

Uniwersytet Medyczny *im. Piastów Śląskich* we Wrocławiu

Wydział Farmaceutyczny

Katedra i Zakład Chemii Organicznej i Technologii Leków

# ORGANICZNA ANALIZA JAKOŚCIOWA

**Skrypt do ćwiczeń laboratoryjnych**  
*z chemii organicznej*

**dla studentów I roku kierunku**  
**Biologia Medyczna**

*v.1.0.0*

Wrocław, 2026

## **Autorzy:**

- **Dr Iwona Bryndal**
- **Mgr Ewa Drozd-Szczygieł**
- **Dr inż. Beata Tylińska, prof. uczelni**

## **Uwagi:**

- Niniejszy skrypt został opracowany na podstawie podręcznika pt.: „Skrypt do ćwiczeń z chemii organicznej” będącego pracą zbiorową, wydanego przez Akademię Medyczną we Wrocławiu w 1972 r.
- *Skrypt przeznaczony tylko do użytku wewnętrznego dla studentów Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu.*

## Spis treści

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. WPROWADZENIE</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2. PRÓBY WSTĘPNE</b>  | <b>8</b>  |
| <b>2.1. OZNACZANIE WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH I USTALENIE CZYSTOŚCI<br/>BADANEJ SUBSTANCJI</b> | <b>8</b>  |
| 2.1.1. Oznaczenie temperatury wrzenia  | 8         |
| 2.1.2. Oznaczenie temperatury topnienia  | 9         |
| <b>2.2. JAKOŚCIOWE OZNACZANIE PIERWIASTKÓW</b>   | <b>9</b>  |
| 2.2.1. Wykrywanie węgla i wodoru   | 9         |
| 2.2.2. Wykrywanie azotu, siarki i fluorowców   | 10        |
| 2.2.2.1. Wykrywanie azotu  | 11        |
| 2.2.2.2. Wykrywanie siarki   | 12        |
| 2.2.2.3. Wykrywanie fluorowców   | 13        |
| <b>3. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI</b>   | <b>15</b> |
| 3.1. Stosowane rozpuszczalniki   | 16        |
| 3.2. Wykonanie oznaczenia rozpuszczalności   | 17        |
| 3.4. Grupy rozpuszczalności  | 18        |
| 3.5. Omówienie poszczególnych grup rozpuszczalności                                      | 20        |
| 3.5.1. Grupa E <sub>1</sub>  | 20        |
| 3.5.2. Grupa E <sub>2</sub>  | 20        |
| 3.5.3. Grupa Kw <sub>1</sub>   | 21        |
| 3.5.5. Grupa Z   | 21        |
| 3.5.6. Grupa R   | 22        |
| 3.5.7. Grupy O <sub>1</sub> i O <sub>2</sub>   | 22        |
| 3.5.8. Grupa N   | 22        |
| <b>4. REAKCJE GRUPOWE</b>  | <b>22</b> |
| <b>4.1. REAKCJE GRUPOWE ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH</b>                                       | <b>23</b> |
| 4.1.1. Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną  | 23        |
| 4.1.2. Reakcja z fenylohydrazyną   | 24        |
| 4.1.3. Reakcja z chlorowodorkiem hydroksyloaminy   | 24        |
| 4.1.4. Odróżnienie aldehydów od ketonów  | 25        |
| 4.1.4.1. Próba Tollensa  | 25        |
| 4.1.4.2. Próba Trommera  | 25        |
| 4.1.5. Odróżnienie aldehydów alifatycznych od aromatycznych                              | 26        |
| 4.1.5.1. Reakcja z odczynnikiem Benedicta  | 26        |
| 4.1.5.2. Reakcja z odczynnikiem Fehlinga   | 26        |
| 4.1.6. Wykrywanie metyloketonów  | 27        |
| 4.1.6.1. Próba jodoformowa   | 27        |
| <b>4.2. REAKCJE GRUPOWE ALKOHOLI</b>   | <b>27</b> |
| 4.2.1. Reakcja acetylowania  | 28        |
| 4.2.2. Reakcja benzoilowania   | 28        |
| 4.2.3. Rozróżnianie alkoholi I-, II- i III-rzędowych                                     | 29        |
| 4.2.3.1. Próba Lucasa – reakcja z kwasem solnym i chlorkiem cynku(II)                    | 29        |
| 4.2.3.2. Próba ze stężonym kwasem solnym   | 29        |
| 4.2.3.3. Reakcja z kwasem nitrochromowym - utlenianie alkoholi                           | 30        |

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| 4.2.3.4.    | Reakcja z kwasem chromowym _____  | 31        |
|             | - reakcja z odczynnikiem Bordwella-Wellmana _____                       | 31        |
| 4.2.3.5.    | Próba jodoformowa _____   | 31        |
| <b>4.3.</b> | <b>REAKCJE GRUPOWE FENOLI _____</b>                                     | <b>31</b> |
| 4.3.1.      | Reakcja z bromem _____  | 32        |
| 4.3.2.      | Reakcja z chlorkiem żelaza(III) _____                                   | 32        |
| 4.3.3.      | Reakcja acylowania i benzoilowania _____                                | 33        |
| 4.3.4.      | Reakcja Liebermanna – próba indofenolowa _____                          | 33        |
| 4.3.5.      | Reakcja Millona _____   | 34        |
| <b>4.4.</b> | <b>REAKCJE GRUPOWE KWASÓW KARBOKSYLOWYCH _____</b>                      | <b>35</b> |
| 4.4.1.      | Próba ogólna na kwasy _____   | 35        |
| 4.4.1.1.    | Próba ze wskaźnikiem uniwersalnym _____                                 | 35        |
| 4.4.1.2.    | Próba z fenoloftaleiną _____  | 35        |
| 4.4.1.3.    | Reakcja z wodorowęglanem sodu _____                                     | 36        |
| 4.4.2.      | REAKCJA ESTRYFIKACJI _____  | 36        |
| 4.4.3.      | REAKCJA Z REZORCYNĄ – wykrywanie kwasów 1,2-dikarboksylowych _____      | 36        |
| <b>4.5.</b> | <b>REAKCJE GRUPOWE AMIN _____</b>                                       | <b>37</b> |
| 4.5.1.      | Wykrywanie zasadowego charakteru amin _____                             | 37        |
| 4.5.1.1.    | Próba z oranżem metylovym _____   | 37        |
| 4.5.1.2.    | Próba wobec papierka Kongo _____  | 37        |
| 4.5.2.      | ROZRÓŻNIANIE RZĘDOWOŚCI AMIN _____                                      | 38        |
| 4.5.2.1.    | Metoda Hinsberga (reakcja z chlorkiem kwasu benzenosulfonowego) _____   | 38        |
| 4.5.2.2.    | Reakcja z kwasem azotowym(III) _____                                    | 39        |
| 4.5.2.3.    | Reakcja tworzenia barwników azowych _____                               | 42        |
| 4.5.2.4.    | Reakcja Schotten-Baumann - benzoilowanie amin _____                     | 42        |
| 4.5.2.5.    | Reakcja z siarczanem miedzi(II) _____                                   | 43        |
| <b>4.6.</b> | <b>REAKCJE GRUPOWE AMINOKWASÓW _____</b>                                | <b>43</b> |
| 4.6.1.      | Reakcja z ninhydryną _____  | 43        |
| 4.6.2.      | Reakcja z kwasem azotowym(III) – wykrywanie wolnej grupy aminowej _____ | 44        |
| 4.6.3.      | Reakcja aminokwasów z CuSO <sub>4</sub> _____                           | 44        |
| 4.6.4.      | Reakcja ksantoproteinowa _____  | 45        |
| 4.6.5.      | Reakcja cystynowa _____   | 46        |
| 4.6.6.      | Reakcja Millona - wykrywanie tyrozyny _____                             | 46        |
| <b>4.7.</b> | <b>REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE CUKRÓW _____</b>                           | <b>47</b> |
| 4.7.1.      | Próba Molischa _____  | 47        |
| 4.7.2.      | Właściwości redukujące cukrów _____                                     | 48        |
| 4.7.2.1.    | Próba Tollensa _____  | 49        |
| 4.7.2.2.    | Próba Trommera _____  | 49        |
| 4.7.2.3.    | Reakcja z odczynnikiem Fehlinga _____                                   | 50        |
| 4.7.2.4.    | Próba Benedicta _____   | 51        |
| 4.7.3.      | Odróżnianie ketoz od aldoz _____  | 51        |
| 4.7.3.1.    | Próba z wodą bromową _____  | 52        |
| 4.7.3.2.    | Próba Seliwanowa _____  | 53        |
| 4.7.3.3.    | Próba z mocznikiem i chlorkiem cynku _____                              | 53        |
| 4.7.4.      | Odróżnianie pentoz od heksoz _____                                      | 54        |
| 4.7.4.1.    | Próba Biała na pentozy _____  | 54        |
| 4.7.4.2.    | Reakcja z floroglucyną _____  | 54        |

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| 4.7.4.3.    | Reakcja Taubera z benzydynam   | 55        |
| 4.7.4.4.    | Próba Dischego na deoksyrybozę   | 55        |
| 4.7.5.      | Odróżnianie monosacharydów od disacharydów                               | 55        |
| 4.7.5.1.    | Reakcja z molibdenianem amonu  | 55        |
| 4.7.5.2.    | Próba Barfoeda   | 56        |
| <b>5.1.</b> | <b>Otrzymywanie krystalicznych pochodnych aldehydów i ketonów</b>        | <b>57</b> |
| 5.1.1.      | Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną                                     | 57        |
| 5.1.2.      | Reakcja z <i>p</i> -nitrofenylohydrazyną (4-nitrofenylohydrazyną)        | 57        |
| 5.1.3.      | Reakcja z chlorowodorkiem semikarbazydu                                  | 57        |
| 5.1.4.      | Reakcja z chlorowodorkiem hydroksyloaminy (oksymy)                       | 58        |
| 5.1.5.      | Kondensacja aldehydów z dimedonem  | 58        |
| <b>5.2.</b> | <b>Otrzymywanie krystalicznych pochodnych alkoholi</b>                   | <b>59</b> |
| 5.2.2.      | Reakcja z chlorkiem benzoilu (lub chlorkiem 4-nitrobenzoilu)             | 59        |
| 5.2.3.      | Reakcja z bezwodnikiem kwasu ftalowego                                   | 60        |
| 5.2.4.      | Reakcja z izocyjanianem fenylu   | 60        |
| <b>5.3.</b> | <b>Otrzymywanie krystalicznych pochodnych fenoli</b>                     | <b>61</b> |
| 5.3.1.      | Otrzymywanie bromopochodnych   | 61        |
| 5.3.2.      | Otrzymywanie kwasów aryloksyoctowych                                     | 62        |
| <b>5.4.</b> | <b>Otrzymanie krystalicznych pochodnych kwasów karboksylowych</b>        | <b>62</b> |
| 5.4.1.      | Otrzymywanie amidów  | 62        |
| 5.4.2.      | Anilidy (z aniliny lub <i>p</i> -toluidydy)                              | 63        |
| 5.5.1.      | Benzoilowanie wobec pirydyny   | 64        |
| 5.5.2.      | Pochodne acetylowe   | 65        |
| 5.5.3.      | Sole kwasu pikrynowego   | 65        |
| 5.6.1.      | Tworzenie osazonów   | 66        |
| <b>6.</b>   | <b><i>ANALIZA SPEKTRALNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH</i></b>                   | <b>67</b> |
| <b>6.1.</b> | <b>Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego <sup>1</sup>H-NMR</b> | <b>69</b> |
| 6.1.1.      | Analiza <sup>1</sup> H-NMR aldehydów i ketonów                           | 69        |
| 6.1.2.      | Analiza <sup>1</sup> H-NMR alkoholi i fenoli                             | 71        |
| 6.1.3.      | Analiza <sup>1</sup> H-NMR kwasów karboksylowych                         | 72        |
| 6.1.4.      | Analiza <sup>1</sup> H-NMR amin  | 73        |
| 6.1.5.      | Analiza <sup>1</sup> H-NMR cukrów  | 74        |
| 6.1.6.      | Analiza <sup>1</sup> H-NMR zanieczyszczeń i rozpuszczalników             | 74        |
| 6.1.7.      | Uwagi dotyczące sprawozdania z widma <sup>1</sup> H-NMR                  | 75        |
| <b>6.2.</b> | <b>Spektroskopia w podczerwieni IR</b>                                   | <b>77</b> |
| 6.2.1.      | Analiza IR aldehydów i ketonów   | 79        |
| 6.2.2.      | Analiza IR alkoholi i fenoli   | 80        |
| 6.2.3.      | Analiza IR kwasów karboksylowych   | 81        |
| 6.2.4.      | Analiza IR amin  | 82        |
| 6.2.5.      | Analiza IR cukrów  | 84        |
| <b>7.</b>   | <b><i>TABELE DO CHARAKTERYSTYKI POCHODNYCH</i></b>                       | <b>85</b> |
| 7.1.        | Tabele do charakterystyki aldehydów i ketonów                            | 85        |
| 7.2.        | Tabele do charakterystyki alkoholi                                       | 87        |
| 7.3.        | Tabela do charakterystyki fenoli   | 89        |

|      |  |            |
|------|--|------------|
| 7.4. | Tabele do charakterystyki kwasów karboksylowych_____   | 90         |
| 7.5. | Tabela do charakterystyki bezwodników i chlorków kwasowych _____   | 92         |
| 7.6. | Tabela do identyfikacji amidów kwasowych _____   | 92         |
| 7.7. | Tabela do charakterystyki amin i aminokwasów _____   | 93         |
| 7.8. | Tabela do charakterystyki cukrów. _____  | 96         |
| 8.   | <b><i>INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ I WZORY SPRAWOZDAŃ DO ĆWICZEŃ<br/>LABORATORYJNYCH Z CHEMII ORGANICZNEJ</i></b> _____ | <b>97</b>  |
| 8.1. | Instrukcja do ćwiczenia - Krystalizacja z wody _____   | 97         |
| 8.2. | Wzór sprawozdania 1 – Oczyszczanie związku organicznego_____   | 99         |
| 8.3. | Wzór sprawozdania 2 - Identyfikacja i reakcje charakterystyczne cukrów _____                                     | 100        |
| 8.4. | Wzór sprawozdania 3 - Określenie grupy funkcyjnej _____  | 102        |
| 8.5. | Wzór sprawozdania 4 - Wzór sprawozdania z identyfikacji związku organicznego                                     | 103        |
| 9.   | <b><i>LITERATURA</i></b> _____   | <b>105</b> |

# 1. WPROWADZENIE

Najbardziej istotnym zadaniem chemii organicznej jest niewątpliwie wyodrębnianie i określanie budowy związków zarówno pochodzenia naturalnego jak i syntetycznego. Zadanie to w swojej istocie ma charakter analityczny. Dlatego też analiza związków organicznych odgrywa tak wielką rolę we wszelkich poczynaniach chemika organika.

