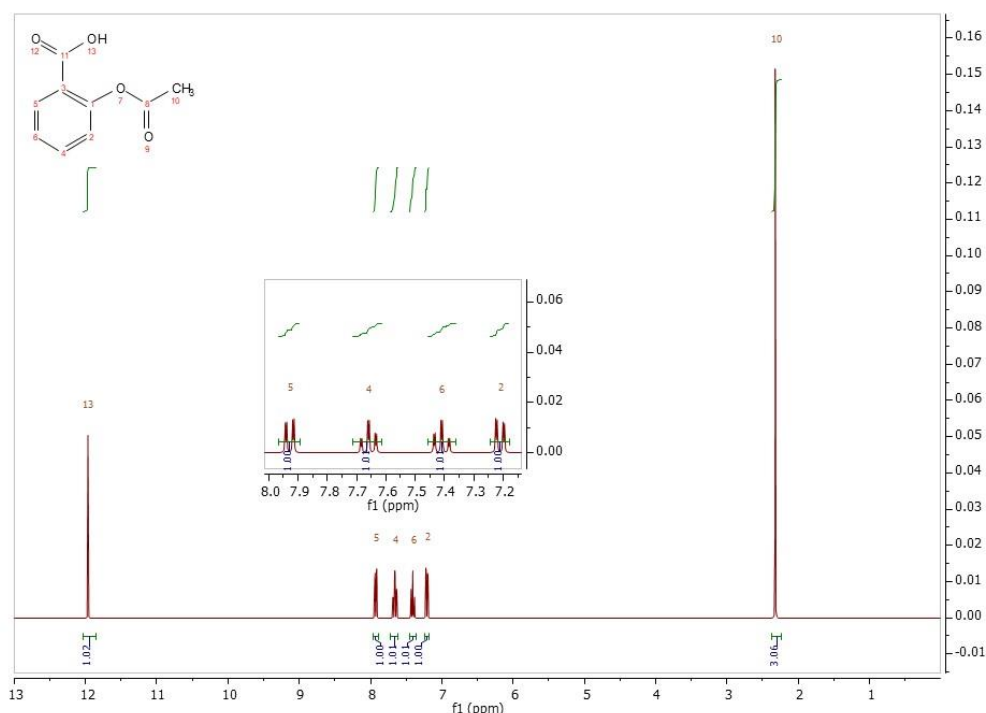
Rys. 7.7. Widmo ¹H-NMR 3-metylofenolu (*m*-krezolu).

7.1.3. Analiza $^1\text{H-NMR}$ kwasów karboksylowych

Charakterystyczną cechą widma $^1\text{H-NMR}$ kwasu karboksylowego jest sygnał piku protonu grupy COOH w obszarze 10-13 ppm. Ponadto charakterystyczną pozycję mają sygnały protonów węgla w otoczeniu grupy karboksylowej (Tabela 7.3).

Tabela 7.3. Charakterystyczne wartości położenia sygnałów.

<i>Przesunięcie chemiczne (ppm)</i>	<i>Proton</i>
10,0-13,0	R-COOH
2,1-2,5	R-CH-COOH



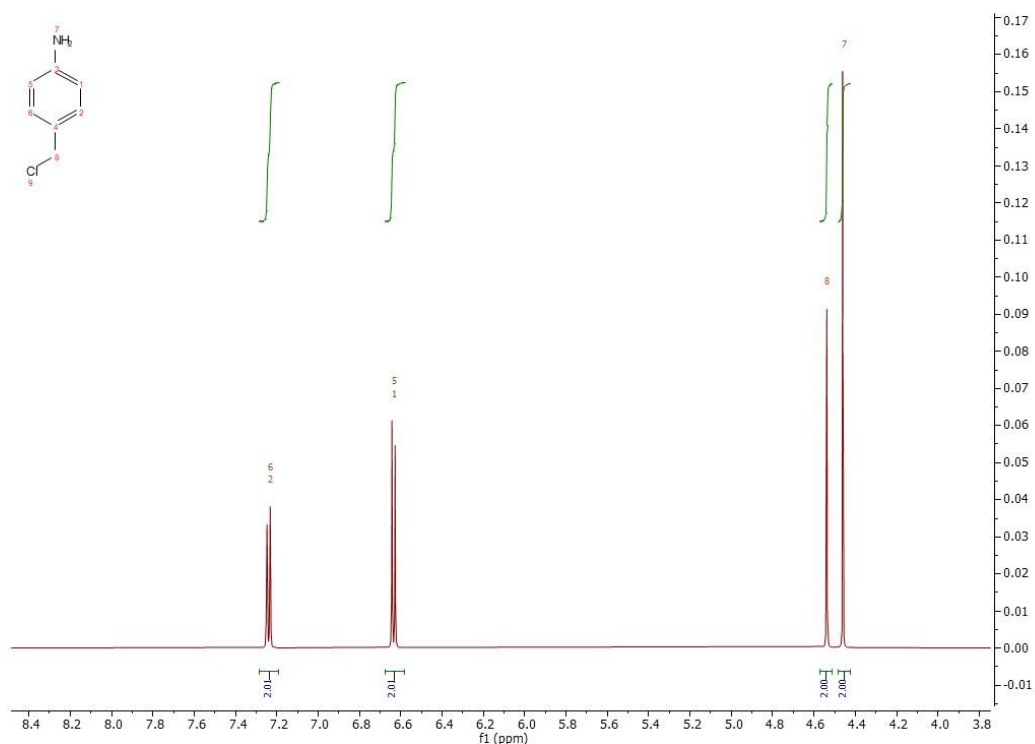
Rys. 7.8. Widmo $^1\text{H-NMR}$ kwasu acetylosalicylowego (kwas 2-acetoksybenzoesowy).

7.1.4. Analiza $^1\text{H-NMR}$ amin

Położenie sygnału wodoru grupy aminowej jest mało charakterystyczne i bardzo zmienne. Ponieważ aminy łatwo tworzą wiązania wodorowe, przesunięcie chemiczne zależy od szeregu czynników t.j.: stężenie, charakter rozpuszczalnika i temperatura. Sygnały wodorów węgla α w stosunku do grupy aminowej są przesunięte w kierunku niższego natężenia pola (efekt elektroujemności azotu) (Tabela 7.4, Rys. 7.9).

Tabela 7.4. Charakterystyczne wartości położenia sygnałów.

<i>Przesunięcie chemiczne (ppm)</i>	<i>Protony</i>
0,5-4,0	NH, NH ₂ aminy alifatyczne
3,0-5,0	NH, NH ₂ aminy aromatyczne
2,2-2,9	CH-N



Rys. 7.9. Widmo $^1\text{H-NMR}$ 4-(chlorometylo)aniliny.

7.1.5. Analiza $^1\text{H-NMR}$ cukrów

Widma $^1\text{H-NMR}$ węglowodanów są skomplikowane. Analiza widm cukrów i ich pochodnych opiera się na analizie charakterystycznych pików występujących przy określonych wartościach przesunięcia. Wartości te zostały omówione przy innych grupach związków, np. protony grup hydroksylowych, protony alifatyczne itp.

7.1.6. Analiza $^1\text{H-NMR}$ zanieczyszczeń i rozpuszczalników

Często na widmach $^1\text{H-NMR}$ oprócz sygnałów interpretowanego w identyfikacji, czy też zsyntezowanego związku, występują piki pochodzące od substratów, produktów ubocznych lub rozpuszczalnika. Często pojawia się również sygnał reszkowy rozpuszczalnika pochodzący od niezdeuterowanej resztki (rozpuszczalniki nie są w 100% zdeuterowane), np. CHCl_3 w CDCl_3 czy HDO i H_2O w D_2O .

Tabela 7.5. Sygnały typowych zanieczyszczeń i rozpuszczalników.

Sygnał reszkowy rozpuszczalnika w CDCl_3	Przesunięcie chemiczne w ppm i multipletowość
CHCl_3	7,26 singlet
Woda	1,56 szeroki singlet
Eter dietylowy	3,72 (kwartet) i 1,24 (tryplet)
Aceton	2,17 singlet
Dichlorometan	5,30 singlet
Metanol	3,49 (singlet CH_3), 1,09 (singlet OH)

7.1.7. Uwagi dotyczące sprawozdania z widma $^1\text{H-NMR}$

1. Narysować wzór badanego związku i ponumerować (zgodnie z regułami chemii organicznej)

2. Należy uwzględnić w interpretacji widma następujące parametry:

a) **ilość sygnałów** (wskazuje na liczbę protonów lub grup protonów równocennych - przypadkowe nakładanie sygnałów, które jest dość częste w widmach $^1\text{H-NMR}$ może zmniejszyć ich liczbę)

b) **intensywność sygnałów** (pole powierzchni pod tym sygnałem - **całka**). Wartość całki danego sygnału jest proporcjonalna do liczby rezonujących protonów. Wartość liczbowa całki, jako taka, nie ma większego znaczenia – ważny jest wzajemny stosunek wartości całek do siebie. Stosunek intensywności sygnałów danego związku odzwierciedla stosunek liczby protonów w poszczególnych grupach, które wywołały odpowiednie sygnały.

c) **przesunięcie chemiczne δ** (podajemy przesunięcie chemiczne sygnałów (środka multipletu) i porównujemy z zakresem tablicowym dla tego typu grup; podajemy w ppm (parts per milion). Położenie sygnału - otoczenie chemiczne danego protonu, np. proton w grupie **COOH**. Substancja wzorcowa do wyznaczania skali przesunięć chemicznych – tetrametylosilan (TMS) – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).

d) **multipletowość sygnału** (krotność linii w sygnale) i **stałe sprzężenia J** - rozszczepienie zależy od liczby i układu sąsiadujących spinów. Jeżeli rozszczepiony obraz sygnału protonu jest zbyt skomplikowany często nazywany jest multipletem. Sygnały o odpowiedniej ilości linii posiadają nazwy odpowiednio : 1 -singlet, 2 - dublet, 3 -tryplet, 4 – kwartet, 5 – kwintet, 6 – sekstet itd. W przypadku , gdy dany sygnał protonu ulega rozszczepieniu wskutek sprzężenia z grupą n jednakowych (równocennych) protonów, otrzymujemy multiplet o krotności $M=2n+1$ (gdzie l- spinowa liczba spinowa, w przypadku ^1H równa $\frac{1}{2}$).