Identyfikacja związku organicznego jest często zadaniem trudnym i skomplikowanym. Ze względu na wielką liczbę i ogromną różnorodność związków organicznych nie można tutaj zastosować tak prostego schematu postępowania, jak ma to miejsce w przypadku analizy związków nieorganicznych. Nie mniej jednak postępowanie analityczne należy prowadzić w sposób systematyczny, umożliwiającą kolejną eliminację tych grup połączeń, do których badana substancja na pewno nie należy.

Wiadomo, że poszczególne człony danego szeregu homologicznego ulegają podobnym przemianom, za które odpowiedzialna jest charakterystyczna grupa funkcyjna. Wiadomo, że w danym szeregu homologicznym zmieniają się właściwości fizyczne takie jak np. temperatura wrzenia lub temperatura topnienia w zależności od długości łańcucha. Określenie wymienionych właściwości pozwala więc wyeliminować szereg związków, do których badana substancja nie należy i zawęzić zakres badań.

Ogólnie przyjęty schemat postępowania analitycznego można ująć w następujących punktach:

1. Wykonanie prób wstępnych, do których należą:
  - a) oznaczanie własności fizycznych i ustalanie czystości badanego związku,
  - b) jakościowe i ilościowe oznaczenie pierwiastków,
  - c) badanie rozpuszczalności.
2. Wykonanie tzw. reakcji grupowych w celu wykrycia grup funkcyjnych i zaszeregowania badanego związku do danej klasy /danego szeregu homologicznego/.
3. Otrzymanie i określenie właściwości pochodnych badanej substancji.
4. Zestawienie wszystkich dotychczasowych wyników analizy i wniosków i porównanie ich z odpowiednimi danymi z piśmiennictwa chemicznego. Całkowita zgodność tych danych stanowi zakończenie identyfikacji.

Należy podkreślić, że przedstawiony schemat jest tylko ogólnym przewodnikiem do metod postępowania. Warunkiem koniecznym dla uzyskania dobrych wyników jest umiejętność zastosowania w każdej sytuacji nabytych wiadomości z chemii organicznej oraz zdolność prawidłowej oceny zaobserwowanych faktów.

W tym miejscu trzeba dodać, że przy identyfikacji związków organicznych obecnie coraz częściej stosuje się metody fizyczne. Należą do nich spektroskopia w nadfiolecie (UV), spektroskopia w podczerwieni (IR), magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), spektroskopia mas (MS) i rentgenowska analiza strukturalna.

## 2. PRÓBY WSTĘPNE

### 2.1. OZNACZANIE WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH I USTALENIE CZYSTOŚCI BADANEJ SUBSTANCJI

Do najważniejszych własności fizycznych, które są pomocne w toku identyfikacji związku organicznego należą: w przypadku ciał stałych – temperatura topnienia, zaś w przypadku cieczy – temperatura wrzenia, a ponadto współczynnik załamania światła i gęstość.

Pewne znaczenie ma także barwa i zapach. Wiadomo bowiem, że przeważająca większość czystych substancji jest bezbarwna. Jeśli badana próbka jest zabarwiona, należy sprawdzić, czy zabarwienie to nie pochodzi od zanieczyszczeń, czy nie ulega zmianie po destylacji lub krystalizacji.

Barwne są następujące ważne grupy związków: związki nitrowe, związki azowe, chinony oraz związki nitrozowe (tylko w formie monomerycznej). Ponadto trzeba pamiętać, że fenole i aminy aromatyczne, szczególnie wielofunkcyjne, wykazują zazwyczaj zabarwienie żółte do brunatnego, spowodowane obecnością śladowych ilości produktów utlenienia.

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.

Jest oczywiste, że obserwacja zarówno barwy jak i zapachu pozwala wyeliminować szereg związków, do których badana substancja należeć nie może.

#### 2.1.1. Oznaczenie temperatury wrzenia

Temperatura wrzenia cieczy stanowi charakterystyczny parametr fizyczny, za pomocą którego można wstępnie ocenić jednorodność badanej substancji. Oznaczenie temperatury wrzenia wykonuje się zazwyczaj przez przeprowadzenie zwykłej destylacji pod normalnym ciśnieniem.

W przypadku, gdy próbka analizowanej substancji jest bardzo mała, stosuje się oznaczenie temperatury w skali mikro, metodą Siwolobowa. Wykonanie takiego oznaczenia przedstawia się następująco: w probówce umieszcza się kapilarę (taką, jakiej używa się do oznaczania temperatury topnienia) zatopionym końcem do góry. 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 zlewce z odpowiednią cieczą grzejną (olej parafinowy lub silikonowy). Następnie ogrzewa się nad koszem 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, spowolni się ogrzewanie. Szybkość wydobywania się pęcherzyków maleje, a gdy pojawi się ostatni pęcherzyk mający tendencję do cofania się, należy natychmiast odczytać temperaturę, która odpowiada temperaturze wrzenia.

### 2.1.2. 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. Sposób wykonania oznaczenia temperatury topnienia został szczegółowo omówiony w części ogólnej.

W tym miejscu należy jedynie przypomnieć, że ostra temperatura topnienia np. w granicach 0,5-1,0 °C jest jedną z najbardziej charakterystycznych cech czystego związku organicznego. Istnieją substancje, które rozkładają się w swojej temperaturze topnienia. Można wówczas zaobserwować w kapilarze, wydzielanie 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.

## 2.2. JAKOŚCIOWE OZNACZANIE PIERWIĄTKÓW

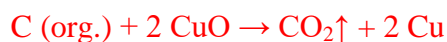
W skład związków organicznych wchodzi zawsze węgiel, a obok niego najczęściej spotykanymi pierwiastkami są: wodór, tlen, azot, siarka i chlorowce. Rzadziej występują fosfor, arsen, antymon, rtęć i inne. Spośród wymienionych pierwiastków tylko tlen nie może być oznaczony bezpośrednio wobec braku odpowiedniej metody.

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 chlorowce w nieorganiczne halogenki.

### 2.2.1. Wykrywanie węgla i wodoru

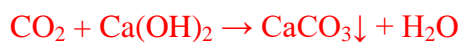
Liczne związki organiczne, np. cukry podczas prażenia ulegają zwęgleniu. Inne palą się mniej lub bardziej kopcącym płomieniem. Zwęglenie próbki lub wydzielanie sadzy jest oczywistym dowodem obecności węgla.

Istnieją jednak takie połączenia 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. Stosuje się wówczas ogrzewanie badanej substancji z tlenkiem miedzi(II) (wg starszego nazewnictwa – tlenek miedziawy).



*Wykonanie:*

Badaną substancję w ilości 0,1 g miesza się w probówce z 1-2 g sproszkowanego i uprzednio wyprażonego tlenku miedzi(II). Probówkę zamyka się korkiem z umieszczoną w nim zgiętą rurką szklaną, której koniec zanurza się w klarownym roztworze wodorotlenku baru lub w wodzie wapiennej. Podczas prażenia węgiel prawie ilościowo przechodzi w dwutlenek węgla, który powoduje zmętnienie wody wapiennej względnie barytowej:



lub



Opisana próba pozwala na jednoczesne wykrycie wodoru. Jeżeli w chłodniejszej części tej probówki pojawią się na ścianach kropelki wody, która osadza się na chłodnych ściankach probówki w postaci kropelek rosy, świadczą one o obecności wodoru w badanej substancji:



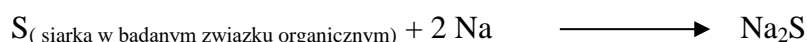
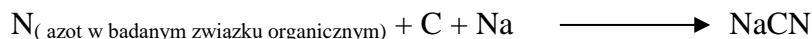
Podczas próby spalania należy zwrócić uwagę na następujące fakty:

- jeśli badana substancja jest stała, czy topi się i czy topnieniu towarzyszy rozkład,
- czy badana substancja jest palna; jaki daje płomień i jaki jest zapach wydzielających się par i gazów,
- czy po spaleniu pozostaje popiół. Jeżeli tak, to do pozostałości należy dodać kilka kropli wody i zbadać odczyn za pomocą papierka lakmusowego lub uniwersalnego. Z kolei 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.

## 2.2.2. Wykrywanie azotu, siarki i fluorowców

### Stapianie badanej substancji z metalicznym sodem

Pierwiastki takie jak: siarka, azot czy fluorowce są połączone najczęściej w związku organicznym z atomem węgla wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym. W celu wykrycia azotu, siarki i chlorowców w związkach organicznych 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, siarczek sodu i halogenki sodu, które łatwo można zidentyfikować.



Sód jest bardzo reaktywnym metalem, przechowywanym pod warstwą nafty. Reaguje z gazami zawartymi w powietrzu, pokrywając się warstwą tlenku, wodorotlenku, a także

węglanami i wodorowęglanami. Wykrywanie powstałych jonów ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) przeprowadza się metodami klasycznej analizy jakościowej nieorganicznej.

### **Stapianie z sodem**

**Uwaga! W pracy z sodem należy zachować szczególną ostrożność. Sód gwałtownie reaguje z wodą. Stapianie z sodem przeprowadza się w okularach ochronnych i pod dygestorium z opuszczoną szybą.**

#### **Wykonanie:**

W małej probówce z miękkiego szkła osadzonej w łapie lub szczypcach umieszcza się około 0,04 g metalicznego sodu (wielkości ziarna grochu) i ostrożnie wprowadza się 0,02 g badanej substancji. Probówkę z zawartością ogrzewa się aż do stopienia sodu i kiedy jego pary podejną 1-2 cm w górę probówki, ostrożnie dodaje się następne 0,02 g badanej substancji, uważając, aby całą substancję wprowadzić na dno, a nie na ścianki probówki (może przy tym nastąpić słaby wybuch, szczególnie w przypadku  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , nitroalkanów i połączeń azowych).

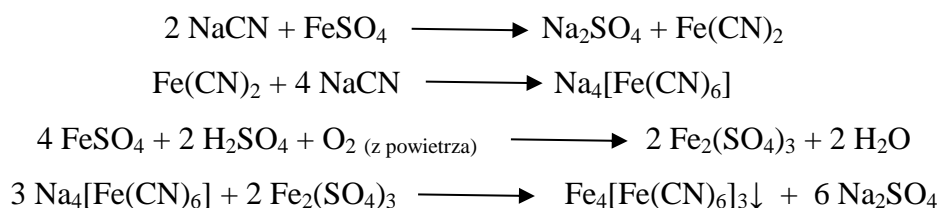
Probówkę ponownie ogrzewa się najpierw ostrożnie, a następnie mocno, aż jej dno rozżarzy się do czerwonego żaru i utrzymuje w tej temperaturze przez 1-2 minut. Po oziębieniu dodaje się około 1 ml etanolu w celu usunięcia nadmiaru sodu i ponownie ogrzewa się. Gorącą probówkę wrzuca się do parowniczkę zawierającej 10 ml wody destylowanej. Jeżeli probówka nie pęknie, rozbija się ją szklaną bagietką.

Otrzymany roztwór po dokładnym wymieszaniu należy przesączyć. Przesącz, który służy do dalszych badań na azot, siarkę i chlorowce powinien być przezroczysty, bezbarwny i alkaliczny. Jeżeli przesącz jest ciemny, próbę stapiania z sodem należy powtórzyć, gdyż rozkład badanej substancji nie był całkowity.

### **2.2.2.1. Wykrywanie azotu**

#### Próba Lassaigne'a

Około 1 cm<sup>3</sup> przesączonego roztworu otrzymanego po stopieniu badanej substancji z sodem ogrzewa się do wrzenia z 1-2 kryształkami bezwodnego lub uwodnionego siarczanu żelaza(II) ( $\text{FeSO}_4$  lub  $\text{FeSO}_4 \cdot x \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Po ochłodzeniu dodaje się rozcieńczonego kwasu siarkowego do odczynu kwaśnego. Wytrącenie się osadu błękitu pruskiego (heksacyjanożelazian(II) żelaza(III)),  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , bądź pojawienie się niebieskiego zabarwienia, świadczy o obecności azotu:



Próba na błękit pruski może być negatywna m.in. w przypadku gdy badana próbka zawiera w swym składzie siarkę i azot i gdy dodano niedostateczną ilość sodu użytą

w procesie stapiania. Stąd w badanym przesączu znajdują się jony tiocyjanianowe ( $\text{SCN}^-$ , jony rodankowe), które np. po zadaniu roztworem  $\text{FeCl}_3$  dają kolor krwistoczerwony, pochodzący od powstałego tiocyjanianu żelaza(III).

Próba Lassaigne'a daje negatywny rezultat w przypadku związków azowych, diazowych, niektórych pochodnych pirolu a także lotnych amin.

#### Próba z benzydynam

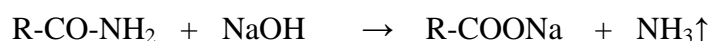
Około 3 ml alkalicznego przesączu otrzymanego po stopieniu badanej substancji z sodem zakwasza się kwasem octowym, po czym mieszając dodaje 2 krople 1% roztworu benzydiny w 50% kwasie octowym, a następnie kroplę 1% roztworu  $\text{CuSO}_4$ , siarczanu(VI) miedzi(II). Jeżeli substancja zawiera azot, wytrąca się niebieski osad lub pojawia się niebieskie zabarwienie.

*Reakcja z benzydynam ma szersze zastosowanie m.in. w analizie chemicznej cukrów (odróżnianie pentoz od heksoz), czy też w kryminalistyce do wykrywania śladów krwi.*

#### Próba na azot luźno związany

Szereg związków organicznych zawierających w swym składzie azot ulega rozkładowi w odpowiednim środowisku z wydzieleniem amoniaku ( $\text{NH}_3$ ), który może być wykryty po charakterystycznym zapachu, ewentualnie za pomocą zwilżonego papierka uniwersalnego, który trzymany jest u wylotu probówki. Metodą tą można wykrywać azot związany w postaci łatwo lotnych grup, takich jak: grupa aminowa ( $-\text{NH}_2$ ), iminowa ( $=\text{NH}$ ), amidowa ( $-\text{CONH}_2$ ) lub imidowa ( $-\text{CONHCO}-$ ).

Do 0,1 g badanej substancji dodaje się 2-3 ml rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu lub potasu. Po dłuższym wytrząsaniu sprawdza się 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. W zależności od związku organicznego ulegającego hydrolizie zasadowej, powstają odpowiednie sole (mocznik hydrolizuje do węglanu sodu, z kolei amid do soli sodowej kwasu karboksylowego) oraz wydziela się amoniak:



#### **2.2.2.2. Wykrywanie siarki**

Obecność siarki można potwierdzić jeśli obserwuje się wytrącanie czarnego osadu siarczku żelaza(II),  $\text{FeS}$ , po dodaniu  $\text{FeSO}_4$  do roztworu po stapianiu z sodem. Osad  $\text{FeS}$  rozpuszcza się po dodaniu rozcieńczonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , z wydzieleniem siarkowodoru (nieprzyjemny zapach).



Do wykrywania siarki występującej w związkach organicznych w postaci grup tiolowej (-SH) lub tioeterowej (-S-) można wykorzystać reakcje hydrolizy alkalicznej i reakcje charakterystyczne jonu S<sup>2-</sup> z nitroprusydkiem sodu lub octanem ołowiu(II).

#### Reakcja z nitroprusydkiem sodu

Do około 1 ml alkalicznego przesączu otrzymanego po stopieniu badanej substancji z sodem dodaje się 4-5 kropli świeżo przygotowanego 0,1% - owego roztworu nitroprusydku sodu [wg IUPAC: pentacyjanonitrozylżelazian(II) disodu], Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]. Pojawienie się ciemnopurpurowego zabarwienia /nietrwałego/ na skutek powstania związku kompleksowego z nitroprusydkiem sodu wskazuje na zawartość siarki w badanym związku:



#### Reakcja z octanem ołowiu(II)

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



### 2.2.2.3. Wykrywanie fluorowców

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

#### Próba Beilsteina

Jest to ogólna próba na fluorowiec jonowy i niejonowy, którą wykonuje się w następujący sposób: na wyprażonym druciku miedziovym umieszcza się odrobinę substancji i wprowadza 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<sup>-</sup> lub CNS<sup>-</sup>. Tutaj zabarwienie płomienia jest wynikiem tworzenia się lotnego cyjanku lub rodanku miedzi(II). Ponadto pozytywną próbę Beilsteina dają: mocznik, tiomocznik, niektóre kwasy organiczne oraz niektóre pochodne pirydyny i chinoliny.

#### Próba na obecność fluorowca jonowego - reakcja z azotanem srebra

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

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

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

2 ml alkalicznego przesączu zakwaszamy rozcieńczonym kwasem azotowym i dodajemy kilka kropli roztworu azotanu srebra. Wytrącanie się osadu od białego do żółtego wskazuje na obecność jonu  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  lub  $\text{I}^-$ . W celu sprawdzenia czy wytrącony osad jest chlorkiem, bromkiem lub jodkiem srebra, obserwuje się jego kolor oraz przeprowadza się próby rozpuszczania.

**Chlorki** powodują powstanie białego osadu (lub zmętnienie roztworu)  $\text{AgCl}$ , który po krótkim czasie zmienia kolor na fioletowy. Osad ten rozpuszcza się w 10% amoniaku, nie rozpuszcza się w 10%  $\text{HNO}_3$ .



**Bromki** dają jasnożółty osad  $\text{AgBr}$ , który zielenieje na świetle. Osad ten trudno rozpuszcza się w 10% amoniaku, a nie rozpuszcza się w 10%  $\text{HNO}_3$ .



**Jodki** tworzą żółty osad  $\text{AgI}$ , który nie rozpuszcza się w 10% amoniaku oraz w 10%  $\text{HNO}_3$



2. *Jeżeli natomiast badana substancja zawierała azot lub siarkę* – to należy usunąć jony siarczkowe i cyjankowe poprzez zakwaszenie alkalicznego przesączu (około 1  $\text{cm}^3$ ) rozcieńczonym kwasem siarkowym (15%) i następnie ogrzewanie w temperaturze wrzenia przez kilka minut, aż do momentu całkowitego odpędzenia lotnego siarkowodoru i cyjanowodoru. Pozostałość rozcieńczyć kilkoma  $\text{cm}^3$  wody destylowanej i postępować jak przy wykrywaniu fluorowca jonowego.

#### Próba z tlenkiem wapnia

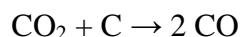
Próba ta daje dobre wyniki niezależnie od obecności azotu i siarki.

#### *Wykonanie:*

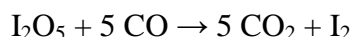
0,05 g badanej substancji miesza się dokładnie w probówce z nadmiarem czystego tlenku wapnia i zawartość praży w płomieniu aż do czerwonego żaru. Gorącą probówkę rozbija się w parownicy zawierającej 10 ml wody destylowanej, otrzymany roztwór zakwasza się kwasem azotowym, sączy i dodaje roztwór azotanu srebra. Wydzielenie się serowatego osadu świadczy o obecności chlorowca.

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.

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 CO<sub>2</sub>, a częściowo w CO. Gazy te przepuszcza się nad węglem ogrzanym do 1100 °C i następuje redukcja CO<sub>2</sub> do tlenku węgla(II):



Otrzymany tlenek węgla(II) wprowadza się do aparatu zawierającego I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, w wyniku czego utlenia się do CO<sub>2</sub>:



Powstały CO<sub>2</sub> oznaczyć można wagowo i z jego masy obliczyć zawartość tlenu.

### 3. 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. Jest to oznaczenie bardzo istotne, ponieważ może dać szereg wskazówek na temat polarności związku i na temat obecności określonych grup funkcyjnych.

Wiadomo, że pomiędzy budową chemiczną, a rozpuszczalnością istnieją pewne zależności. Istnieje np. reguła, która mówi, że o rozpuszczalności decyduje podobieństwo budowy chemicznej substancji rozpuszczalnej do rozpuszczalnika. Z reguły tej wynika, że związki o większej cząsteczce, o dłuższych łańcuchach węglowych będą się rozpuszczać w węglowodorach, benzenie, benzynie, a są nierozpuszczalne w wodzie. Wiadomo, że np. alkohole o dłuższych łańcuchach (od butylowego już począwszy) źle rozpuszczają się w wodzie, ale dobrze w węglowodorach. Przeważa tu bowiem wpływ łańcucha o charakterze hydrofobowym. Natomiast alkohole niższe, gdzie przeważa wpływ grupy hydroksylowej o charakterze hydrofilowym są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Wiadomo także, że w miarę nagromadzenia w cząsteczce grup wodorotlenkowych i karboksylowych (alkohole wielowodorotlenowe, kwasy wielokarboksylowe) rozpuszczalność w wodzie wyraźnie wzrasta, maleje natomiast rozpuszczalność w eterze. Chlorowcopochodne z reguły dobrze rozpuszczają się w węglowodorach lub w eterze, są natomiast nierozpuszczalne w wodzie.

Podobnych przykładów świadczących o pewnych zależnościach między budową i rozpuszczalnością można by przytoczyć znacznie więcej.

W toku wykonywania analizy organicznej oprócz rozpuszczalników obojętnych posługujemy się także tzw. rozpuszczalnikami „reaktywnymi”, to znaczy takimi, w których rozpuszczenie badanej substancji następuje w wyniku reakcji chemicznej. Należą tu np. kwasy lub zasady, w których rozpuszczanie polega na tworzeniu odpowiednich soli. Tak więc 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
3. 5-procentowy roztwór wodorotlenku sodu
4. 5-procentowy roztwór wodorowęglanu sodu
5. 5-procentowy roztwór kwasu solnego
6. Stężony kwas siarkowy(VI)
7. 85-procentowy kwas fosforowy (V)

### **3.1. Stosowane rozpuszczalniki**

#### **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.

#### **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.

#### ***5% wodny roztwór wodorotlenku sodu***

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

#### ***5% roztwór wodorowęglanu sodu***

Rozpuszcza kwasy mocniejsze od kwasu węglowego.

#### ***5% roztwór kwasu solnego***

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

#### ***Stężony kwas siarkowy(VI)***

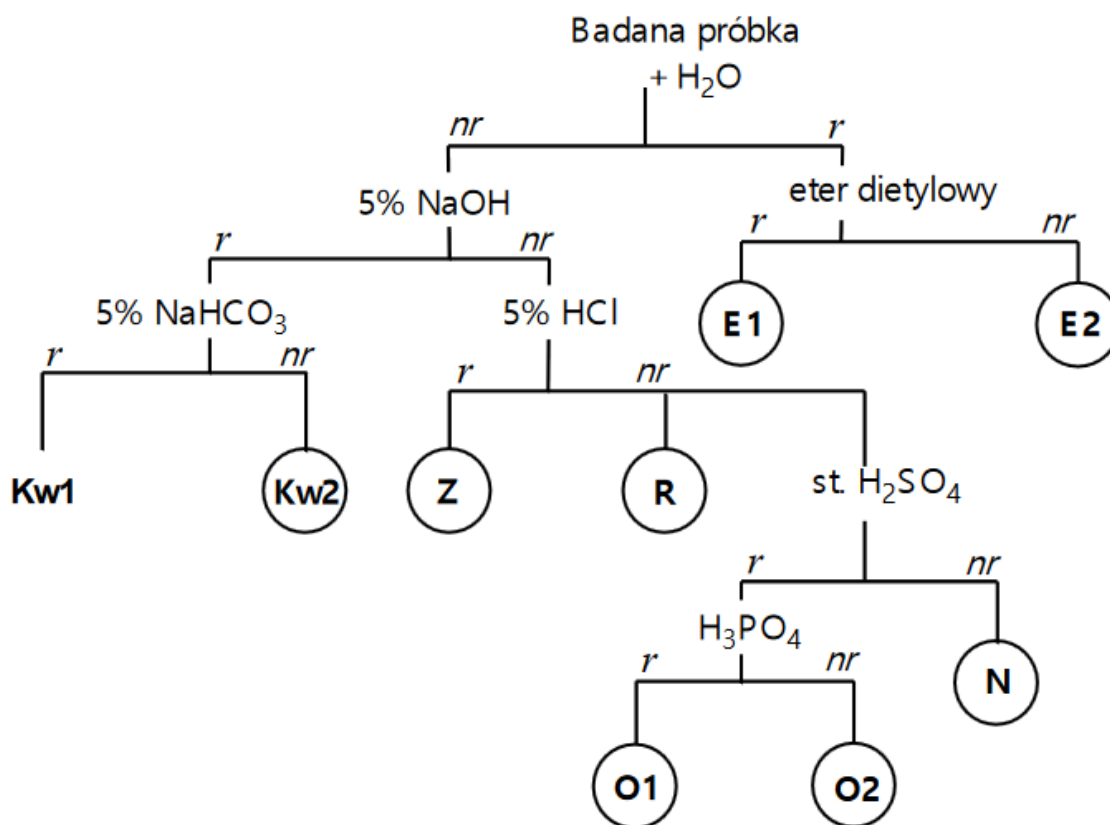
Rozpuszcza większość związków organicznych, z wyjątkiem typowo niereaktywnych substancji niepolarnych.

### 85% kwas fosforowy(V)

Spśród związków rozpuszczalnych jedynie w stężonym  $H_2SO_4$ , rozpuszcza te o wyrównanym stosunku części polarnej i niepolarniej.

### 3.2. Wykonanie oznaczenia rozpuszczalności

Uzyskanie prawidłowego wyniku przy oznaczaniu rozpuszczalności zależy od wykonania badań w ściśle określonych warunkach i z dużą dokładnością. Dodatkowo, szczególną uwagę należy zwrócić na kolejność przeprowadzanych prób (**Rys. 3.2**) oraz użycie dokładnych ilości badanej próbki związku oraz rodzaju stosowanego rozpuszczalnika. W praktycznym wykonaniu do umieszczonej w próbówce badanej substancji rozpuszczalnik dodaje się porcjami, dokładnie wstrząsając.



**Rys. 3.2. Oznaczenie grup rozpuszczalności.** (skrót st. oznacza stężony, nr – nie rozpuszcza się, r – rozpuszcza się).

**Wykonanie:** Około 0,1 g substancji stałej lub 0,2 ml cieczy umieścić w próbówce, a następnie dodać 3 ml określonego rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik wprowadza się stopniowo (po 1 ml), energicznie wstrząsając i obserwuje czy próbka rozpuściła się całkowicie w 3 ml rozpuszczalnika.

*UWAGI:* Substancję uważa się za rozpuszczalną, jeżeli 0,1 g (ciało stałe) lub 0,2 ml (ciecz) rozpuści się w 3 ml rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Podczas badania rozpuszczalności w roztworze wodorowęglanu sodu należy zwracać uwagę na ewentualne wydzielanie się dwutlenku węgla. W przypadku badania rozpuszczalności w eterze dietylowym oraz stężonym  $H_2SO_4$  albo 85%  $H_3PO_4$  należy próbę wykonywać pod dygestorium oraz pamiętać o użyciu suchej probówki!

### 3.4. Grupy rozpuszczalności

Na podstawie wykonanego oznaczenia rozpuszczalności w warunkach wzorcowych z odpowiednio wybranymi rozpuszczalnikami można badaną substancję zakwalifikować do odpowiedniej grupy rozpuszczalności. Pozwala to wyeliminować wszystkie substancje nie należące do tej grupy i tym samym znacznie zawęzić zakres dalszych badań.

Wykonanie rozpuszczalności w kilku określonych rozpuszczalnikach dostarcza informacji na temat budowy oraz właściwości chemicznych badanego związku i pozwala na przyporządkowanie go do jednej z dziewięciu grup według podziału Shrinera, Fusona i Curtina (patrz Tabela 3.4). Ułatwia to identyfikację substancji poprzez ograniczenie ilości koniecznych do wykonania reakcji charakterystycznych.

Wszystkie związki organiczne dzielą się na rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalne w wodzie dzielą się następnie na dwie grupy: rozpuszczalne w eterze ( $E_1$ ) i nierozpuszczalne w eterze ( $E_2$ ).

Związki nierozpuszczalne w wodzie, w zależności od zachowania się wobec 5% roztworu wodorotlenku sodu i 5% roztworu kwasu solnego, dzielą się na trzy grupy, a mianowicie na związki kwaśne, zasadowe i obojętne.

Związki kwaśne, w zależności od zachowania się wobec 5% roztworu wodorowęglanu sodu, dzielą się znowu na dwie grupy. Te, które rozpuszczają się w tym roztworze, są silnymi kwasami ( $Kw_1$ ); te zaś, które są nierozpuszczalne, mają charakter słabych kwasów ( $Kw_2$ ).

Związki rozpuszczalne w 5% roztworze kwasu solnego mają charakter zasadowy ( $Z$ ).

Związki o charakterze obojętnym dzielą się dalej zależnie od ich składu pierwiastkowego. Te, które oprócz węgla, wodoru, tlenu i chlorowców zawierają jeszcze inne elementy tworzą grupę R. Należą tutaj związki obojętne zawierające azot, siarkę i inne rzadziej spotykane pierwiastki.