n = 1 M = 2 dublet, **d**

n = 2 M = 3 tryplet, **t**

n = 3 M = 4 kwartet, **q**

n = 4 M = 5 kwintet

n = 5 M = 6 sekstet

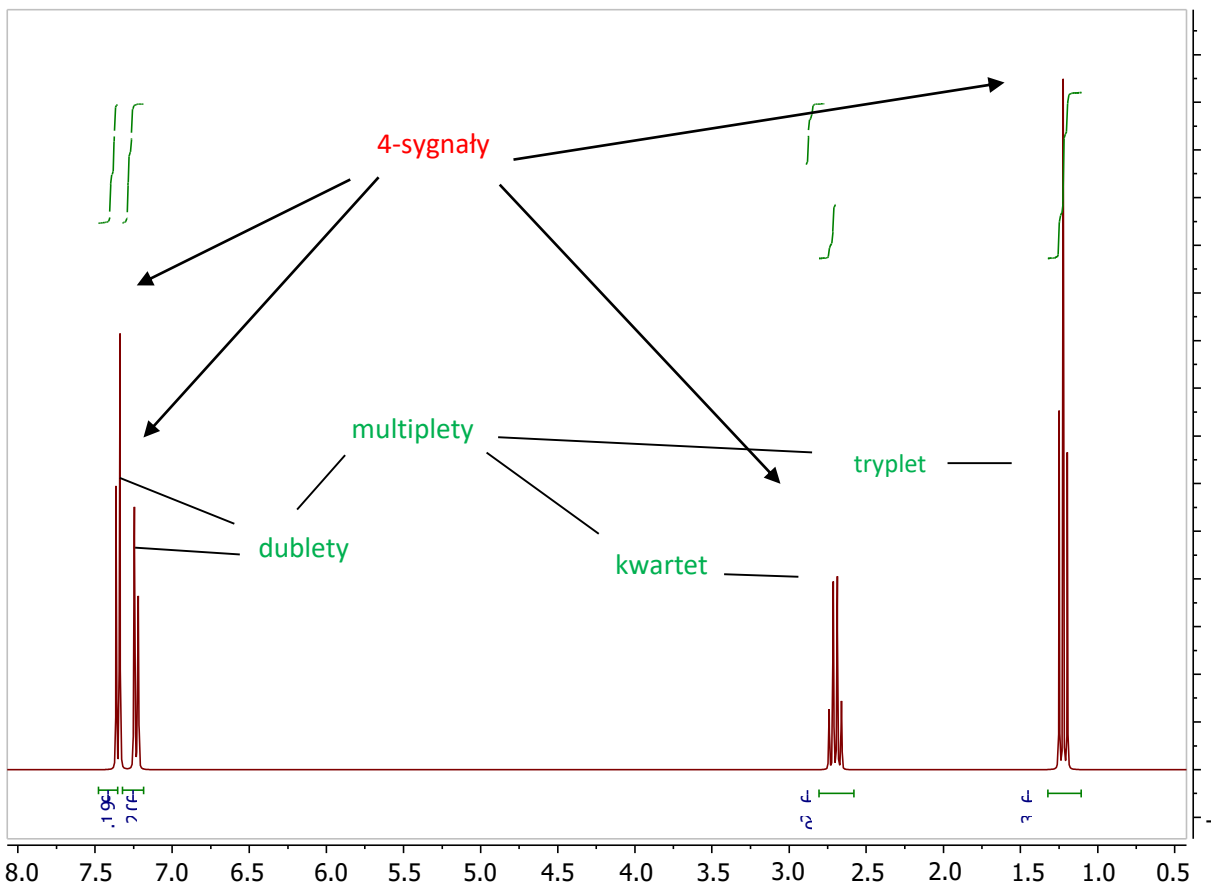
n = 6 M = 7 septet itd.

Względne intensywności kolejnych linii rezonansowych w multipletach mają się do siebie jak kolejne liczby w odpowiednim wierszu trójkąta Pascala:

			1						
			1		1				
		1		2		1			
	1		3		3		1		
	1	4		6		4		1	
1		5	10		10		5		1

- sprzęgające się jadra muszą być nierównocenne - tylko wtedy występuje sprzężenie spinowo-spinowe (rozczerpienie sygnału danego jądra wskutek obecności innych jąder),
- reguła n+1 (sygnał ulega rozczepieniu zawsze na n+1 linii, gdzie n określa ilość atomów wodoru odległych o 3 wiązania od atomu, którego sygnał się rozpatruje.z

Brak sprzężenia spinowo-spinowego poprzez heteroatom. Sygnał protonów grup karboksylowych, hydroksylowych, aminowych i amidowych będzie zawsze singletem.



Rys. 7.10 Multipletowość sygnałów.

7.1. Spektroskopia w podczerwieni IR

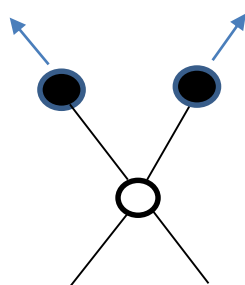
Spektroskopia absorpcyjna IR (z ang. infrared) jest to metoda badania struktury i właściwości substancji na podstawie analizy widma pochłoniętego przez nią promieniowania. Widma IR są wykresami zależności transmitancji (przepuszczalności) lub absorbancji promieniowania od liczby falowej (częstość wyrażona w cm^{-1}) w zakresie $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Promieniowanie w zakresie IR jest zbyt słabe, by zmieniać poziomy energetyczny elektronów, jednak wystarczające, aby wywołać zaburzenia w energii oscylacyjnej cząsteczki. Atomy w cząsteczce drgają wzdłuż wiązań wokół położenia równowagi, podczas gdy cała cząsteczka wykonuje ruch obrotowy wokół własnej osi. Ruchom tym odpowiada pewien poziom energetyczny. Napromieniowanie energetyczne może zwiększyć amplitudę drgań, a więc może wzbudzić (przenieść) cząsteczkę na wyższy poziom energetyczny. Spektroskopia w podczerwieni wykazuje obecność tylko tych grup funkcyjnych, które podczas oscylacji zmieniają moment dipolowy cząsteczki (który ma miejsce wówczas, gdy w wyniku ruchu atomów zachodzi w cząsteczce zmiana położenia środka ciężkości ładunków dodatnich i ujemnych). Im większa zmiana momentu dipolowego cząsteczki podczas oscylacji tym bardziej intensywne jest odpowiadające mu pasmo absorpcji. Ponadto natężenie pasma rośnie wraz ze wzrostem liczby grup funkcyjnych odpowiedzialnych za jego obecność w widmie.

W widmie IR obserwuje się następujące pasma absorpcji:

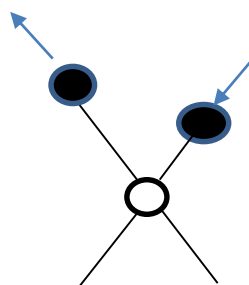
- wynikające z rozciągania wiązań - **drżenia rozciągające**-walencyjne (ν)
- wynikające ze zmiany kątów między wiązaniami - **drżenia deformacyjne** -zginające(δ)

Rodzaje drgań:

- drżenia rozciągające

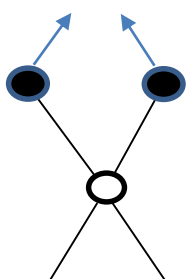


symetryczne

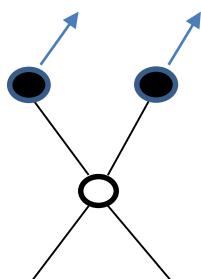


asymetryczne

- drżenia deformacyjne
w płaszczyźnie

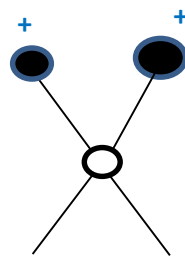


nożycowe

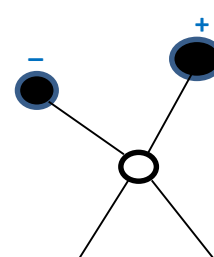


wahadłowe

poza płaszczyznę



wachlarzowe



skręcające

W IR można badać próbki w postaci gazów, cieczy i ciał stałych. W praktyce laboratoryjnej najczęściej próbki przygotowuje się jako film (cienką warstwę cieczy), lub jako pastylkę w KBr, następnie mierzy się widmo różnicowe pomiędzy „ślepa” próbą a próbą ze związkami. Interpretacja widma IR wymaga przypisania określonej długości fali (liczby falowej) każdemu maksimum pochłaniania oraz charakterystyki jego intensywności. Pełna interpretacja widma jest bardzo trudna, wynika to z tego, że w obrębie jednej cząsteczki związku organicznego występuje duża ilość drgań rozciągających i deformacyjnych. Widmo posiada wiele pasm odpowiadających tym drganiom. Poszczególne rodzaje wiązań mają podobną różnicę energii pomiędzy poziomami oscylacyjnymi, absorbują promieniowanie o charakterystycznej częstotliwości, dając pasmo w tym samym zakresie niezależnie od innych szczegółów struktury cząsteczki. Zatem większość wiązań w grupach funkcyjnych (np. C=O, N-H, O-H) daje charakterystyczne pasma absorpcyjne, których położenie w widmie jest porównywalne. Pełne ustalenie struktury związku jest w praktyce niemożliwe i musi być uzupełnione analizą widm MS, NMR, UV. W tabeli 7.6 zebrano przykłady położenia pasm absorpcji w podczerwieni dla różnych typów drgań i wiązań występujących w związkach organicznych. W celu łatwiejszego zapamiętania charakterystycznych sygnałów absorpcyjnych w widmie IR cały zakres można podzielić na 4 obszary, jak pokazano w tabeli 7.7.