Pozostałe związki, tzn. te, które zawierają tylko C, H, O i chlorowce dzieli się według zachowania w stężonym kwasie siarkowym(VI). Nierozpuszczalne w nim stanowią grupę N, zaś rozpuszczalne dzieli się znowu na dwie grupy, w zależności od zachowania wobec 85% kwasu fosforowego(V). Te związki, które się w nim rozpuszczają, stanowią grupę  $O_1$ ; nierozpuszczalne - grupę  $O_2$ .

**Tabela 3.4.** Podział związków organicznych na grupy rozpuszczalności (czcionką pogrubioną oznaczono grupy związków, które należy uwzględnić w analizie)

| Grupa rozpuszczalności | Rozpuszczalnik i rozpuszczalność   | Związki organiczne  |
|------------------------|--|---|
| <b>E<sub>1</sub></b>   | Rozpuszczalne w wodzie i eterze etylowym   | Niższe człony homologiczne – obojętne, kwasowe, zasadowe: <b>alkohole, aldehydy, ketony, kwasy</b> , estry, (do 4 atomów węgla), <b>aminy</b> , amidy, nityle (do 5 atomów węgla), pirydyna   |
| <b>E<sub>2</sub></b>   | Rozpuszczalne tylko w wodzie   | Związki polarne: kwasy polihydroksylowe, hydroksykwas, glikole, alkohole polihydroksylowe, <b>cukry</b> , kwasy sulfonowe, <b>aminokwasy</b> , niższe amidy, aminoalkohole, poliaminy   |
| <b>Kw<sub>1</sub></b>  | Rozpuszczalne w 5% NaOH i 5% NaHCO <sub>3</sub> , nierozpuszczalne w wodzie  | Związki kwasowe: <b>kwasy karboksylowe</b> o większej masie cz., kwasy sulfonowe, <b>fenole z podstawnikami elektronoakceptorowymi</b> (np. nitrowymi), <b>aminokwasy aromatyczne i alifatyczno- aromatyczne</b>  |
| <b>Kw<sub>2</sub></b>  | Rozpuszczalne w 5% NaOH, nierozpuszczalne w wodzie i w 5% NaHCO <sub>3</sub>   | Związki słabo kwasowe: <b>fenole</b> , <i>beta</i> -diketony i <i>beta</i> -ketonoestry pierwszo- i drugorzędowe nitrozwiązki, oksymy, tiofenole, tiole, sulfonamidy (z wyjątkiem pochodnych amin drugorzędowych), niektóre bezwodniki i chlorki kwasowe  |
| <b>Z</b>               | Rozpuszczalne w 5% HCl, nierozpuszczalne w wodzie  | Związki zasadowe: <b>aminy pierwszorzędowe alifatyczne i aromatyczne, drugorzędowe aminy alifatyczne i alifatyczno-aromatyczne, trzeciorzędowe aminy alifatyczne i alifatyczno-aromatyczne</b> , hydrazyny  |
| <b>R</b>               | Nierozpuszczalne w wodzie, 5% NaOH i w 5% NaHCO <sub>3</sub>   | <u>Zawierają oprócz węgla, wodoru, tlenu i chlorowców jeszcze inne pierwiastki, azot lub siarkę:</u> nitrozwiązki aromatyczne i trzeciorzędowe, amidy, nityle, <b>aminy z dwoma lub trzema podstawnikami aromatycznymi</b> , związki nitrozo, azoksy, azo i hydrazo, sulfotlenki, sulfony, sulfonamidy amin drugorzędowych, tioetery, niektóre: <b>aminy z podstawnikami elektronoakceptorowymi</b> |
| <b>O<sub>1</sub></b>   | Nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w stężonym H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> i 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | Związki obojętne o liczbie atomów węgla mniejszej niż 9, nie zawierające azotu i siarki: <b>alkohole, aldehydy, ketony</b> oraz estry   |
| <b>O<sub>2</sub></b>   | Nierozpuszczalne w wodzie i 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , rozpuszczalne w stężonym H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Związki obojętne o liczbie atomów węgla większej niż 9, nie zawierające azotu i siarki: <b>alkohole, aldehydy, ketony</b> oraz estry, etery, węglowodory nienasycone, niektóre węglowodory aromatyczne  |
| <b>N</b>               | Nierozpuszczalne   | Związki nie zawierające azotu i siarki, nasycone węglowodory alifatyczne, cykloalkany, węglowodory aromatyczne, pochodne chlorowcowe węglowodorów, etery diarylowe.   |

### 3.5. Omówienie poszczególnych grup rozpuszczalności

#### 3.5.1. Grupa E<sub>1</sub>

Do tej grupy należą małowcząsteczkowe związki rozpuszczalne w wodzie i w eterze. Grupa ta dzieli się na 4 podgrupy zależnie od odczynu na lakmus i od składu elementarnego substancji:

##### A. Związki obojętne na lakmus

W grupie tej występują związki niezawierające azotu i siarki. Chlorowec 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. Chlorowec może być obecny. Wykonujemy reakcje grupowe na obecność kwasów, hydrokys kwasów i chlorokwasów, fenoli, chlorków i bezwodników kwasowych.

##### C. Związki zasadowe na lakmus

Występują związki zawierające azot. Chlorowec 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, alkilowane, imidy, nitryle, karbaminiany oraz związki siarki.

#### 3.5.2. Grupa E<sub>2</sub>

Do grupy E<sub>2</sub> 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, SO<sub>3</sub>H, jak również sole amin i kwasów.

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

Występują tu kwasy wielozasadowe i hydrokys kwasy.

##### 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.

### 3.5.3. Grupa Kw<sub>1</sub>

Do grupy Kw<sub>1</sub> 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. -NO<sub>2</sub>)
6. Ketokwasy

B. Związki zawierające azot, rzadziej siarkę i chlorowce

Należą do nich:

1. Cyjanokwasy i aminokwasy
2. Chlorowcokwasy
3. Nitrokwasy

### 3.5.4. Grupa Kw<sub>2</sub>

Do grupy tej należą związki nierozpuszczalne ani 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, związki nitrowe I – rzędowe i II – rzędowe, fenole zawierające grupę CN i NO<sub>2</sub>.

C. Związki siarkowe

Należą tu merkaptany, tiofenole i pochodne sulfonamidowe amin pierwszorzędowych.

### 3.5.5. Grupa Z

Do tej grupy należą związki nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie solnym. Związki te zawierają azot. Siarka i chlorowec mogą być

w nich obecne. Grupa ta zawiera aminy wszystkich trzech rzędów /alifatyczne i aromatyczne/. Mogą się znaleźć pochodne hydrazyny oraz związki posiadające dodatkowe grupy funkcyjne: -OH, -CO, -CN, -NO<sub>2</sub>.

### 3.5.6. 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.

### 3.5.7. Grupy O<sub>1</sub> i O<sub>2</sub>

Należą tu związki obojętne nierozpuszczalne w wodzie, lecz rozpuszczalne w stężonym kwasie siarkowym i fosforowym – O<sub>1</sub>; lub nierozpuszczalne w H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – O<sub>2</sub>.

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

### 3.5.8. Grupa N

Do tej grupy należą związki niezawierające azotu ani siarki nierozpuszczalne w kwasie siarkowym(VI) i fosforowym(V). Należą tu węglowodory alifatyczne, cykloalkany, węglowodory aromatyczne i chlorowcopochodne tych wszystkich węglowodorów oraz diaryloetery.

## 4. REAKCJE GRUPOWE

Wykonanie prób wstępnych, a w szczególności jakościowe oznaczenie pierwiastków oraz określenie rozpuszczalności dostarcza wielu cennych informacji na temat charakteru badanej substancji. Należy jednak pamiętać, że w danej grupie rozpuszczalności mogą się znaleźć związki zawierające różne grupy funkcyjne. Z drugiej strony związki z tą samą grupą funkcyjną mogą należeć do różnych grup rozpuszczalności (np. w zależności od długości łańcucha węglowego). Dlatego też w toku postępowania analitycznego należy w dalszej

kolejności wyjaśnić jaką grupę lub grupy funkcyjne zawiera badana substancja. Do tego celu służą pewne reakcje chemiczne zwane reakcjami grupowymi.

Każdą taką reakcję należy wykonywać bardzo starannie według podanego przepisu, a wyprowadzając wnioski – pamiętać, że niewiele jest odczynników swoistych tylko dla danej grupy funkcyjnej. Czasem wskutek różnych reakcji ubocznych niektóre związki mogą dawać reakcje charakterystyczne z odczynnikiem grupowym, sugerującym obecność grupy, której wcale nie zawierają.

*Należy pamiętać, że dla wiarygodnej analizy należy wykonać co najmniej dwie niezależne reakcje grupowe.*

W przypadku, gdy dwie różne reakcje grupowe dają różne wyniki – jedna wynik pozytywny, a druga negatywny – należy starannie rozważyć ich wartość.

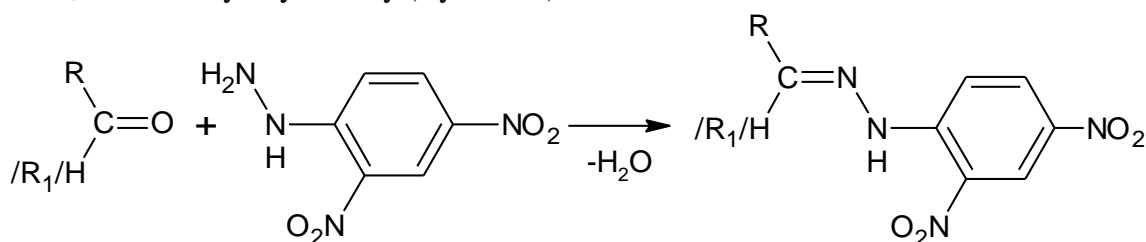
#### 4.1. REAKCJE GRUPOWE ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH

Związkami z grupą karbonylową są **aldehydy i ketony**. Ich reaktywność wiąże się z występowaniem w obu związkach silnie spolaryzowanej grupy karbonylowej (C=O), tym samym atom węgla posiada deficyt elektronów i jest podatny na atak odczynników nukleofilowych.

*Identyfikację należy zacząć od potwierdzenia, że w badanej próbce występuje grupa karbonylowa. Dopiero w następnej kolejności należy rozstrzygnąć, czy badana substancja należy do aldehydów, czy też ketonów, wykorzystując różnice w reaktywności tych grup związków (reakcja utleniania, substytucja na węglu  $\alpha$ ).*

##### 4.1.1. Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną

Najczęściej stosowanym odczynnikiem do wykrywania połączeń karbonylowych jest 2,4-dinitrofenylohydrazyna. W wyniku reakcji powstają najczęściej krystaliczne, rzadziej oleiste 2,4-dinitrofenylohydrazony (Rys. 4.1.1).



Rys. 4.1.1. Reakcja aldehydu lub ketonu z 2,4-dinitrofenylohydrazyną

Wykonanie:

Do 3 ml przygotowanego roztworu odczynnika z 2,4-dinitrofenylohydrazyną dodaje się 2 krople (0,1 g) badanej substancji i mocno wytrząsa. Wydzielenie się osadu lub oleju od razu lub po upływie 5-10 minut świadczy o obecności grupy karbonylowej.

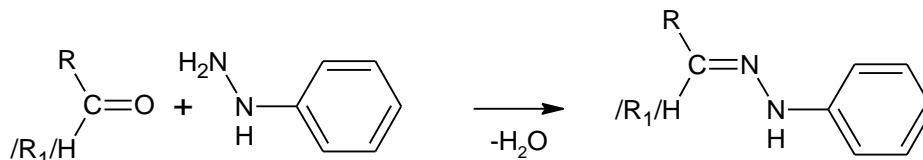
*Próba ta daje jednoznaczną odpowiedź, tzn. jeśli w badanym związku występuje grupa karbonylowa, obserwuje się wytrącanie żółtopomarańczowego lub nawet czerwonego osadu.*

Odczynnik:

- 2,4-Dinitrofenylohydrazyna r-r (odczynnik)

#### 4.1.2. Reakcja z fenylhydrazyną

Fenylhydrazyna jest odczynnikiem stosowanym obok jej dinitro pochodnej do wykrywania połączeń karbonylowych. W jej wyniku powstają najczęściej krystaliczne fenylhydrazony (Rys. 4.1.2).



Rys. 4.1.2. Reakcja aldehydu lub ketonu z fenylhydrazyną

Wykonanie:

- dla substancji rozpuszczalnych w wodzie: Do 2 ml odczynnika (roztwór fenylhydrazyny) dodaje się 3-5 kropli (0,1-0,5 g) badanej substancji. Osad lub olej może się wytrącić już na zimno albo po lekkim ogrzaniu na łaźni wodnej i ponownym ochłodzeniu.
- dla substancji nierozpuszczalnych w wodzie: 0,1-0,5 g badanej substancji rozpuszcza się w 2 ml etanolu i powoli wkrapla wodę do pierwszego trwałego zmętnienia. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się ok. 0,2 ml czystej fenylhydrazyny. Jeżeli w ciągu 15 minut nie wytrąci się osad, dodaje się kroplę kwasu octowego i ogrzewa kilka minut na łaźni wodnej.

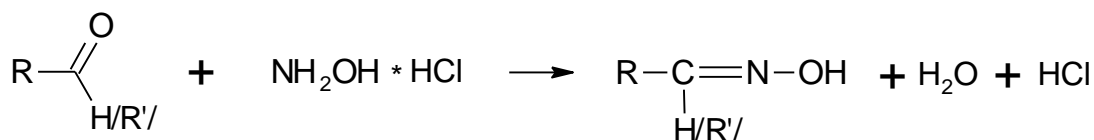
Wytrącenie się osadu lub oleju w a) lub b) po ochłodzeniu świadczy o obecności ugrupowania karbonylowego.

Odczynniki:

- Fenylhydrazyna r-r (odczynnik)
- Etanol

#### 4.1.3. Reakcja z chlorowodorkiem hydroksyloaminy

W reakcji kondensacji grupy karbonylowej z hydroksyloaminą powstaje oksym, który nie posiada własności zasadowych. Próba ta polega na obserwacji zmiany barwy wskaźnika /oranżu metylowego, błękitu bromotymolowego lub papierka uniwersalnego/ występującej wskutek wydzielania się chlorowodoru (Rys. 3.1.3).



Rys. 3.1.3. Reakcja z chlorowodorkiem hydroksyloaminy

Wykonanie:

Przed wykonaniem tej próby należy zawsze sprawdzić odczyn badanej substancji.

- Jeżeli substancja ma charakter obojętny – do kilku kropli odczynnika (r-r chlorowodoru hydroksyloaminy) dodaje się kryształek lub jedną kroplę badanej substancji i ogrzewa się do wrzenia. Zmiana barwy z pomarańczowej na czerwoną wskazuje na obecność grupy karbonylowej,

- b) Jeżeli substancja ma charakter kwaśny lub zasadowy – do 1 ml roztworu wskaźnika dodaje się około 0,2 g lub kilka kropli badanej substancji, doprowadza odczyn substancji do obojętnego (poprzez dodanie roztworu rozcieńczonej zasady lub kwasu) i dalej postępuje jak w punkcie a).

*Odczynnik:*

- Chlorowodoru hydroksyloaminy r-r (odczynnik)

#### 4.1.4. Odróżnienie aldehydów od ketonów

Wszystkie metody prowadzące do odróżnienia aldehydów od ketonów oparte są na wykorzystaniu redukcyjnych własności aldehydów. Aldehydy, w przeciwieństwie do ketonów, ulegają utlenieniu do kwasów przy użyciu nawet słabych utleniaczy ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ).

##### 4.1.4.1. Próba Tollensa

Próba Tollensa polega na redukcji amoniakalnego roztworu tlenku srebra(I) do metalicznego srebra, które osadza się na probówce – stąd też nazwa „próba lustra srebrowego”.



Reakcję tę dają zarówno aldehydy alifatyczne, jak i aromatyczne. Redukcja ta najłatwiej przebiega w przypadku aldehydów alifatycznych o małej masie cząsteczkowej.

*Wykonanie:*

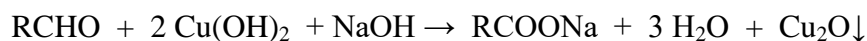
1. Przygotowanie odczynnika: W czystej probówce miesza się 2 ml 5% roztworu azotanu srebra i jedną kroplę 10% wodorotlenku sodu. Następnie przy ciągłym mieszaniu dodaje się kroplami 15% roztwór amoniaku aż do zaniku osadu tlenku srebra ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ).  
*Odczynnik powinien być świeżo przyrządzony i nie może być przechowywany (tworzą się związki wybuchowe).*
2. Wykonanie próby: Do 3 ml odczynnika dodaje się 3 krople badanej substancji (gdy badana substancja jest nierozpuszczalna w wodzie, należy ją rozpuścić w jak najmniejszej objętości alkoholu). Po zmieszaniu pozostawia się w temperaturze pokojowej i obserwuje powstanie tzw. lustra, które świadczy o obecności aldehydów.

*Odczynniki:*

- Azotan srebra(I) 5%
- Wodorotlenek sodu 10%
- Amoniak 15%

##### 4.1.4.2. Próba Trommera

Reakcję tą dają aldehydy i cukry redukujące (patrz rozdz. 4.7.3.2).



Wykonanie próby:

Do 0,5 ml 10% roztworu  $\text{CuSO}_4$  dodaje się 10% roztwór  $\text{NaOH}$  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.

Odczynniki:

- Siarczan miedzi(II)
- Wodorotlenek sodu 10%

#### 4.1.5. Odróżnienie aldehydów alifatycznych od aromatycznych

##### 4.1.5.1. Reakcja z odczynnikiem Benedicta

Odczynnik Benedicta redukują tylko aldehydy alifatyczne, służy on także do wykrywania większości cukrów redukujących.



lub



Wykonanie:

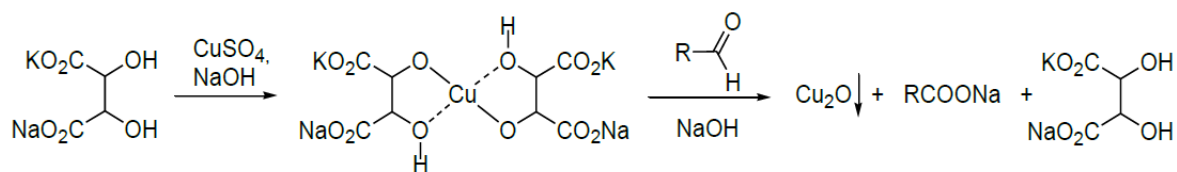
Około 0,1 g badanej substancji rozpuszcza się w 2 ml wody i dodaje się 2 ml odczynnika Benedicta. Po zmieszaniu ogrzewa się do wrzenia. Wytrącenie się ceglastoczerwonego osadu świadczy o obecności aldehydu alifatycznego.

Odczynnik:

- Odczynnik Benedicta (zawiera: cytrynianu sodu, węglanu sodu, siarczanu miedzi)

##### 4.1.5.2. Reakcja z odczynnikiem Fehlinga

Odczynnik Fehlinga jest mieszaniną roztworu  $\text{CuSO}_4$  w kwasie siarkowym (Fehling I) i alkalicznego roztworu winianu sodowo-potasowego (Fehling II). Utlenia on aldehydy alifatyczne, czego wynikiem jest powstawanie ceglastego osadu  $\text{Cu}_2\text{O}$  (jony  $\text{Cu}^{2+}$  redukują się do jonów  $\text{Cu}^+$ ). Winian sodowo-potasowy tworzy z jonami  $\text{Cu}^{2+}$  związek kompleksowy, tym samym zapobiega to powstawaniu osadu  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .



Rys. 4.1.5.2. Reakcja z odczynnikiem Fehlinga

Reakcji tej ulegają zazwyczaj aldehydy alifatyczne oraz cukry redukujące. Większość aldehydów aromatycznych oraz ketony dają negatywny wynik tej reakcji. Dla aldehydów aromatycznych w środowisku zasadowym zachodzi szybsza reakcja Cannizarro.

*Wykonanie:*

Około 0,2 g badanej substancji rozpuszcza się w 5 ml wody i dodaje 2,5 ml **Fehlinga I** i 2,5 ml **Fehlinga II**, a następnie miesza się i ogrzewa przez kilka minut na łaźni wodnej.

Wydzielenie ceglastoczerwonego osadu tlenku miedzi(I) świadczy o obecności aldehydów.

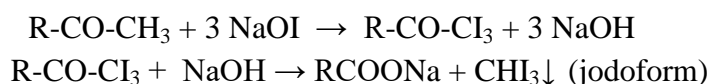
*Odczynniki:*

- *Fehling I* ( $\text{CuSO}_4$  w wodzie zakwaszonej  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- *Fehling II* (winian sodowo-potasowy (sól Seignerra),  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )

#### 4.1.6. Wykrywanie metyloketonów

##### 4.1.6.1. Próba jodoformowa

Reakcję tę dają związki zawierające ugrupowania  $\text{CH}_3\text{-CO-}$  związane z wodorem, alkilem, aryłem lub alkohole, które w warunkach reakcji utleniają się do wyżej wymienionych połączeń:



*Uwaga: Reakcja ta zachodzi też dla II-rzędowych alkoholi o wzorze ogólnym  $\text{R-CH(OH)-CH}_3$ .*

*Wykonanie:*

0,1 g lub 5 kropli badanej substancji rozpuszcza się w 2 ml wody. Jeśli substancja nie jest rozpuszczalna w wodzie należy ją rozpuścić w mieszaninie wody i dioksanu. Do tak otrzymanego roztworu dodaje się 2 ml 5% roztworu wodorotlenku sodu, a następnie przy częstym wstrząsaniu dodaje się roztwór **jodu w jodku potasu** aż do uzyskania trwałego zabarwienia i pozostawia na 2-3 min. Jeżeli jodoform nie wydzieli się w temperaturze pokojowej, wówczas próbkę należy ogrzać w temp. 60 °C. Produkt reakcji, po rozcieńczeniu równą objętością wody, pozostawia się na 10 minut. Wydzielenie się żółtego osadu o charakterystycznym zapachu świadczy o obecności wyżej wymienionych ugrupowań.

*Odczynniki:*

- 5% roztworu wodorotlenku sodu
- Jod w jodku potasu ( $\text{I}_2$  w  $\text{KI}$ )

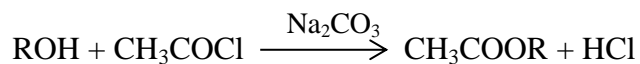
## 4.2. REAKCJE GRUPOWE ALKOHOLI

Alkohole to pochodne węglowodorów alifatycznych zawierające grupę  $\text{-OH}$  połączoną z atomem węgla o hybrydyzacji  $\text{sp}^3$ . W analizie wykorzystuje się różnice w reaktywności alkoholi o różnej rzędowości w reakcjach substytucji nukleofilowej ( $\text{S}_{\text{N}}1$  i  $\text{S}_{\text{N}}2$ ). Zdolność reagowania z odczynnikiem nukleofilowym, a więc i zasadowość, rośnie wraz z rzędowością, natomiast kwasowość maleje. Charakterystyczne, zależne od rzędowości

zachowanie alkoholi obserwuje się również w reakcjach utlenienia.

#### 4.2.1. Reakcja acetylowania

W celu wykrycia obecności grupy hydroksylowej stosuje się najczęściej reakcję acetylowania chlorkiem acetylu lub bezwodnikiem octowym:



*Wykonanie:*

W probówce wytrząsa się 1 ml badanej substancji z 1 ml chlorku acetylu. W przypadku obecności alkoholu obserwuje się efekt cieplny i wydzielenie chlorowodoru, natomiast po wylaniu zawartości probówki do około 5 ml wody wydziela się olej lub osad. Po zobojętnieniu nadmiaru kwasu węglanem sodu ( $\text{NaHCO}_3$ ) często pojawia się przyjemny owocowy zapach.

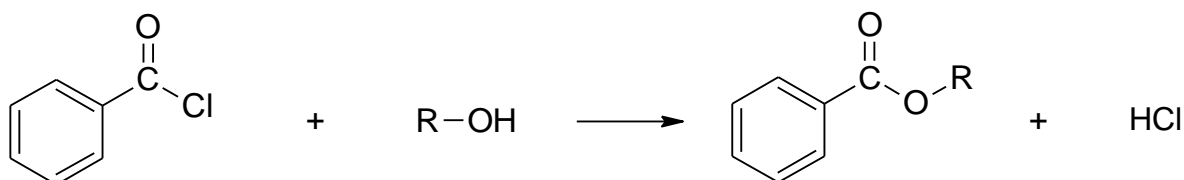
***Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !***

*Odczynniki:*

- Chlorek acetylu
- $\text{NaHCO}_3$

#### 4.2.2. Reakcja benzoilowania

Obok reakcji acetylowania wykorzystuje się często reakcję benzoilowania za pomocą chlorku benzoilu:



*Rys. 4.2.2. Reakcja alkoholu z chlorkiem benzoilu*

*Wykonanie:*

W probówce umieszcza się 1 ml badanej substancji i 0,5 ml chlorku benzoilu, a następnie ostrożnie dodaje 2,5 ml 10% roztworu wodorotlenku sodu. Probówkę zamyka się korkiem i energicznie wstrząsa, aż do zaniku zapachu chlorku benzoilu.

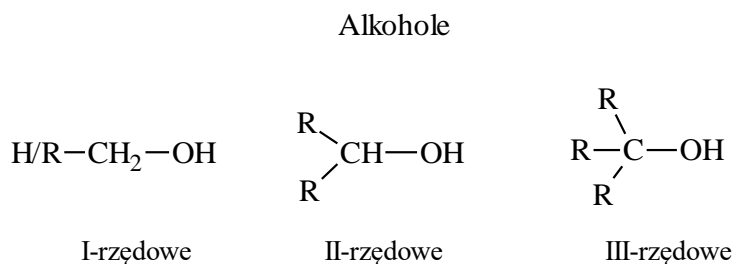
Wydzielenie się oleju lub osadu świadczy o obecności alkoholu.

***Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !***

*Odczynniki:*

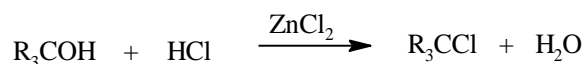
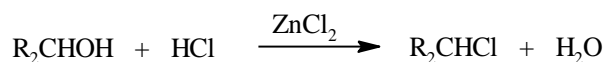
- Chlorek acetylu
- $\text{NaOH}$  10%

### 4.2.3. Rozróżnianie alkoholi I-, II- i III-rzędowych



#### 4.2.3.1. Próba Lucasa – reakcja z kwasem solnym i chlorkiem cynku(II)

- próba na alkohole II- i III-rzędowe (dla alkoholi do C<sub>6</sub>)



W reakcji alkoholi z roztworem ZnCl<sub>2</sub> w kwasie solnym można odróżnić ich rzędowość. Jest to tzw. próba Lucasa. Wyższe alkohole (powyżej sześciu atomów węgla) nie rozpuszczają się w odczynniku Lucasa i przy wstrząsaniu tworzą emulsję, która może powodować mylną interpretację wyniku.

*Wykonanie:*

0,5 ml badanej substancji miesza się z 5 ml odczynnika Lucasa. Probówkę zamyka się korkiem i mocno wytrząsa przez chwilę, a następnie pozostawia w spokoju i obserwuje po jakim czasie pojawi się zmętnienie lub rozwarstwienie cieczy wskutek wydzielania się halogenku alkilu.

*Alkohole III-rzędowe reagują najszybciej – od razu powstaje zmętnienie i w krótkim czasie widoczne jest rozwarstwienie cieczy.*

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

*Alkohole I-rzędowe w tych warunkach nie reagują, za wyjątkiem alkoholu benzyłowego, allilowego i cynamonowego.*

*Odczynnik:*

- odczynnik Lucasa (chlorku cynku(II) w stężonym HCl)

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

#### 4.2.3.2. Próba ze stężonym kwasem solnym

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

Wykonanie:

W probówce umieścić 2 ml stężonego kwasu solnego i 2 krople badanego alkoholu.

Zmętnienie lub utworzenie się dwóch warstw ciągu 2-10 minut wskazuje na obecność alkoholu III-rzędowego.

W przypadku alkoholi I- i II-rzędowych nie obserwuje się widocznych zmian.