Tabela 7.6. Położenie pasm absorpcji w podczerwieni.

Wiązanie	Typ drgania	Zakres absorpcji (cm ⁻¹)
O-H alkohole i fenole (O-H niezasocjowana)	rozciągające	3500 - 3700
O-H alkohole i fenole (O-H tworząca wiązanie wodorowe)	rozciągające	3200 - 3500
O-H kwasy (O-H niezasocjowana)	rozciągające	3500 - 3550
O-H kwasy (O-H tworząca wiązanie wodorowe)	rozciągające	Szerokie pasmo 2500 - 3300
N – H aminy	rozciągające	3200 - 3600
C – H aromatyczne	rozciągające	3030
C – H olefin	rozciągające	3010 - 3100
C – H alifatyczne	rozciągające	2850 - 3000
S – H tiole	rozciągające	2550 - 2600
C≡N nityle	rozciągające	2200 - 2400
C≡C alkiny	rozciągające	2100 - 2270
C = O aldehydy, ketony, kwasy, estry	rozciągające	1650 - 1780
C = C alkeny	rozciągające	1600 - 1680
C = C aromatyczne	rozciągające	1500 - 1610
C = N iminy, oksymy	rozciągające	1500 - 1650
N – H	deformacyjne	1500 - 1650
O - H	deformacyjne	1200 - 1450
C - O	rozciągające	1050 – 1430
C - Cl	rozciągające	600 - 800

Tabela 7.7. Podział charakterystycznych sygnałów absorpcyjnych w widmie IR.

Obszar 1 4000 – 2500 cm ⁻¹	Obszar 2 2500 -2000 cm ⁻¹	Obszar 3 2000 – 1500 cm ⁻¹	Obszar 4 Poniżej 1500 cm ⁻¹
N – H O – H C – H S - H	C≡C C≡N C = C = C	C = O C = N C = C	Zakres daktyloskopowy

- Obszar 4000-2500 cm⁻¹ odpowiada absorpcji wynikającej najczęściej z obecności w cząsteczce grup N-H, O-H, C-H. Pasma w tym zakresie odpowiadają drganiom rozciągającym.
- Obszar 2500-2000 cm⁻¹, sygnały w tym zakresie wskazują na obecność w związku grup zawierających wiązania potrójne np. alkiny C≡C, nityle C≡N.
- Obszar 2000-1500 cm⁻¹, pasma w tym zakresie pochodzą głównie od różnego rodzaju wiązań podwójnych (C=O, C=C, C=N).
- zakres poniżej 1500 cm⁻¹ nazwany „zakresem daktyloskopowym” (fingerprint region), posiada układ pasm charakterystycznych dla danej cząsteczki. Są tutaj pasma drgań rozciągających wiązań pojedynczych np. C-C, C-O, C-N oraz wiele pasm odpowiadających drganiom deformacyjnym. Zakres ten wykorzystywany jest do identyfikacji badanej substancji na podstawie porównania jej widma IR z widmem związku wzorcowego, i tak jak w daktyloskopii identyczność zakresu „odcisku palca” stanowi potwierdzenie identyczności badanego związku z wzorcem.

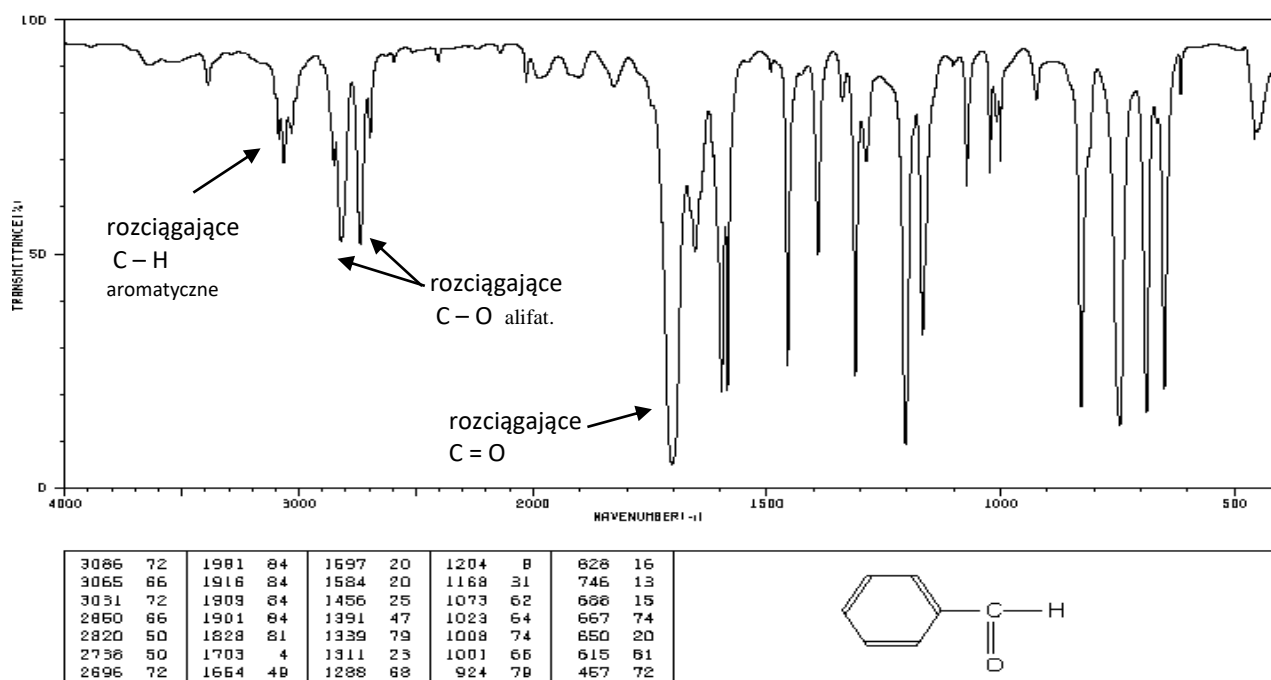
Uwaga! Nie należy interpretować każdego pasma w widmie IR. Skoncentrować się powinno na interpretacji głównych pasm charakterystycznych dla danych grup funkcyjnych i nauczyć się je rozpoznawać.

7.2.1. Analiza IR aldehydów i ketonów

W widmach IR aldehydów i ketonów najbardziej charakterystyczne jest intensywne pasmo drgań rozciągających grupy karbonylowej występujące w obszarze 1750-1650 cm⁻¹. Ze względu na jego dość stałe położenie i duże natężenie jest to jedno z pasm o największym zastosowaniu analitycznym. Dla większości aldehydów alifatycznych częstość drgań rozciągających grupy C=O mieści się w zakresie 1750-1700 cm⁻¹. Ponadto w widmach aldehydów występują ostre pasma o średnim natężeniu w zakresie 2850-2700 cm⁻¹ związane z drganiami rozciągającymi wiązania C-H grupy aldehydowej (Tabela 7.8, Rys. 7.11).

Tabela 7.8. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w IR grupy C=O.

<i>Charakterystyczne pasma absorpcji (cm⁻¹)</i>	<i>Typ związku</i>
1740-1720	Aldehyd alifatyczny
1700-1680	Aldehyd alifatyczny nienasycony
1710-1690	Aldehyd aromatyczny
1725-1705	Keton alifatyczny
1670-1660	Keton aromatyczny
1700-1670	Keton alifatyczny nienasycony



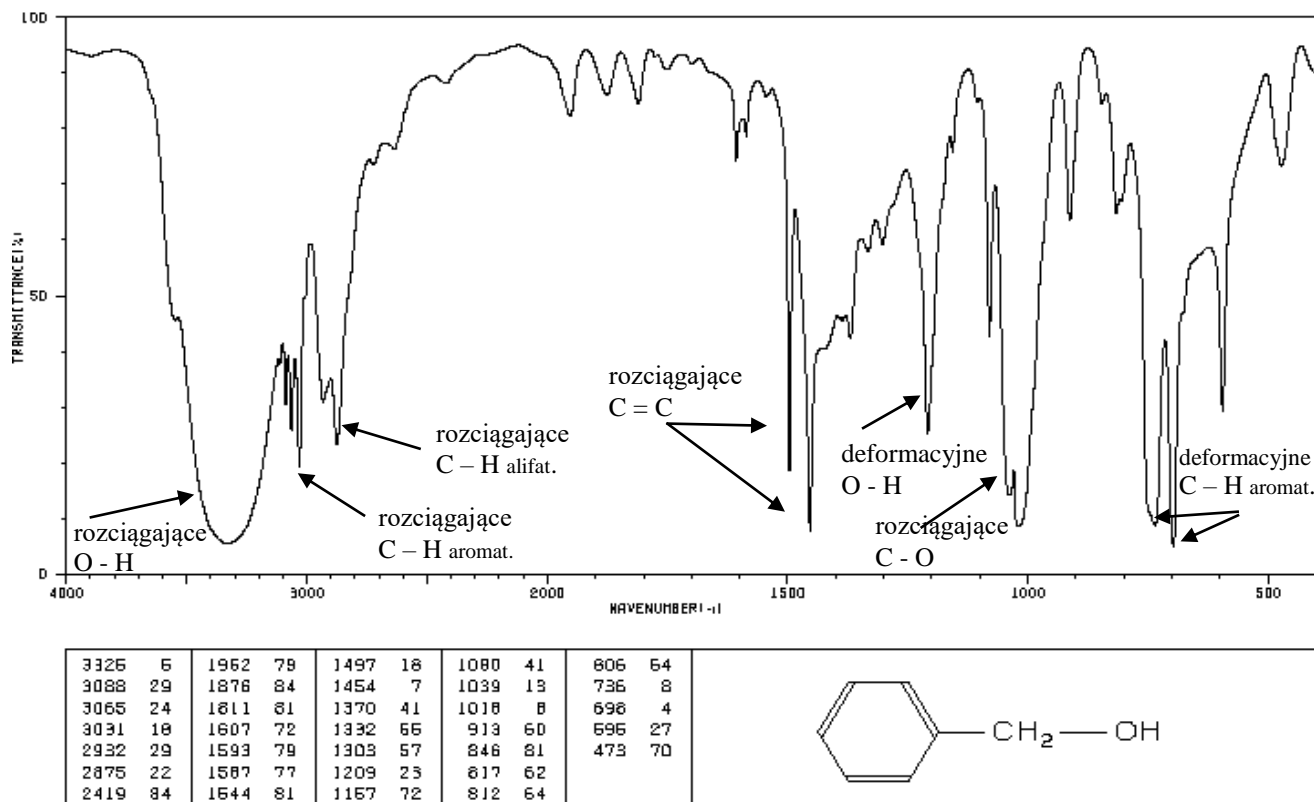
Rys. 7.11. Widmo IR benzaldehydu.