Odczynnik:

- stężony kwas solny

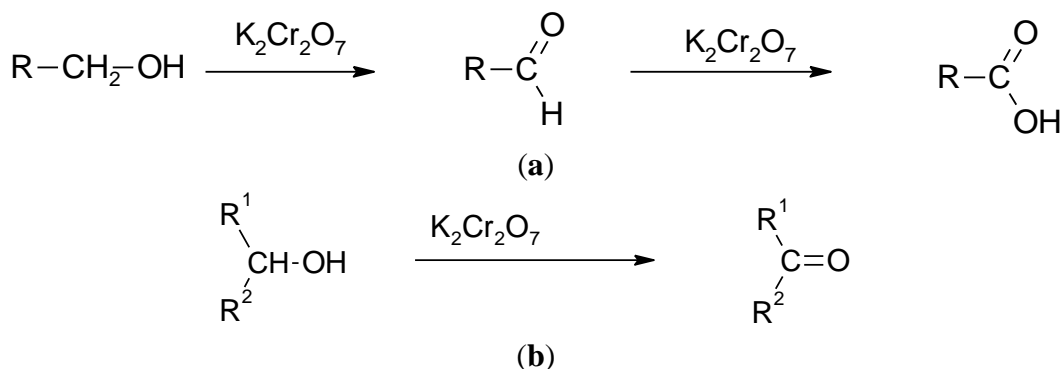
#### 4.2.3.3. Reakcja z kwasem nitrochromowym - utlenianie alkoholi

- próba na alkohole I- i II-rzędowe

Większość alkoholi I i II-rzędowych ulega utlenieniu pod wpływem kwasu nitrochromowego, który tworzą mieszanina  $K_2Cr_2O_7$  i  $HNO_3$ .

Alkohole III-rzędowe się nie utleniają.

Próbie tę wykonuje się tylko w przypadku konieczności rozróżnienia rzędowości alkoholi, a nie stwierdzenia ich obecności, ponieważ pozytywny wynik reakcji daje większość związków ulegających reakcji utleniania.



Rys. 4.2.3.3. Utlenianie alkoholi w reakcji z  $K_2Cr_2O_7$ : (a) I- i (b) II-rzędowych

Wykonanie:

Do 1 ml r-r kwasu azotowego(V) dodaje się 2-3 krople 5% wodnego roztworu  $K_2Cr_2O_7$ , a następnie 0,5-1 ml badanego związku (związki nierozpuszczalne w wodzie dodaje się do mieszaniny kwasu i dwuchromianu w ilości 0.2 ml lub 0.2 g po zmieszaniu z 1 ml acetonu) i starannie wytrząsa. Probówkę pozostawia się pod dygestorium na kilka minut. Pojawienie się niebieskiego (lub niebieskoszafirowego) zabarwienia (w ciągu 5 min) wskazuje na obecność I- lub II-rzędowego alkoholu.

*Uwaga: Reakcję należy wykonać pod wyciągiem!*

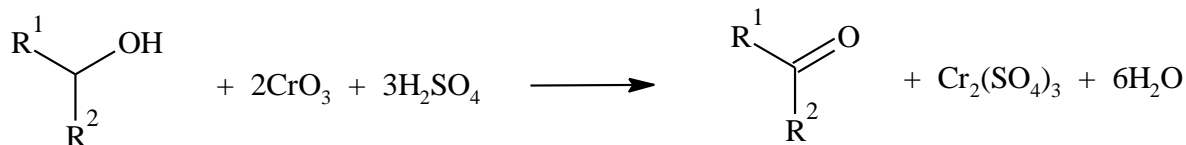
Odczynniki:

- Kwas azotowy(V) 7,5 mol/dm<sup>3</sup>
- $K_2Cr_2O_7$  5% r-r

#### 4.2.3.4. Reakcja z kwasem chromowym

- reakcja z odczynnikiem Bordwella-Wellmana

Alkohole I i II- rzędowe w tych warunkach ulegają utlenieniu i obserwuje się zmianę barwy na zieloną.



Rys. 4.2.3.4.. Reakcji alkoholi II-rzędowych z odczynnikiem Bordwella i Wellmana (z kwasem chromowym)

Wykonanie:

Rozpuścić 10 kropli badanego alkoholu (lub 0,2 g zmieszanego w 1 ml acetonu) i dodać 1 kroplę odczynnika Bordwella-Wellmana. Mieszaninę wytrząsać przez 10 sekund, a następnie zaobserwować zmianę barwy. Alkohole I- i II-rzędowe dają zabarwienie zielonożółte, zielonobrunatne lub błękitnozielone, natomiast alkohole III-rzędowe nie powodują zmiany zabarwienia roztworu.

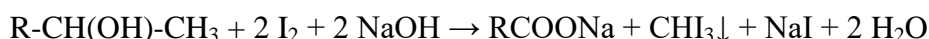
Odczynnik:

- Odczynnik Bordwella-Wellmana ( $\text{CrO}_3$  w  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

#### 4.2.3.5. Próba jodoformowa

- próba na alkohole II-rzędowe

Alkohole II-rzędowe, posiadające grupę metylową przy tym samym atomie węgla co grupę hydroksylową, dają analogicznie do metyloketonów pozytywny wynik próby jodoformowej - wytrąca się żółty osad jodoformu,  $\text{CHI}_3$  (wykonanie patrz rozdz. 4.1.6.1).



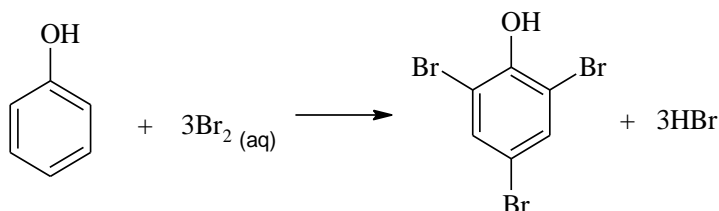
### 4.3. REAKCJE GRUPOWE FENOLI

Fenolami nazywamy związki, które powstają przez podstawienie w benzenie (lub innym pierścieniu aromatycznym) jednego lub kilku atomów wodoru grupami wodorotlenowymi. Słabo rozpuszczają się w wodzie i najczęściej mają charakterystyczny, ostry zapach. W odróżnieniu od alkoholi rozpuszczają się w 5% roztworze wodorotlenku sodu. Natomiast nie rozpuszczają się w 5% roztworze wodorowęglanu sodu, w przeciwieństwie do kwasów karboksylowych.

Fenole, na skutek aktywującego wpływu grupy  $-\text{OH}$ , łatwo ulegają typowym reakcjom substytucji elektrofilowej, w tym szczególnie reakcje bromowania oraz sprzęgania ze związkami diazoniowymi (tworzenie barwników azowych) są wykorzystywane w ich analizie. Dodatkowo do identyfikacji fenoli wykorzystywana jest reakcja z  $\text{FeCl}_3$  (powstają barwne kompleksy) czy reakcja Liebermanna z mieszaniną kwasu azotowego(III) i stężonego siarkowego(VI).

### 4.3.1. 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 lub żółty produkt.



Rys. 4.3.1. Reakcja fenolu z wodą bromową (powstaje 2,4,6-tribromofenol).

*Wykonanie:*

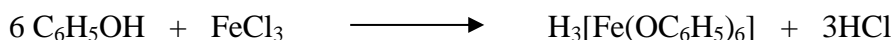
Do probówki dodać 0,2 g badanego związku i 5 ml wody (lub etanolu), po rozpuszczeniu dodawać kroplami wodę bromową, aż do utrzymania się jasnożółtej barwy. Na obecność fenolu wskazuje początkowe odbarwienie wody bromowej i następnie wydzielanie osadu produktu bromowania. Dodanie większej ilości odczynnika pozwala na otrzymanie osadu tribromopochodnej fenolu.

*Odczynnik:*

- Woda bromowa

### 4.3.2. Reakcja z chlorkiem żelaza(III)

Większość fenoli, enoli, kwasów hydroksamowych i niektóre oksymy reagują z  $\text{FeCl}_3$ , tworząc barwne związki kompleksowe. Barwa tych połączeń zależy od rodzaju fenolu, użytego rozpuszczalnika i stężenia reagentów. Większość fenoli daje zabarwienie niebieskie, zielone, czerwone lub fioletowe. Reakcji tej nie dają estry i etery fenoli oraz reakcja ta nie zachodzi w roztworze alkalicznym.



Rys. 4.3.2. Reakcja fenolu z  $\text{FeCl}_3$ .

*Wykonanie:*

3 krople (0,05 g) badanej substancji rozpuszcza się w 3 ml wody (lub 40% etanolu), a następnie dodaje się 1 kroplę 2,5% roztworu  $\text{FeCl}_3$  i obserwuje pojawienie się zabarwienia (czasem tylko przejściowego).

Fenole dają kompleksy o barwie zielonej, niebieskiej, fioletowej lub purpurowej. Jeżeli w roztworze wodnym próba jest negatywna (powstanie żółtego lub pomarańczowego zabarwienia), można próbę powtórzyć w roztworze alkoholowym.

**Uwaga: Można wstępnie zidentyfikować związek w zależności od zabarwienia:**

- **fioletowe:** fenol, rezorcyna, 4-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksybenzaldehyd, 1-naftol, aldehyd salicylowy,

- **niebieskofioletowe:** 2,3-dimetylofenol,

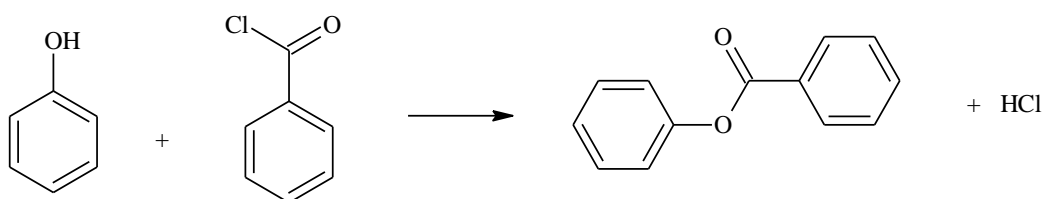
- **niebieskie:** *o*-krezol, *m*-krezol, *p*-krezol, 2,3-dwumetylofenol, hydrochinon, floroglucyna,
- **zielone:** pirokatechina (*o*-dihydroksybenzen), aldehyd 3,4-dwuhydroksybenzenowy, 2-naftol,
- **niebieskozielone:** kwas 3,4-dihydroksybenzoesowy,
- **czerwone:** kwasy nitrosalicylowe, kwas *o*-hydroksyizoftalowy

Odczynnik:

- $\text{FeCl}_3$  2,5% r-r

### 4.3.3. Reakcja acylowania i benzoilowania

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



Rys. 4.3.3. Reakcja fenolu z chlorkiem benzoilu – otrzymywanie benzoesanu fenylu.

Wykonanie:

W probówce do 1 ml chlorku benzoilu (lub chlorku acetylu) dodaje się kroplami 0,2 g badanej substancji, następnie całość dokładnie wytrząsa się i obserwuje czy wydziela się chlorowodór. Jeśli reakcja nie zaszła mieszaninę 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.

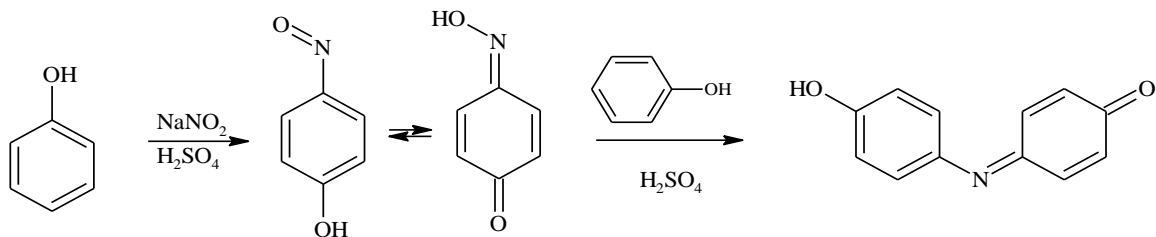
**Uwaga: Reakcję należy wykonać pod dygestorium!**

Odczynnik:

- chlorek benzoilu (lub acetylu)

### 4.3.4. Reakcja Liebermana – próba indofenolowa

- dla fenoli nieposiadających podstawników jednocześnie w pozycji *orto* i *para*



Rys. 4.3.4. Reakcja Liebermana.

Reakcję tę dają zarówno fenole, jak i fenoletery niepodstawione w położeniu *para*. Fenole w mieszaninie kwasów azotowego(III) i stężonego siarkowego(VI) tworzą barwne produkty C-nitrozowania w położeniu *para*. Pozytywny wynik tej reakcji dają też związki

aromatyczne z grupami dialkiloaminowymi. Z kolei negatywny wynik próby dają nitrofenole i fenole podstawione grupami -CHO, -COOH i -COCH<sub>3</sub>.

Wykonanie:

**Uwaga: Reakcję należy wykonać pod dygestorium!**

W probówce rozpuszcza się kryształek azotanu(III) sodu (nazwa zwyczajowa: azotynu sodu) w kilku kroplach stężonego kwasu siarkowego(VI), a następnie do tak sporządzonego roztworu dodaje się 0,02 g (lub 2 krople) badanej substancji 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 pogłębia).

Po ochłodzeniu próbkę alkalizuje się 20% roztworem wodorotlenku sodowego.

W przypadku obecności fenoli barwa zazwyczaj pozostaje zielona lub niebieska.

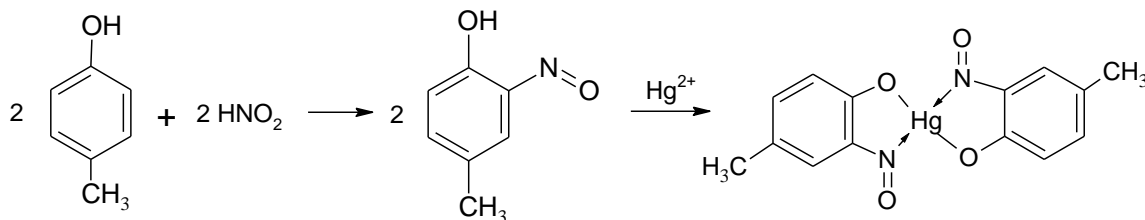
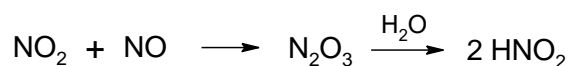
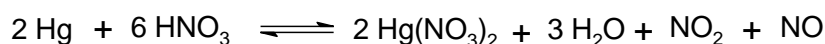
Odczynniki:

- Azotyn sodu (azotan(III) sodu)
- Kwas siarkowy
- NaOH r-r 20%

#### 4.3.5. Reakcja Millona

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

Monofenole o **niepodstawionej** pozycji *orto*- (minimum jednej) reagują w temperaturze pokojowej lub po ogrzaniu z roztworem kwasu azotowego(V) wobec azotanu(V) rtęci(II) dając czerwone zabarwienie lub żółty osad nierozpuszczalny w kwasie azotowym.



Rys. 4.3.5. Reakcja Millona na przykładzie *p*-krezolu (IUPAC: 4-metylofenol).