7.2.2. Analiza IR alkoholi i fenoli

Występujące w alkoholach i fenolach wiązanie O-H wykazuje charakterystyczną absorpcję w podczerwieni. Grupa hydroksylowa alkoholi i fenoli niezaangażowana w tworzenie wiązania wodorowego absorbuje silnie w zakresie $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$. Pasma to jest widoczne jedynie w widmie sporządzonym w rozcieńczonych roztworach albo w związkach, w których przeszkody przestrzenne utrudniają tworzenie się wiązań wodorowych. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu wzrasta proces tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i zaczyna się pojawiać silne i szerokie pasmo w obszarze $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. W zakresie $1250\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ występuje silne, szerokie pasmo drgań rozciągających wiązania C-O w alkoholach i fenolach. Położenie dokładne tego pasma zależy od rodzaju alkoholu (Tabela 7.9).

Tabela 7.9. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w IR alkoholi i fenoli.

<i>Charakterystyczne pasma absorpcji (cm^{-1})</i>	<i>Rodzaj drgań i związek</i>
3700-3600	O-H niezasocjowana rozciągające
3500-3200	O-H związana wiązaniem wodorowym, rozciągające
1050	C-O rozciągające alkohol I-rzędowy
1100	C-O rozciągające alkohol II-rzędowy
1150	C-O rozciągające alkohol III-rzędowy
1230	C-O rozciągające fenol



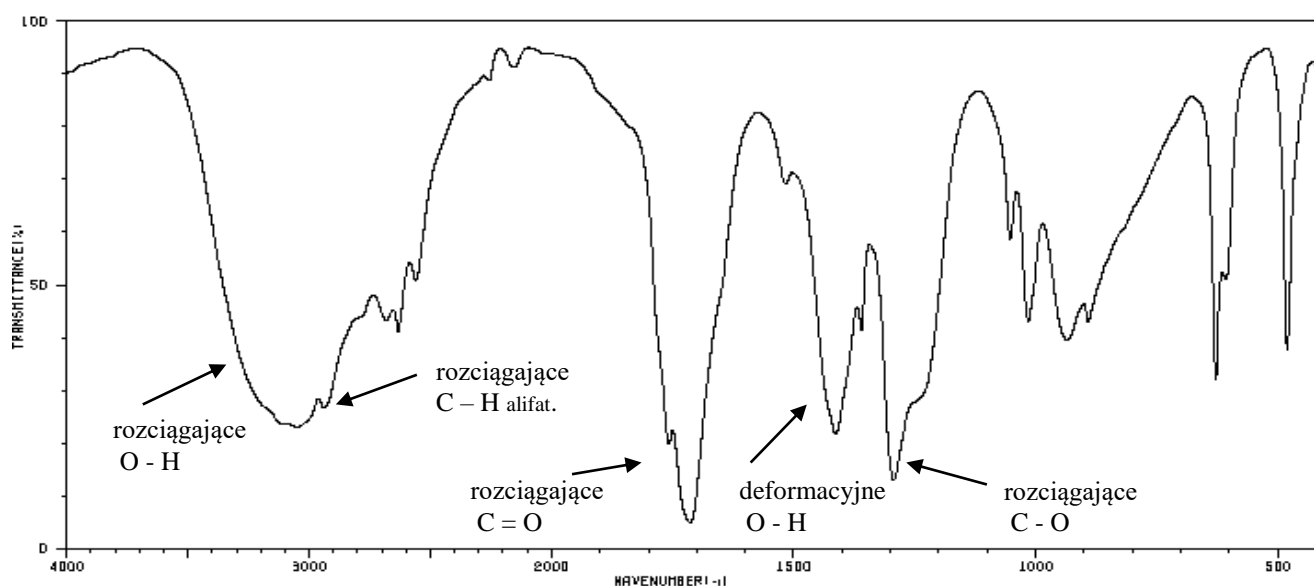
Rys. 7.12. Widmo IR alkoholu benzyłowego.

7.2.3. Analiza IR kwasów karboksylowych

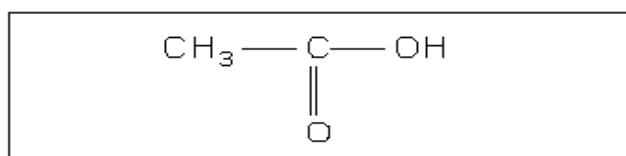
Widma IR kwasów karboksylowych w zwykłych warunkach są widmami dimerów (cząsteczki kwasów połączone wiązaniem wodorowym). Obecność grupy karboksylowej rozpoznaje się na podstawie pasm, które odpowiadają drganiom rozciągającym grup -O-H, C=O i C-O. Najbardziej charakterystycznym szczegółem widma jest intensywne i szerokie pasmo drgań rozciągających zasocjowanej grupy O-H, położone w zakresie 3300-2500 cm⁻¹. Średnie pasmo drgań rozciągających poza płaszczyznę, deformacyjne, grupy O-H znajduje się w przybliżeniu 955-890 cm⁻¹. Pasma drgań rozciągających grupy C=O dla kwasów nasyconych, a dla aromatycznych w zakresie 1700-1680 cm⁻¹. Przy 1250-1230 cm⁻¹ występuje pasmo drgań rozciągających C-O. Obszar widma w podczerwieni obejmujący zakres 1870-1600 cm⁻¹ ma szczególne znaczenie w badaniach spektroskopowych wszystkich związków, które posiadają wiązanie C-O (także kwasów karboksylowych i ich pochodnych) (Tabela 7.10).

Tabela 7.10. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w IR kwasów karboksylowych.

Charakterystyczne pasma absorpcji (cm^{-1})	Grupa związków	Rodzaj drgań
3550-3500	kwasy karboksylowe	O-H rozciągające (wolna OH)
3300-2500		O-H rozciągające (związana OH)
955-890		O-H rozciągające poza płaszczyznę deformacyjne
1700-1680	kwasy aromatyczne	C=O rozciągające
1725-1700	nasycone kwasy alifatyczne	
1300-1210	Kwasy karboksylowe	C-O rozciągające



2937	26	1414	20	629	31
2684	41	1360	39	607	49
2631	39	1294	12	481	36
2569	49	1063	67	473	62
1758	19	1016	41		
1714	4	935	37		
1617	66	892	41		



Rys. 7.13. Widmo IR kwasu octowego.

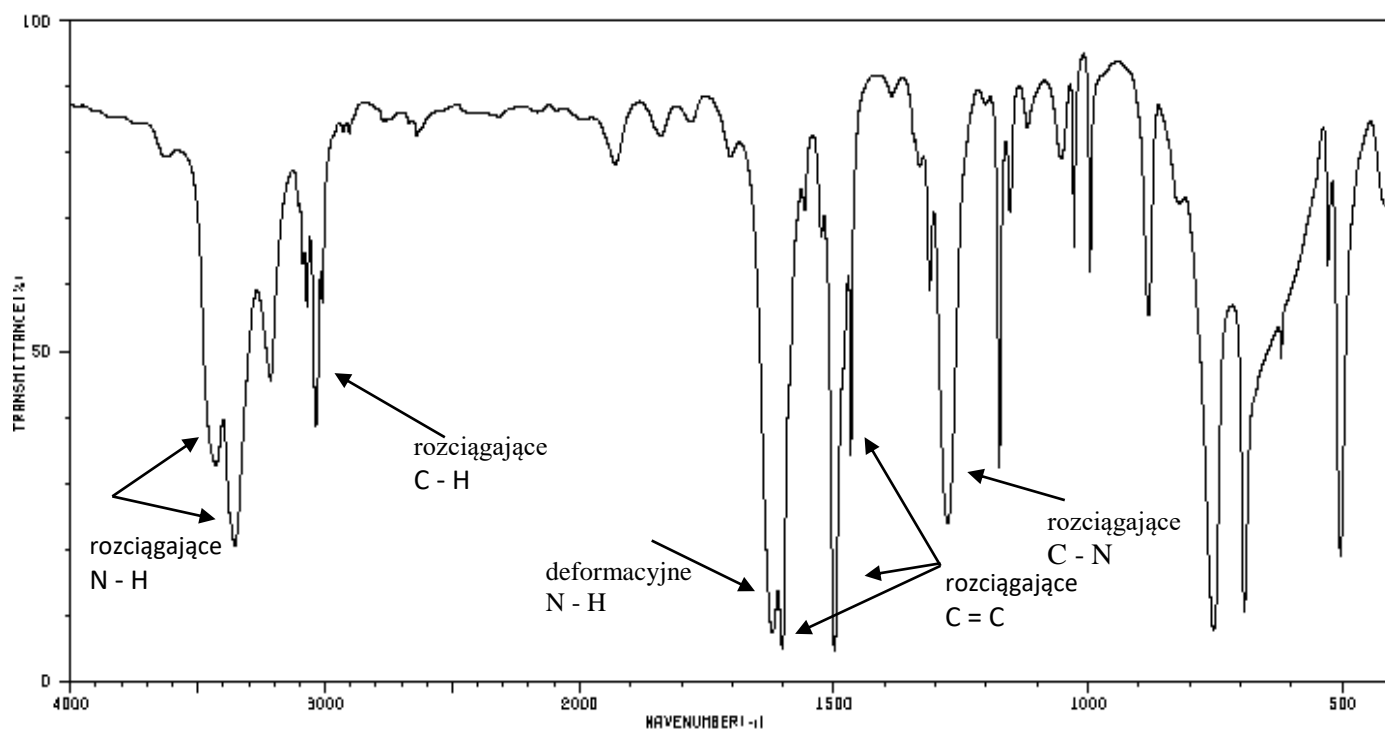
7.2.4. Analiza IR amin

Podobnie jak grupa OH, także grupa NH ma skłonność do tworzenia międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Pasma absorpcyjne przesuwają się wówczas w stronę niższych wartości. Najłatwiej na podstawie widm IR można zidentyfikować aminy pierwszorzędowe, dla których występuje podwójne pasmo absorpcji w zakresie 3500 cm^{-1} i 3400 cm^{-1} odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym wolnej grupy N-H. W aminach drugorzędowych występuje pojedyncze pasmo drgań walencyjnych wiązania N-H. Jest ono słabe, często niewidoczne. Pasma drgań zginających wiązań N-H pierwszorzędowych amin leżą w zakresie $1650\text{-}1580 \text{ cm}^{-1}$ (pasmo te rzadko są wykrywane w widmach amin drugorzędowych amin alifatycznych) oraz szerokie pasmo absorpcji w zakresie $910\text{-}660 \text{ cm}^{-1}$ (położenie tego pasma zależy od udziału wiązań wodorowych). Wiązanie C-N

daje nam pasmo drgań rozciągających w zakresie 1250-1020 cm^{-1} , aminy trzeciorzędowe nie absorbują w tym zakresie.

Tabela 7.11. Charakterystyczne dla amin pasma absorpcyjne w IR.

Charakterystyczne pasma absorpcji (cm^{-1})	Grupa związków	Rodzaj drgań
około 3500	aminy I-rzędowe	N-H rozciągające asymetryczne
około 3400		N-H rozciągające symetryczne
1650-1580	aminy I-rzędowe	N-H zginające
1515	aminy II-rzędowe aromatyczne	N-H zginające
1350-1260	aminy aromatyczne	C-N zginające
1250-1020	aminy alifatyczne	C-N zginające



3623	77	3010	67	1706	77	1332	74	996	60
3429	32	2930	81	1621	7	1312	57	881	53
3354	20	2904	79	1601	5	1277	29	754	6
3214	44	2640	79	1557	70	1176	32	693	10
3088	62	2627	81	1525	66	1154	68	620	47
3072	55	1929	77	1496	4	1053	77	529	60
3037	38	1839	79	1467	34	1028	64	504	18

Rys. 7.14. Widmo IR aniliny.

7.2.5. Analiza IR cukrów

Widma cukrów są trudne do interpretacji. Analizę spektralną węglowodanów wykonuje się w oparciu o zasady przedstawione dla związków posiadających określone wiązania i/lub grupy funkcyjne, które są również charakterystyczne dla cukrów.

W widmach IR cukrów stosunkowo łatwo można zaobserwować szerokie, intensywne pasmo lub kilka pasm pochodzące od grup hydroksylowych przy około $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ (drżania rozciągające wiązania O-H związane w różnym stopniu wiązaniami wodorowymi).

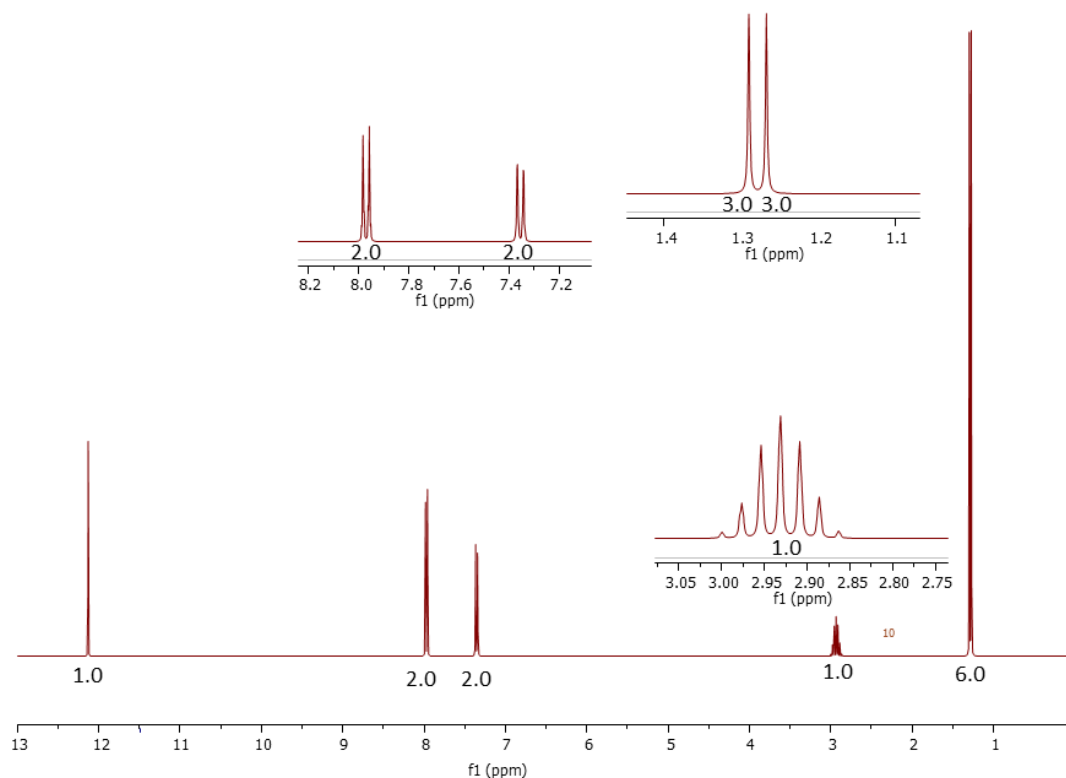
W zakresie $1150-1050\text{ cm}^{-1}$ można zaobserwować szereg pasm absorpcji wiązań C-O-C (drżania zginające) charakterystycznych dla związków hemiacetalowych oraz pasmo absorpcji drżań rozciągających wiązania C-O przy około 1450 cm^{-1} .

8. WZÓR SPRAWOZDANIA Z IDENTYFIKACJI ZWIĄZKU ORGANICZNEGO

1. Imię i Nazwisko:
2. Wygląd badanej substancji:
3. Temperatura topnienia lub wrzenia..... $^{\circ}\text{C}$
4. Skład pierwiastkowy: C, H, N?.....
5. Grupa rozpuszczalności.....
6. Wniosek:
7. Reakcje charakterystyczne (krótki opis wykonanych reakcji grupowych, pozytywnych i negatywnych - równania reakcji tylko dla pozytywnych prób).
8. Wybór i otrzymanie krystalicznych pochodnych (zapis równań reakcji).
9. Wyznaczenie temperatury topnienia otrzymanych krystalicznych pochodnych $^{\circ}\text{C}$.
10. Przedstawienie danych literaturowych badanego związku (dla porównania temperatura topnienia lub wrzenia).
11. Wzór i nazwa zidentyfikowanej substancji
12. Interpretacja otrzymanego widma ^1H NMR identyfikowanej substancji, w celu potwierdzenia ustalonej struktury badanego związku.

Przykładowa interpretacja widma ^1H NMR:

Związek o wzorze sumarycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ posiada widmo ^1H NMR podane poniżej. Określ strukturę związku i podaj interpretację widma:



Rys. 8.1. Widmo H^1 NMR związku o wzorze $C_{10}H_{12}O_2$.

Odpowiedź:

1. Związek posiada 5 sygnałów, zatem występuje w nim 5 grup równocennych protonów
2. Zgodnie z zakresami przesunięć chemicznych, w związku znajduje się układ aromatyczny (sygnały protonów w zakresie 7-8 ppm), łańcuch alifatyczny (sygnały protonów w zakresie 1.2-3.0 ppm) oraz proton grupy karboksylowej (12 ppm).
3. Wartość całki dla protonu grupy karboksylowej wynosi 1, zatem można założyć iż taka jest ilość protonów karboksylowych.
4. Suma całek dla protonów aromatycznych wynosi 4, więc można założyć obecność 4 protonów w układzie aromatycznym, co świadczyłoby o układzie dipodstawionym (dwa sygnały o całkach ~ 2).
5. Dla układu aromatycznego obserwuje się 2 sygnały o krotności: dublet, dublet, co świadczy o podstawieniu para (dwie równocenne grupy protonów.)
6. Porównując wartości całek dla pozostałych sygnałów można założyć, iż w związku znajdują się jeszcze dwie grupy protonów alifatycznych o stosunku ilości protonów 1:6- sugeruje to obecność grupy izopropylowej $-CH(CH_3)_2$. Sygnał pochodzący od 6 protonów

alifatycznych jest dubletem, czyli protony te mają w sąsiedztwie tylko jeden proton, natomiast sygnał od pojedynczego protonu alifatycznego jest multipletem o siedmiu liniach, czyli w sąsiedztwie tego protonu znajduje się 6 innych protonów.

Uwaga! Zapis interpretacji widma wskazane jest przedstawić w tabeli 8.1., podając wzór strukturalny z oznaczonymi kolejnymi literami alfabetu grupami protonów równocennych.

Tabela 8.1. Interpretacja widma związku o wzorze $C_{10}H_{12}O$.

Proton	Wartość δ odczytana z widma(ppm)	Multipletowość	Liczba protonów	Wzór związku
H _A	12,1	singlet	1	
H _B	2,9	septet	1	
H _C	7,9	dublet	2	
H _D	8,0	dublet	2	
H _E	1,2	dublet	6	

9. TABELE DO CHARAKTERYSTYKI POCHODNYCH

9.1 Tabele do charakterystyki aldehydów i ketonów

Tabela 9.1.1. Aldehydy ciekłe.