Wykonanie:

**Uwaga: Reakcję prowadzi się tylko w uzasadnionych przypadkach po porozumieniu z asystentem! Reakcję należy wykonać pod dygestorium!**

Kroplę roztworu (etanolowego, wodnego lub eterowego) badanej substancji miesza się z kroplą odczynnika Millona. Jeśli pojawi się kolor czerwony świadczy to o obecności fenolu.

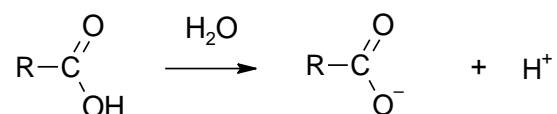
Jeżeli nie obserwuje się żadnych zmian, należy mieszaninę krótko ogrzać w łaźni wodnej. Pojawienie się czerwonego zabarwienia lub żółtego osadu wskazuje na obecność fenolu, eterów fenoli lub aniliny. Reakcji tej nie dają *diorto*- i *dimeta*-podstawione fenole np. kwas pikrynowy.

*Odczynniki:*

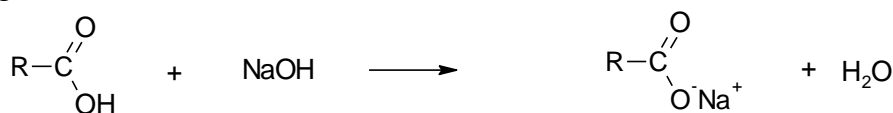
- odczynnik Millona ( $Hg$  w  $HNO_3$ )
- etanol

#### 4.4. REAKCJE GRUPOWE KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

Kwasy rozpuszczalne w wodzie wykazują kwaśny odczyn roztworu dzięki dysocjacji.



Kwasy karboksylowe są rozpuszczalne w 5% roztworze wodorotlenku sodu i 5% roztworze wodorowęglanu sodu; tej ostatniej reakcji towarzyszy wydzielanie się dwutlenku węgla.



*kwas karboksylowy*

*sól sodowa kwasu karboksylowego*

##### 4.4.1. Próba ogólna na kwasy

– badanie kwasowości/odczynu

##### 4.4.1.1. Próba ze wskaźnikiem uniwersalnym

*Wykonanie:*

Niewielką ilość związku umieścić w probówce, a następnie rozpuścić w jak najmniejszej ilości wody. W przypadku gdy związek nie rozpuszcza się w wodzie, należy najpierw rozpuścić go w niewielkiej ilości acetonu lub alkoholu, a następnie dodać wody. Próbę należy wykonać z papierkiem uniwersalnym, który zanurza się na sekundę w wodnym roztworze badanego związku, odczeka chwilę i porównuje zabarwienie z wzorcową skalą barw odpowiadających określonemu zakresowi pH.

##### 4.4.1.2. Próba z fenoloftaleiną

*Wykonanie:*

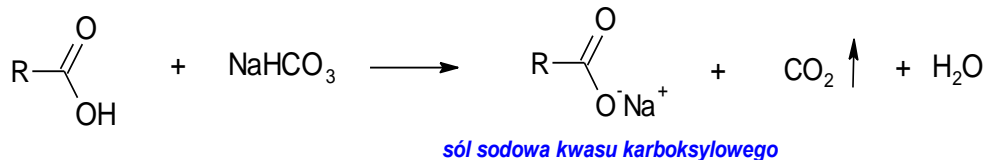
Na szkiełku zegarkowym (lub szalce Petriego) umieszcza się 1-2 krople 0,01 N roztworu wodorotlenku sodu, dodaje się 1 kroplę alkoholowego roztworu fenoloftaleiny, a następnie kroplę lub kryształek badanej substancji. Odbarwienie roztworu wskazuje na kwaśny charakter substancji.

*Odczynniki:*

- *NaOH r-r 0,01 n*
- *Fenoloftaleina (alkoholowy r-r)*

#### 4.4.1.3. Reakcja z wodorowęglanem sodu

W reakcji tej można odróżnić kwasy od większości fenoli.



*Wykonanie:*

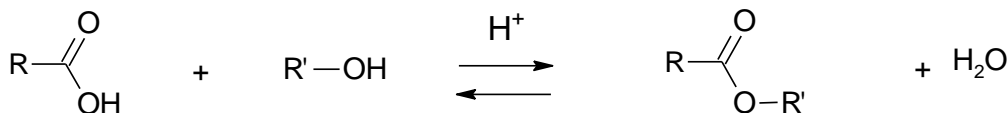
W probówce umieszcza się 1 ml 5% roztworu wodorowęglanu sodu i dodaje 1 kroplę lub niewielką ilość sproszkowanej badanej substancji. Wydzielanie się pęcherzyków dwutlenku węgla świadczy o obecności kwasu.

*Odczynnik:*

- *NaHCO<sub>3</sub> 5% r-r*

#### 4.4.2. REAKCJA ESTRYFIKACJI

Niższe kwasy tłuszczowe oraz kwasy aromatyczne tworzą z niższymi alkoholami estry o przyjemnym owocowym zapachu. Kwasy o wyższych masach cząsteczkowych tworzą zazwyczaj estry bezwonne.



*Rys. 4.4.2. Reakcja kwasów z alkoholami – otrzymywanie estrów.*

*Wykonanie:*

0,1 g badanego kwasu ogrzewa się z 2 ml absolutnego etanolu i 1 ml stężonego kwasu siarkowego przez 2 minuty, po czym chłodzi i wlewa ostrożnie do parowniczk/szalki Petriego zawierającej roztwór węglanu sodu.

Wydzielenie się oleju o przyjemnym owocowym zapachu świadczy o obecności kwasu.

*Odczynniki:*

- *Kwas siarkowy stężony*
- *Etanol*
- *NaHCO<sub>3</sub> 5% r-r*

#### 4.4.3. REAKCJA Z REZORCYNĄ – wykrywanie kwasów 1,2-dikarboksylowych

Kwasy 1,2-dikarboksylowe 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-hydroksy-1,2-dwukarboksylowe

w warunkach reakcji tracą dwutlenek węgla i wodę. Utworzony aldehyd reaguje z rezorcyną tworząc pochodne 5-hydroksykumaryny.

*Wykonanie:*

***Uwaga: Reakcję prowadzi się tylko w uzasadnionych przypadkach po porozumieniu z asystentem!***

Niewielką ilość (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-dikarboksyowego. Równoległe do próby badanej przeprowadza się ślepą próbę z tymi samymi odczynnikami ale bez badanej substancji, gdyż produkty rozpadu samej rezorcyny dają zieloną fluorescencję.

*Odczynniki:*

- NaOH r-r 20%
- kwas siarkowy stężony
- rezorcyna

#### **4.5. REAKCJE GRUPOWE AMIN**

Aminy posiadają specyficzny „mysi” zapach. Mają ogólny wzór  $RNH_2$ ,  $R_2NH$  lub  $R_3N$ , gdzie R jest grupą alkilową lub arylową i dzielą się na pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, w zależności od ilości grup R związanych z atomem azotu. Zależnie od rzędowości i rodzaju podstawników wykazują silniejszy lub słabszy charakter zasadowy.

W celu stwierdzenia obecności aminy w badanej próbce należy najpierw potwierdzić obecność azotu w analizie elementarnej.

*Aminy w większości należą do grup rozpuszczalności  $E_1$  lub Z.*

##### **4.5.1. Wykrywanie zasadowego charakteru amin**

###### **4.5.1.1. Próba z oranżem metylowym**

*Wykonanie:*

Na szalce Petriego umieszcza się 1-2 krople 0,01 N kwasu solnego, dodaje się 1-2 krople roztworu oranżu metylowego, a następnie 2 krople badanej substancji.

Związki słabo rozpuszczalne w wodzie należy rozpuścić lub sporządzić zawiesinę w 3 kroplach etanolu.

Zmiana zabarwienia z różowego na żółte wskazuje na zasadowy charakter związku.

###### **4.5.1.2. Próba wobec papierka Kongo**

*Wykonanie:*

Jedną kroplę lub kilka miligramów badanej substancji umieszcza się na papierku Kongo zabarwionym uprzednio na niebiesko za pomocą  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  kwasu solnego.

Zmiana niebieskiego zabarwienia papierka na czerwony wskazuje na zasadowy charakter badanego związku. Aminy aromatyczne II-rzędowe reagują słabo, a III-rzędowe nie wykazują w tej próbie odczynu zasadowego. Negatywny wynik tej reakcji wykazują również aminy z podstawnikami silnie elektroujemnymi.

**Uwaga: Reakcję prowadzi się tylko w uzasadnionych przypadkach po porozumieniu z asystentem!**

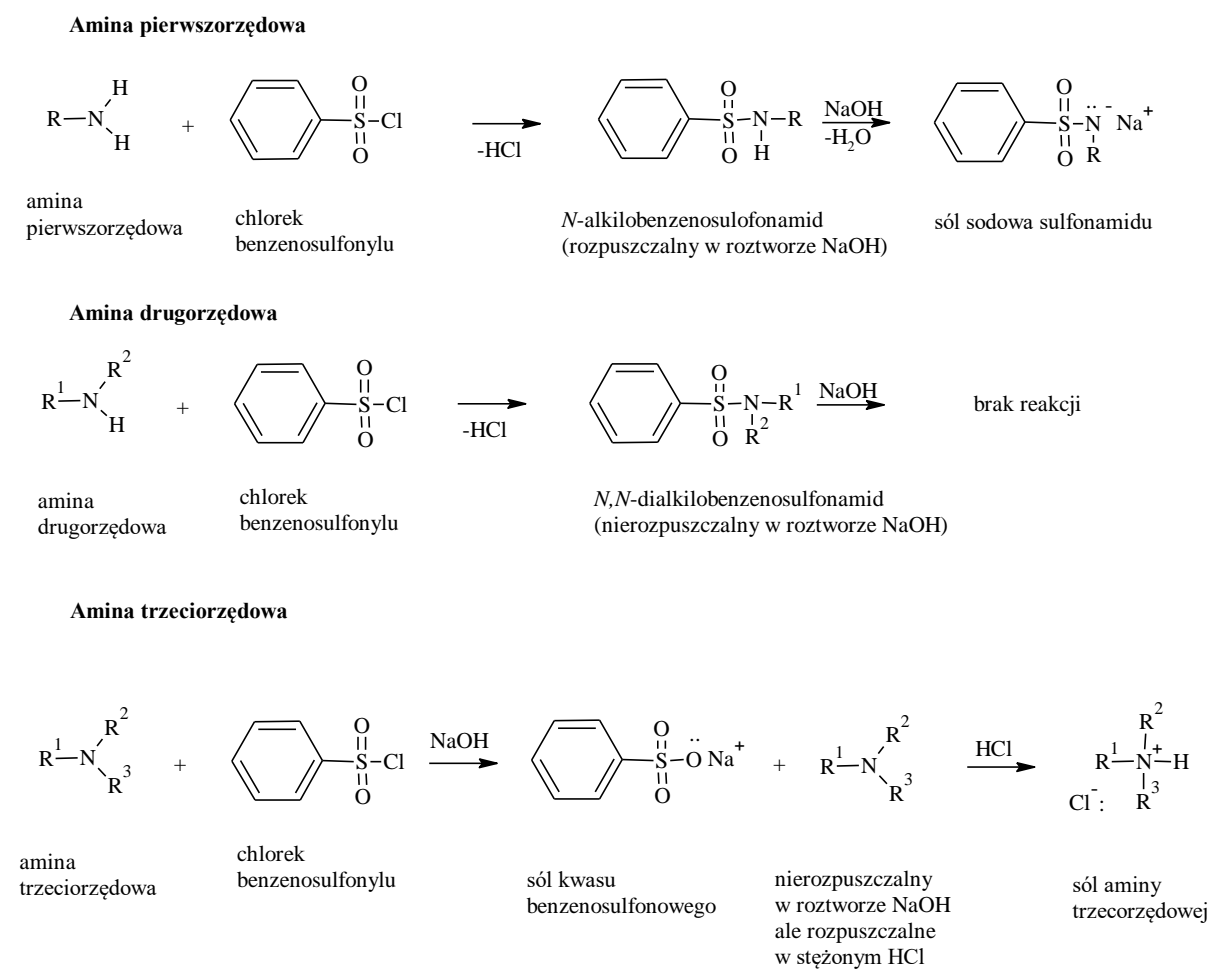
Odczynniki:

- Kwas solny 0,1 mol/dm<sup>3</sup>
- Papierek Kongo

[czerwień Kongo to barwnik azowy stosowany m.in. jako chemiczny wskaźnik pH. Zmiana barwy z niebieskiej (odczyn kwasowy) na czerwoną lub pomarańczowoczerwoną (odczyn zasadowy) następuje w zakresie pH 3,0-5,2 (czułość wskaźnika wynosi 0.0005 mol/dm<sup>3</sup> HCl)].

## 4.5.2. ROZRÓŻNIANIE RZĘDOWOŚCI AMIN

### 4.5.2.1. Metoda Hinsberga (reakcja z chlorkiem kwasu benzenosulfonowego)



Rys. 4.5.2.1. Reakcja aminy I-, II- i III-rzędowej z chlorkiem kwasu benzenosulfonowego.

Chlorek benzenosulfonylu reaguje z aminami I i II-rzędowymi, dając podstawione sulfonamidy. Jeśli tworzy się produkt (olej lub osad), badana amina jest aminą pierwszorzędową lub drugorzędową, ponieważ aminy III-rzędowe nie tworzą stabilnych sulfonamidów. Pochodne amin I-rzędowych są rozpuszczalne w roztworach wodorotlenku sodu (lub potasu), ponieważ zawierają atom wodoru związany z azotem, w wyniku czego powstaje sól sodowa sulfonamidu. Natomiast pochodne amin II-rzędowych są nierozpuszczalne w rozcieńczonych silnych zasadach (brak odpowiedniego atomu wodoru).

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

Wykonanie:

***Uwaga: Reakcję należy wykonać pod dygestorium!***

W probówce umieszcza się 0,3 g (lub 0,5 ml) badanej substancji, 5 ml 10% roztworu wodorotlenku sodu i 0,4-0,5 g chlorku kwasu benzenosulfonowego (lub 4-toluenosulfonowego). Zabezpiecza się wylot probówki, po czym mocno wstrząsa do zaniku zapachu chlorku.

*W przypadku odczuwalnie silnego rozgrzania się mieszaniny reakcyjnej, należy ją krótko ochłodzić w zimnej wodzie (lub wodzie z lodem). Natomiast jeśli reakcja przebiega zbyt wolno (zwłaszcza dla amin II-rzędowych), 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 H<sub>2</sub>O, rozcieńczonym HCl ani w roztworach NaOH i KOH.
- Amina III-rzędowa – nie powstaje osad (ani olej). Czasami powstaje osad, który jest rozpuszczalny w stężonym HCl, ale nierozpuszczalny w roztworze NaOH.