Nazwa aldehydu	temp. wrzenia °C	Fenyl- hydra- zony t.t. °C	p-nitro- fenyl- hydra- zony t.t. °C	2,4- dwinitro- -fenyl- hydra- zony t.t. °C	semi- karba- zony t.t. °C	oksymy t.t. °C	z di- medo- nem t.t. °C
mrówkowy	-21		182	166	169		189
octowy	20	63,99	129	168	163	47	141
propanal	50		124	155		40	155
glikosal (etanodial)	50	180		328	270	178	
akroleina	52		151	165	171		192
izomasłowy (2-metylopropanal)	64		131	187	125		154
masłowy (butanal)	74		87	122	106		142
izowalerianowy (3-metylobutanal)	92		110	123		48	155

chloral (trichloroetnal)	98			131		56	
krotonowy (but-2-enal)	102	56	185	190	199	119	184
n-walerianowy (pentanal)	104			98		52	105
n-kapronowy (heksanal)	128			107	106	51	109
tetrahydrofurfural	145			204	166		
heptanal	156		73	108	109	57	103
furfural	161	97	154	229	222		162
benzoesowy	179	158	192	237	222	35	195
fenylooctowy	194	58	151	121	156	103	163
salicylowy	196	142	228	252	231	57	
3-toluilowy	199	84	157	194	204	60	172
2-toluilowy	200	101	222	193	212	49	167
4-toluilowy	204	114	201	234	234		
2-chlorobenzoesowy	208	86	249	207	225	75	205
3-chlorobenzoesowy	208	134	216	248	228	70	
hydrocynamonowy	224		123	149	127	94	
anyżowy	247	121	161	254	209		145
cynamonowy	252	168	195	255	215	138	213

Tabela 9.1.2. Aldehydy stałe.

Nazwa aldehydu	temp. topnienia °C	Fenylohydrazony t.t. °C	4-nitrofenylohydrazony t.t. °C	2,4-dwunitrofenylohydrazony t.t. °C	semikarbazony t.t. °C	oksymy t.t. °C	Z di-medonem t.t. °C
2-nitrobenzoesowy	44	156	263	250	256	102	
4-chlorobenzoesowy	47	127	220	265	230	106	
3-nitrobenzoesowy	58	124	247	293	246	120	
4-bromobenzoesowy	67	113	208		228	111	
2,4-dichlorobenzoesowy	71					136	
3-hydroksybenzoesowy	105	131	222	260	198	90	
4-nitrobenzoesowy	106	159	149	320	221	129	
4-hydroksybenzoesowy	115	177	266	280	224	72	

Tabela 9.1.3. Ketony ciekłe.

Nazwa ketonu	temp. wrzenia °C	fenylohydrazony t.t. °C	4-nitrofenylohydrazony t.t. °C	2,4-dwunitrofenylohydrazony t.t. °C	semikarbazony t.t. °C	oksymy t.t. °C
aceton	56	42	149	126	187	59

etylometylowy (butan-2-on)	80		129	115	146	
metylowinylowy	81				141	
diacetylowy	88	245	230 (mono)	315 (dwu)		245 (dwu)
metylopropylowy	102		117	144	110	58
dietylowy	102		144	156	139	69
chloroaceton	119			125	164	71
diizopropylowy	125			95	160	34
n-butylo-metylowy	129		88	106	122	49
tlenek mezytylu	130	142	134	203	164	49
cyklopentanon	131	55	154	142	205	56
acetyloaceton	139			209	209 /dwu/	149
cykloheksanon	155	77	147	162	166	90
2-metylocykloheksanon	163	195	132	137	197	43
3-metylocykloheksanon	169	94	119	155	180	
cykloheptanon	181			148	163	23
acetyloaceton	188	120 (dwu)	212 (dwu)	255	220 (dwu)	137 (dwu)
acetofenon	200	105	185	250	198	59
β -tujon	202			114	174	55
(-) menton	207	53		146	187	59
propiofenon	218			191	174	53
karwon	225	106	175	193	142	72
pulegon	225			142	174	94
4-chloroacetofenon	232	114		231		95
metylo- β -fenyloetylowy	235				142	85

Tabela 9.1.4. Ketony stałe.

Nazwa ketonu	temp. topn. °C	fenylo- hydra- zony t.t. °C	p-nitro- fenylo- hydra- zony t.t. °C	2,4- dwu- nitro- fenylo- hydra- zony t.t. °C	semi- karba- zony t.t. °C	oksy- my t.t. °C
benzofenon	48	137	155	239	164	141
β -naftochinon	120	138			184	169
α -naftochinon	125	206		278	147	207
benzoina	133	106		245	206	151
(\pm) kamfora	178	233	217	164	247	118
(+) kamfora	179	233		177	237	118
antrachinon	273	183			183	224

9.2. Tabele do charakterystyki alkoholi

Tabela 9.2.1. Alkohole ciekłe.

Nazwa alkoholu	temp. wrzenia °C	3,5-dwunitrobenzo- esany t.t. °C	4-nitrobenzo- esany t.t. °C	wodoro- 3-nitro- ftalany t.t. °C	fenylo- ure- tany t.t. °C	α- naftylo- uretany t.t. °C
metylowy	64,5	109	96	153	47	124
etylowy	78	93	57	157	52	79
izopropylowy	82	122	110	153	86	106
tert-butylowy III-rz.	82,5	143	116		136	101
allilowy	97	50	29	124	70	109
n-propylowy	97	74	35	145	57	80
butan-2-ol II-rz.	99,5	76	26	131	64	97
amylowy III-rz.	102	117	85		42	72
izobutylowy	108	88	68	179	86	104
pentan-3-ol	116	97	17	121	48	71
n-butylowy	118	64	36	147	61	71
amylowy II-rz.	119	62	17	103		76
1-chloropropan-2-ol	127	83				
chlorhydryna etylenu	129	92		98	51	101
izoamylowy	131	62	21	166	56	68
eter monoetylowy glikolu etylenowego	134	75		118		67
n-amylowy	138	46	11	136	46	68
heksan-2-ol	139	39	40			61
cyklopentanol	140	115	62	132	132	116
n-heksylowy	157	61	5	124	42	59
cykloheksylowy	160	113	50	160	82	129
heptan-2-ol	160	49				54
furfurylowy	170	81	76		45	129
n-heptylowy	176	47	10	127	68	62
glikol propylenowy	188		127		153	
n-oktylowy	192	61		128	74	66
glikol etylenowy	197	169	141		157	176
butan-1,3-diol	204				122	184
benzylowy	205	113	86	176	78	134
Propan-1,3-diol	210	178	119		137	164
n-nonylowy	215	52	70	125	69	66
Butan-1,4-diol	230		175		183	199
n-decylowy	231	57	30	123	60	71
glikol dwuetylowy	245	149	151			149
glicerol	290		188		180	192

Tabela 9.2.2. Alkohole stałe.

Nazwa alkoholu	temp. topn. °C	temp. wrzenia °C	3,5-dwunitrobenzoesany t.t. °C	p-nitrobenzoesany t.t. °C	wodoro-3-nitroftalany t.t. °C	fenylo-ure-tany t.t. °C	α -naftylo-uretany t.t. °C
cykloheksanol	25	161	113	50	160	82	129
laurylowy	26	259	60	45	124	74	80
cynamonowy	33	257	121	78		90	114
(-) mentol	44	216	153	62	110	112	128
anyżowy	45					94	
cetylowy	50					73	82
dwufenylokarbinol	69	298	142	131	165	140	136
sorbitol	98						
(+) borneol	210	212	155	153		139	132
pentaerytrytol	253	99 ^x	84 ^{xx}				

^x – benzoesan

^{xx} – octan

9.3. Tabela do charakterystyki fenoli

Tabela 9.3.1. Fenole.

Nazwa fenolu	temp. topn. °C	temp. wrzenia °C	benzo-esan t.t. °C	fenylo-uretan t.t. °C	α -naftylo-uretan t.t. °C	bromo-pochodna t.t. °C	kwasy-arylo-octowy t.t. °C
eugenol	-9	253	69	96	122	118 (trój)	100
karwakrol	1	237	83	135	116	46	150
2-bromofenol	5	194	86		129	95	143
2-chlorofenol	7	157			120	95 (trój)	145
m-krezol	12	202	54	121	128	84	102
2,4-dwumetylofenol	27	211		102	135	179 (trój)	142
gwajakol	28	205			118	116 (trój)	121
o-krezol	31	192		145	142	56 (dwa)	152
p-krezol	36	200	71	115	146	108 (trój)	136
4-chlorofenol	43	217	93	138	166	90 (dwa)	156
salol	43	173	80	241			

4-nitrofenol	45	216	59		113	117 /dwu/	
2,6-dwumetylofenol	49	203		133	176	79	
tymol	51	233		107	160	55	149
4-bromofenol	64	236	102	144	168	95 /dwu/	157
2,4,6-trichlorofenol	67	246	70			158 /dwu/	182
2,5-dimetylofenol	75	212	61	160	173	79 /dwu/	118
1-naftol	94	280		178	152	105 /dwu/	192
2,4,6-tribromofenol	95		81		153		
3-nitrofenol	97	194	95	129	167	91 /dwu/	156
pirokatechol	105	245	84 /dwu/	169		192	
rezorcynol	110	276	117 /dwu/	164		117 /dwu/	194
4-nitrofenol	114		132	121	151	118	187
aldehyd 4- hydroksybenzoesowy	115		72	136		181 /dwu/	198
2,4-dinitrofenol	114		132			118	
kwask pikrynowy	122		163				
2-naftol	123	285	107	155	157	84	
pirogalol	133	295	89 /trój/	173 /trój/		138 /dwu/	
hydrochinon	169	286	199 /dwu/	224 /dwu/		186 /dwu/	250
floroglucynol	218		173 /trój/	190 /trój/		151 /trój/	

9.3. Tabele do charakterystyki kwasów karboksylowych

Tabela 9.3.1. Kwasy karboksylowe ciekłe.

Nazwa kwasu	temp. wrzenia °C	amid t.t. °C	anilid t.t. °C	toluidyd t.t. °C	ester bromofenacylowy t.t. °C	ester p-fenylofenacylowy t.t. °C
mrówkowy	101	3	50	53	140	74
octowy	118	82	114	147	86	111
akrylowy	140	85	105	141		
propionowy	141	79	106	124	63	102
izomasłowy	155	129	105	104	77	
n-masłowy	163	116	96	72	63	97

pirogronowy	165	124	104	109		
izowalerianowy	176	136	113	109	68	76
chlorooctowy	185	134				
n-walerianowy	186	106	63	70	75	64
dichlorooctowy	194	98	119	153	99	
n-kapronowy	205	100	95	75	72	65
α -bromopropionowy	205		99	125		
bromooctowy	208	91	130	91		
n-heptanowy	224		71	80	72	
n-kaprylowy	236	110	57	70	67	67
lewulinowy	250	108	102	109	84	
pelargonowy	253	95	57	84	68	71
kaprynowy	270	100	62	78	67	
undecylowy	275	87	71	80	68	
(\pm) mlekowy	122/15	79	59		113	145
oleinowy	223/10	76	41	76	40	183

Tabela 9.3.2. Kwasy karboksylowe stałe.

Nazwa kwasu	temp. topnienia °C	amid t.t. °C	anilid t.t. °C	toluidyd t.t. °C	ester bromofenacylowy t.t. °C	ester p-fenylofenacylowy t.t. °C
laurynowy	43	98	76	87	76	86
β -fenylopropionowy	48	82	92		104	
bromooctowy	50	91	131	91		
palmitynowy	62	106	90	88	86	94
stearynowy	69	108	93	102	90	97
fenylooctowy	76	154	117	136	89	88
glikolowy	79	120	96	143	138	
fenoksyoctowy	96	101	99		149	
glutarowy	97	174	224	218	137	152
(-) jabłkowy	100	156 (dwu)	197	207	179	106
cytrynowy (uwodn.)	100	210	199	189	148	146
szczawiowy (uwodn.)	101	219	257	268	242	165
(\pm) migdałowy	118	133	151	172		
benzoesowy	121	128	160	158	119	167
maleinowy	130	153	187	142	168	168
sebacynowy	133	210	198	201	147	140
migdałowy	133	122				
cynamonowy	133	147	153	168	146	182
malonowy	133	170	224	253		175
acetylosalicylowy	135	138	136			

2-chloro-benzoowy	140	139	114	131	107	123
3-nitrobenzoowy	141	142	153	162	132	153
2-nitrobenzoowy	146	174	155		107	140
2-bromo-benzoowy	150	155	141		102	98
adypinowy	152	220	235	241	155	148
cytrynowy	153	215	199	189	148	146
salicylowy	157	139	134	156	140	148
winowy	169	195	264		216	204
2,4-dinitro-benzoowy	183	203			158	
anyżowy	184	162	168	186	152	160
(+) kamforowy	187	192	203		67	
hipurowy	187	183	208		151	163
bursztynowy	188	242	226	255	211	208
3-hydroksy-benzoowy	201	170	155	167	176	
(±) winowy	204	226	235			
ftalowy	206	149 /jedno/	169		153	167
3,5-dinitro-benzoowy	207	183	234		159	157
4-hydroksy-benzoowy	213	162	202	204	191	240
3-nitroftalowy	218	201	234	223	149	149
2,4,6-trinitro-benzoowy	228	264				
4-nitrobenzoowy	239	206	211	203	136	182
galusowy	240	245	207			198
4-chloro-benzoowy	242	179	194		126	160
4-bromo-benzoowy	251	189	197		134	160
tereftalowy	300	225	337		225	

9.4. Tabela do charakterystyki bezwodników i chlorków kwasowych

Tabela 9.4.1. Bezwodniki i chlorki kwasowe.

Nazwa związku	temp. wrzenia °C	temp. topnie- nia °C	amidy t.t. °C	anilidy t.t. °C
chlorek acetylu	55		82	115
chlorek oksalilu	64		419	245
bromek acetylu	81		82	115

chlorek n-butyrylu	100		115	90
chlorek chloroacetylu	105		119	134
chlorek izowalerylu	115		135	109
bromek chloroacetylu	127		119	134
bezwodnik octowy	138		82	115
bezwodnik propionowy	168		79	103
bezwodnik n-masłowy	191		115	90
chlorek benzoilu	197		128	160
chlorek feniloacetylu	210		154	117
bromek benzoilu	218		128	160
chlorek m-nitrobenzoilu		35	143	153
bezwodnik benzoesowy		42	128	160
bezwodnik chlorooctowy		45	120	134
bezwodnik maleinowy		56	153	187
chlorek 3,5-dinitro-benzoilu		74	183	234
chlorek 4-nitrobenzoilu		75	201	204
bezwodnik bursztynowy		120	242	
bezwodnik ftalowy		131	149	
bezwodnik (+) kamforowy		221	192	210

9.5. Tabela do identyfikacji amidów kwasowych

Tabela 9.5.1. Amidy kwasowe.

Nazwa związku	temperatura wrzenia °C	temperatura topnienia °C	ksantylo- amid t.t. °C
amid n,n-dimetylo-mrówkowy	176		
amid mrówkowy	195		184
formylopiperydyna	222		
anilid mrówkowy		46	
amid propionowy		79	214
amid octowy		82	245
anilid octowy		114	
n-butyroamid		115	187
n-waleroamid		106	167
amid α -chlorooctowy		119	
amid benzoesowy		128	
mocznik		132	274
fenacetyna		135	
izowaleroamid		136	183
amid salicylowy		139	
amid cynamonowy		142	
benzylomocznik		149	
amid α -fenylooctowy		154	
bromural		155	
amid 2-bromobenzoesowy		155	
anilid benzoesowy		161	

tiomocznik		182	
amid 3,5-dinitro-benzoowy		183	
amid p-bromobenzoowy		189	
weronal		190	
izatyna		200	
amid 4-nitrobenzoowy		201	
kofeina		234	
kwask barbiturowy		245	
teofilina		264	

9.6. Tabela do charakterystyki amin

Tabela 9.6.1. Aminy I-rzędowe.

Nazwa aminy	temp. wrzenia °C	temp. topnienia °C	acetylowe t.t. °C	benzoilowe t.t. °C	benzeno-sulfonamid t.t. °C	p-tolueno-sulfonamid t.t. °C	pikrynian t.t. °C	3-nitroftalimid t.t. °C
metyloamina	-7			80	30	75	215	
etyloamina	17			71	58	63	165	
n-amtyloamina	105						139	
cykloheksyloamina	134		104	149	89			
n-heptyloamina	155						121	
anilina	183		114	163	112	103		138
benzyloamina	185		60	106	88	116	199	143
o-toluidyna	199		112	144	124	110	213	150
p-toluidyna	200	45	154	158	120	118	181	156
m-toluidyna	203		66	125	95	114	200	130
o-chloroanilina	209		88	99	130	105	134	136
2,6-dimetyloanilina	215	11	177	168		212	180	
2,4-dimetyloanilina	216		130	192	130	181	209	
3,5-dimetyloanilina	220	10	144	136			209	
o-anizydyndyna	225	5	88	60	89	127	200	185
o-fenetydyndyna	228		79	104	102	164		164
o-bromoanilina	229	32	99	116		90	129	
m-chloroanilina	230		79	122	121	138	177	172
p-chloroanilina	232	71	179	193	122	95	178	199
p-anizydyndyna	246	57	130	154	96	114		197
m-fenetydyndyna	248		96	103		157	158	
m-bromoanilina	251	18	88	120			180	187
m-anizydyndyna	251		80			68	169	158
p-fenetydyndyna	254		135	173	143	107	69	173
o-fenylendwuamina	257	102	186	301	186	202	208	
p-fenylendwuamina	267	141	304	300	247	266		
m-fenylendwuamina	283	64	191	240	194	172	184	
β-naftyloamina	294	113	134	162	102	133	195	212
α-naftyloamina	300	50	160	161	169	157	163	223
o-aminodwufenyl	300	50	121	202				
p-aminodwufenyl	303	51	171	230		255		

2-aminopirydyna		56		165				
p-bromoanilina		66	167	204	134	101	180	202
o-nitroanilina		71	94	98	104		73	171
2,4-dibromoanilina		79	146	134			124	
anestezyna		89	110	148			131	
3-nitroanilina		114	155	157	136	139	143	219
2,4,6-tribromoanilina		120		232	198			
3-aminofenol		123	101 (dwu)	153 (dwu)				
benzydyna		126	317	352	235	243		
o-tolidyna		129	314	265			185	
kwas antranilowy		146	185	181	214	217		
4-nitroanilina		148	216	199	139	191	100	255
sulfanilamid		166	219	284	211			
2-aminofenol		174	124 (dwu)	184 (dwu)	141	139		
kwas 3-aminobenzoowy		174	250					
4-aminofenol		186	150 (dwu)	234 (dwu)	125	253	182	
kwas 4-aminobenzoowy		187	251	278	212			

Tabela 9.6.2. Aminy II-rzędowe.

Nazwa aminy	temp. wrzenia °C	temp. top- nienia °C	acetylowe t.t. °C	benzoilowe t.t. °C	benzeno- sulfonamid t.t. °C	p-tolueno- sulfonamid t.t. °C	pikrynian t.t. °C
dimetyloamina	7				47	79	158
dietyloamina	56				42	60	155
pirolidyna	89					123	112
piperydyna	106			48	94	96	152
2-metylopiperydyna	117			45		55	134
morfolina	130			75	118	147	146
piperazyna	140	104		196	282	280	
N-metylobenzyloamina	181					95	
metyloanilina	194		103	63	79	95	145
α -fenyloetyloamina	187			120			
β -fenyloetyloamina	198			116	69	174	
etyloanilina	205		55	60		88	138
czterowodorozochinolina	232		46	129	154		195
czterowodorochinolina	250	20		76	67		
indol	254	52		68			187
dwubenzyloanilina	300			112	68		
dwufenyloamina	302	54	103	180	123	142	182
benzyloanilina	306	38	58	107	119	140	
N-fenylo- α -naftyloamina		62	115	152			
m-nitrometyloanilina		68	95	155	83		
N-fenylo- β -naftyloamina		108	93	136			
p-nitrometyloanilina		152	152	111	120		

Tabela 9.6.3. Aminy III-rzędowe.

Nazwa aminy	temperatury		pikrynian °C	metylojodek °C
	wrzenia °C	topnienia °C		
trimetyloamina	3		216	250
trietyloamina	89		173	
pirydyna	116		167	117
α -pikolina	129		169	230
2,6-lutydyna	143		168	233
β -pikolina	143		150	
γ -pikolina	143		167	
2,4,6-kolidyna	172		156	
N,N-dimetyloanilina	193		163	228
N,N-dietyloanilina	218		142	102
chinolina	239		203	
izochinolina	240		222	159
chinaldyna	247		195	195
pirymidyna	124	21	156	
8-hydroksychinolina		75	204	143
akrydyna		108	208	224
urotropina		280	179	190

Tabela 9.6.4. Aminokwasy.

Nazwa związku	temp. rozkładu °C	N- benzoilowe t.t. °C	N-3,5- dinitrobenzoilowe t.t. °C	pikry- niany t.t. °C	acety- lowe t.t. °C
N-fenyloglicyna	126	63	-	-	185
DL-fenyloalanina	274	188	93	-	-
L-fenyloalanina	320	146	93	-	-
Kwas 3-aminobenzoowy	174	248	-	-	250
Kwas 4-aminobenzoowy	186	278	-	-	252
Glicyna	232	187	179	-	206
DL-Alanina	300	166	177	-	-
L-Alanina	297	151	-	-	-
kwas DL-glutaminowy	227	156	-	-	-
kwas L-glutaminowy	198	138	217	-	-
DL-prolina	203	-	-	137	-
L-prolina	222	-	-	154	-
DL-lizyna		249/145*	-		
L-lizyna	224	150/145*	169	-	-
DL-seryna	244	171	183	-	-
L-seryna	222	171	-	-	-
DL-treonina	244	148	-	-	-
L-treonina	256	148	-	-	-
DL-Arginina	238	315/230*	-	-	201
L-cystyna	260	181	180	-	-
DL-tryptofan	275	188	240	-	-
L-tryptofan	289	104	233	-	-

DL-walina	298	132	-	-	-
L-walina	315	127	181	-	-
DL-leucyna	332	141	-	-	-
L-leucyna	337	107	187	-	-
DL-tyrozyna	318	197	254	-	-
L-tyrozyna	343	166	-	-	-
Kwas antranilowy	144	182	-	-	185

*dipochodna

9.7. Tabela do charakterystyki eterów

Tabela 9.7.1. Etery.

Nazwa estru	temperatury		3,5-dwunitro- benzoesan t.t. °C	sulfanil- amid t.t. °C
	wrzenia °C	topnienia °C		
furan	32			
etylowy	35		93	
izopropylowy	68		122	
n-propylowy	90		74	
dioksan	102			
epichlorohydryna	117			
izobutyłowy	122		86	
izoamyłowy	172		62	
n-amyłowy	190		46	
n-heksylowy	208		58	
n-heptyłowy	260		47	
benzylowy	298		112	
anizol	154		87	
fenetol	172			
gwajakol	205			
weratrol	206			136
2-chlorofenetol	208			133
4-chlorofenetol	212	21		164
metyłowy rezorcyny	217			167
2-bromofenetol	218			135
4-bromofenetol	233	4		145
fenyłowy	259	28		159
metyłowo- α -naftyłowy	265			157
metyłowo- β -naftyłowy	274	72		151
etyłowo- α -naftolowy	280	5		165
etyłowo- β -naftolowy	282			163

9.8. Tabele do charakterystyki pochodnych chlorowcowych

Tabela 9.8.1. Halogenki alifatyczne i alicykliczne.

Nazwa halogenku	temperatury		anilid t.t. °C	α-naftylid t.t. °C	halogenek alkilo- rtęciowy t.t. °C
	wrzenia °C	topnienia °C			
chlerek etylu	12		104	126	192
bromek winylu	16		104		
chlerek izopropylu	36		103		
jodek metylu	43		114	160	145
chlerek allilu	46		114		
chlerek n-propylu	46		92	121	147
jodek etylu	72		104	126	182
chlerek n-butylu	77		63	112	127
jodek n-propylu	102		92	121	112
chlerek n-amylu	107		96	112	110
bromek izoamylu	118		108		80
bromek n-amylu	129		96	112	122
jodek n-butylu	130		63	112	117
chlerek n-heksylu	134		69	106	125
bromek n-heksylu	157		69	106	118
chlerek cykloheksylu	142		146	188	
chlerek n-heptylu	160		57	95	119
bromek cykloheksylu	165		146	188	153
chlerek n-oktylu	184		57	91	
bromek n-oktylu	204		57	91	109
jodek n-heptylu	204		57	95	103
chlerek bornylu	207	132			

Tabela 9.8.2. Halogenki aromatyczne.

Nazwa związku	temperatury		sulfonamid		Produkt nitrowania	
	wrzenia °C	topnie- nia °C	poło- żenie	t.t. °C	poło- żenie	t.t. °C
fluorobenzen	85		4	125		
chlorobenzen	132		4	143	2,4	52
bromobenzen	156		4	162	2,4	75
2-chlorotoluen	159		5	126	3,5	64
3-chlorotoluen	162		6	185	4,6	91
1,3-dichlorobenzen	173		6	180	4,6	103
1,2-dichlorobenzen	180		4	135	4,5	110
2-bromotoluen	181		5	146	3,5	82
3-bromotoluen	182		6	168	4,6	103
jodobenzen	188				4	174
1,3-dibromobenzen	219		6	190	4	61
1,2-dibromobenzen	219		4	176	4,5	114

1-chloronaftalen	259		4	186	4,5	180
1-bromonaftalen	281		4	193	4	85
1,4-dichlorobenzen	174	53	2	180	2	54
2-bromonaftalen	281	59	8	208		
2-chloronaftalen	265	61	8	126	1,8	175
1,4-dichloronaftalen	290	68	6	244	8	92
1,5-dichloronaftalen		107	3	204	8	142

9.9. Tabela do charakterystyki cukrów.

Tabela 9.9.1. Cukry.

Nazwa związku	temp. rozkładu	$[\alpha]_D^{20}$ w wodzie	osazon	
			t.t. °C	czas tworzenia się minuty
D-glukoza (uwodniona)	90	+47,7	205	4-5
D-ryboza	95	-21,5	166	10
maltoza (uwodniona)	100	+129,0	206	
D-fruktoza	104	-92,0	205	2
L-ramnoza (uwodniona)	105	+9,4	182	
D-mannoza	130-131	+14,1	205	0,5
D-ksyloza	145	+18,7	163	7
D-glukoza (bezwodna)	146	+52,8	205	4-5
L-arabinoza	160	+104,0	166	10
maltoza (bezwodna)	165	+129,0	206	grzać 30 minut osad wypada po ochłodzeniu
D-galaktoza	170	+81,7	201	15-19
inulina	178	-39,5		
sacharoza	165	+66,5	205	35-43
laktoza	201	-62,4	200	osad wypada po ochłodzeniu
celobioza	225	+35,0	198	

9.10. Tabela do charakterystyki węglowodorów aromatycznych.

Tabela 9.10.1. Węglowodory aromatyczne.

nazwa węglowodoru	temperatury		sulfonamid t.t. °C	kwas aroilo- benzoesowy t.t. °C	pikrynian t.t. °C
	wrzenia °C	topnienia °C			
benzen	80	5	148	128	84
toluen	110		137	138	88
etylobenzen	135		109	122	97
p-ksylen	138		147	132	90
m-ksylen	139	13	137	126	91

o-ksylen	142		144	176	88
kumen	151		107	133	
mezytylen	164		141	212	97
p-cymen	177		115	124	
tetralina	207			154	
naftalen	218	80			150
dwufenyl	255	70		226	
acenaften	278	95		198	162
fenantren	340	100			143
antracen	351	216			138

10. LITERATURA

1. Praca zbiorowa pod redakcją Zenona Chabudzińskiego *Skrypt do ćwiczeń z Chemii Organicznej Część III Analiza Jakościowa Związków Organicznych* Wrocław 1972 r.
2. Zofia Jerzmanowska, *Analiza Jakościowa Związków Organicznych* PZWL Warszawa 1975 r.
3. K. H. Bauer *Analiza Związków Organicznych* PWT Warszawa 1957 r.
4. B. Drózdź *Analiza jakościowa Związków Organicznych* Wyd. Collegium Medicum UJ Kraków 2013
5. R. Siedlecka, A. Mucha *Analiza Jakościowa Związków Organicznych* Wyd. PWR Wrocław 2018 r.
6. Mohan Rao Gangula *Qualitative Analysis of Organic Compounds (Systematic Approach)* <https://www.researchgate.net/publication/356748750> December 2021 r.
7. A. I. Vogel *Preparatyka Organiczna* WNT Warszawa 2006 r.
8. <https://www.chemistrylearner.com/hinsberg-test.html>
9. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 2007.
10. R. T. Morrison, R. N. Boyd *Chemia organiczna* wyd. II, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1960.
11. John McMurry, *Chemia organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2007.
12. R. Walczyna, J. Sokołowski, G. Kupryszewski - *Analiza związków organicznych* - Wyd. Uniw. Gdanskiego, 1996.
13. B. Bobrański - *Analiza ilościowa związków organicznych* wyd. PWN 1970