Odczynniki:

- chlorek kwasu benzenosulfonowego
- 10% NaOH

#### **4.5.2.2. Reakcja z kwasem azotowym(III)**

Reakcja ta pozwala na rozróżnienie rzędowości amin i określenie czy badany związek jest aminą alifatyczną czy aromatyczną. W próbie tej wykorzystuje się większą trwałość związków diazoniowych aromatycznych niż alifatycznych.

Wykonanie:

W probówce 0,2-0,3 g (lub 0,5 ml) aminy rozpuszcza się w 5 ml 10% roztworu kwasu solnego, a następnie chłodzi się w mieszaninie oziębiającej (lód z NaCl) do około 0 °C. Do tak przygotowanego roztworu dodaje się kroplami (około 1 ml) ochłodzonego 10%

roztworu azotynu sodu ( $\text{NaNO}_2$ ). Przez cały czas dodawania roztworu z  $\text{NaNO}_2$ , temperatura reakcji nie może przekraczać  $5^\circ\text{C}$ .

Należy dokładnie zaobserwować zmiany jakie zachodzą w probówce, bo na ich podstawie można w większości wypadków określić rzędowość aminy i stwierdzić czy jest to amina alifatyczna czy aromatyczna.

**Poniżej przedstawiono możliwe do zaobserwowania efekty reakcji różnych amin z kwasem azotowym(III):**

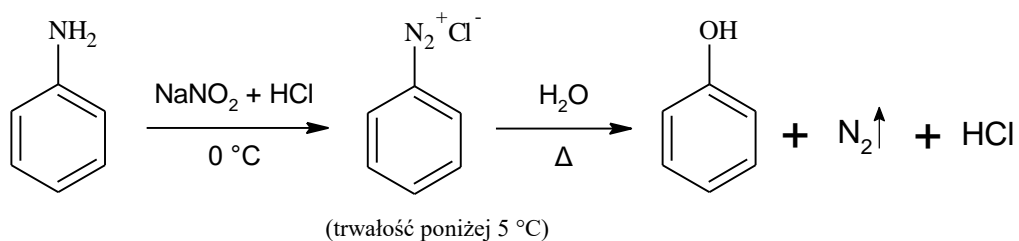
- ✓ Jeżeli już w niskiej temperaturze, z przygotowanej (w sposób opisany powyżej) mieszaniny wydzieli się azot w postaci bezbarwnego gazu, badana próbka jest **I-rzędową aminą alifatyczną**. Aminy te od wpływem kwasu azotowego(III) (nazwa zwyczajowa: kwas azotawy) przekształcają się w alkohole z równoczesnym wydzieleniem azotu:



*W celu upewnienia się czy zawartość próbówki jest aminą I-rzędową alifatyczną, należy jedną część uzyskanego uprzednio roztworu ogrzać do wrzenia, a po ochłodzeniu wykonać próbę potwierdzającą obecność alkoholu (patrz rozdz. 4.2).*

- ✓ Jeżeli nie zaobserwowano wydzielania się pęcherzyków gazu na zimno, należy po zakończeniu dodawania otrzymany roztwór podzielić na **dwie części**, przy czym drugą część nadal chłodzić:
  - a) Pierwszą połowę ogrzać w ciepłej wodzie - wydzielanie się azotu w podwyższonej temperaturze oraz obecność charakterystycznego zapachu fenolu może świadczyć o obecności **I-rzędowej aminy aromatycznej**.

W wysokiej temperaturze sole diazoniowe ulegają hydrolizie do **fenolu**:



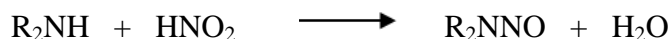
*Następnie po ochłodzeniu próbówki, wykonać próbę potwierdzającą obecność fenolu (patrz rozdz. 4.3).*

- b) Do drugiej części świeżo otrzymanego roztworu soli diazoniowej (chlorku benzenodiazoniowego), nadal chłodząc, dodaje się roztwór 2-naftolu ( $\beta$ -naftolu). Wydzielenie się osadu o intensywnym zabarwieniu (pomarańczowym lub czerwonym) wskazuje na obecność **I-rzędowej aminy aromatycznej** – zachodzi reakcja diazowania i **tworzy się barwnik azowy**.

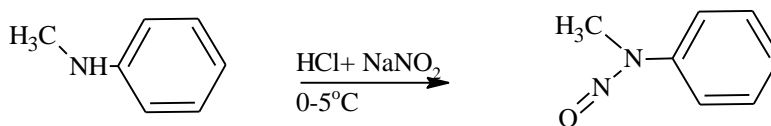
*Potwierdzeniem obecności aminy I-rzędowej aromatycznej jest utworzenie **barwnika azowego** (patrz rozdz. 4.5.2.3)!*

- ✓ Jeżeli z kolei na zimno i na ciepło nie wydziela się azot, natomiast pojawia się żółty osad lub olej, to możemy mieć do czynienia z **aminą II-rzędową (alifatyczną lub aromatyczną)**.

**II-rzędowe aminy alifatyczne** pod wpływem kwasu azotawego przechodzą w trudno rozpuszczalne nitrozoaminy (N-nitrozopochodne):



**II-rzędowe aminy alifatyczno-aromatyczne** z  $HNO_2$  dają pochodne nitrozowe w postaci żółtego oleju:



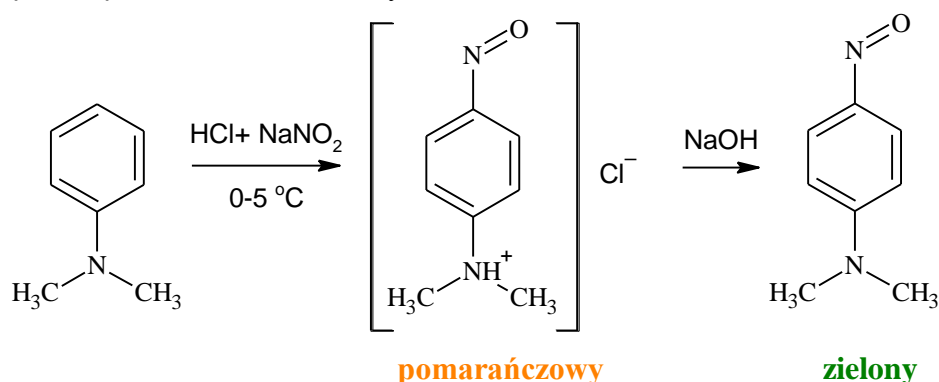
żółty

- ✓ Jeśli nie ma widocznych efektów reakcji, sugeruje to obecność **III-rzędowej aminy alifatycznej**. W tym przypadku ogrzanie mieszaniny reakcyjnej powoduje wydzielanie się brunatnych tlenków azotu, będących produktami rozkładu  $HNO_2$ .

*Należy pamiętać, że tlenki azotu mogą pojawić się w obecności innych amin jeżeli w przeprowadzonej reakcji został użyty nadmiar  $NaNO_2$ .*

- ✓ Z kolei pojawienie się pomarańczowego osadu lub zabarwienia wskazuje na obecność **III-rzędowej aminy alifatyczno-aromatycznej**, która z kwasem azotowym(III) ulega nitrozowaniu w pierścieniu w pozycji para (jeśli ta pozycja jest wolna) - powstaje chlorek *p*-nitrozoaminy.

W celu potwierdzenia próby, odsącza się wydzielony osad chlorowodoru *p*-nitrozoaminy, rozpuszcza się w niewielkiej ilości wody i alkalizuje 10% roztworem wodorotlenku sodu. Zmiana zabarwienia potwierdza obecność **III-rzędowej aminy alifatyczno-aromatycznej**, który w środowisku zasadowym daje wolną zasadę o zabarwieniu zielonym:



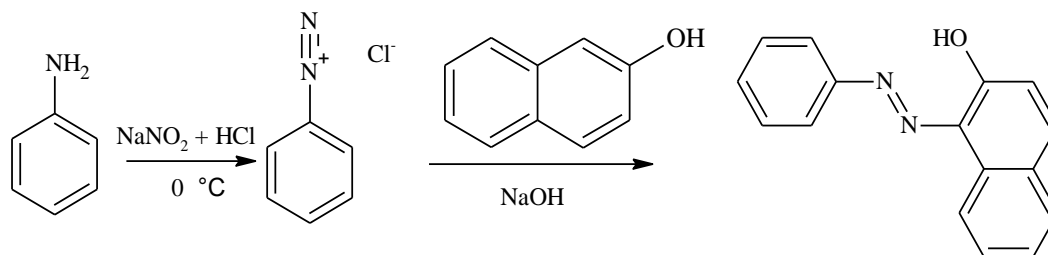
#### Odczynniki:

- 10%  $HCl$  (kwas solny)
- 10%  $NaNO_2$  (azotyn sodu/azotan(III) sodu)
- 10%  $NaOH$
- 2-naftol *r-r*

### 4.5.2.3. Reakcja tworzenia barwników azowych

Reakcja ta jest charakterystyczna tylko dla amin aromatycznych I-rzędowych i pozwala odróżnić je od innych typów amin.

Aminy aromatyczne I-rzędowe w reakcji z kwasem azotowym(III) tworzą nietrwale powyżej 5 °C sole diazoniowe, które w niskiej temperaturze ulegają reakcji sprzęgania z fenolami, tworząc trwałe **barwniki azowe**.



*Wykonanie:*

*Wykonujemy analogicznie jak dla reakcji z  $\text{HNO}_3$  opisanej dla amin aromatycznych I-rzędowych w rozdz. 4.5.2.2. punkt b)!*

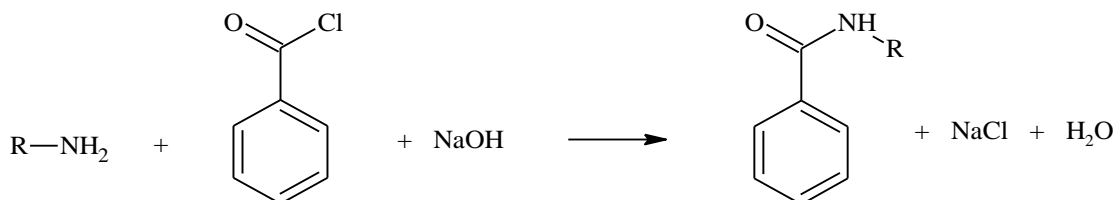
W probówce 0,2-0,3 g (lub 0,5 ml) aminy rozpuszcza się w 5 ml 10% roztworu kwasu solnego, a następnie chłodzi się w mieszaninie oziębiającej (lód z  $\text{NaCl}$ ) do około  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Do tak przygotowanego roztworu dodaje się kroplami (około 2 ml) ochłodzonego 10% roztworu azotynu sodu ( $\text{NaNO}_2$ ), tak aby temperatura reakcji nie może przekraczać  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Następnie, nadal chłodząc, dodaje się roztwór 2-naftolu ( $\beta$ -naftolu).

*Odczynniki:*

- 10%  $\text{HCl}$  (kwas solny)
- 10%  $\text{NaNO}_2$  (azotyn sodu/azotan(III) sodu)
- 2-naftol r-r

### 4.5.2.4. Reakcja Schotten-Baumanna - benzoilowanie amin

Zarówno aminy pierwszo-, jak i drugorzędowe ulegają benzoilowaniu, tworząc trudno rozpuszczalny osad lub olej. Benzoilowanie metodą Schottena-Baumanna jest również metodą na otrzymywanie krystalicznych pochodnych benzoilowych (amidów).



*Rys. 3.9.2.4. Reakcja aminy z chlorkiem benzoilu – tworzenie benzoilopochodnych.*

*Wykonanie:*

Do 0,3 ml badanej substancji, umieszczonej w probówce, dodaje się 6 ml 2N roztworu wodorotlenku sodu i około 15 kropli chlorku benzoilu. Probówkę zamyka się korkiem

i mocno wstrząsa przez kilka minut. Po tym czasie powinien zniknąć zapach chlorku benzoilu. Roztwór powinien cały czas wykazywać odczyn zasadowy (w razie odczynu kwaśnego lub obojętnego należy dodać dodatkowo odpowiednią ilość zasady). Wydzielenie się trudno rozpuszczalnego osadu lub oleju o konsystencji półstałej wskazuje na obecność amin I- lub II-rzędowych.

***Uwaga: Reakcję należy wykonać pod dygestorium!***

Odczynniki:

- 2N NaOH
- chlorek benzoilu

#### 4.5.2.5. Reakcja z siarczanem miedzi(II)

Wykonanie:

W probówce umieszcza się 1 kroplę badanej aminy oraz 2 ml 10% roztworu  $\text{CuSO}_4$ .

*Jeśli po wstrząśnięciu powstanie zielony osad, wskazuje to na obecności aminy I-rzędowej.*

Odczynnik:

- siarczan miedzi(II) 10% r-r.

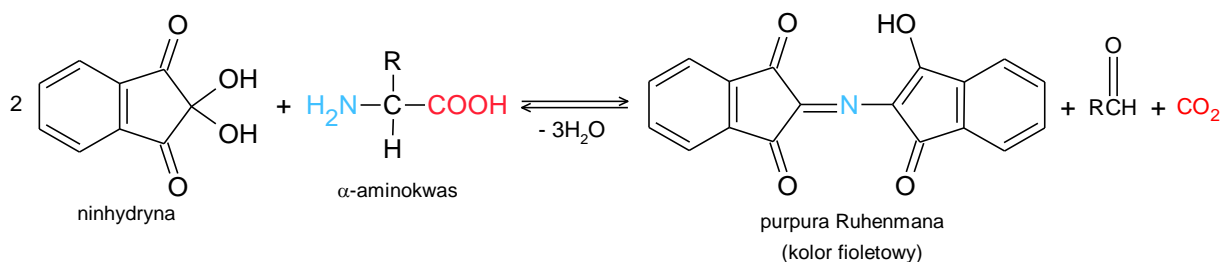
## 4.6. REAKCJE GRUPOWE AMINOKWASÓW

Aminokwasy to podstawowe składniki budulcowe białek, enzymów, hormonów peptydowych, glikopeptydów, alkaloidów peptydowych oraz szeregu innych produktów naturalnych. W budowie ich cząsteczek oprócz grupy aminowej i karboksylowej mogą znajdować się inne grupy funkcyjne, np. grupa hydroksylowa, tiolowa, guanidynowa, czy też dodatkowa grupa aminowa lub karboksylowa.

Aminokwasy ze względu na obecność w swej budowie grupy aminowej i karboksylowej mogą ulegać wielu reakcjom charakterystycznym z jednej strony dla amin, a z drugiej dla kwasów karboksylowych. Dodatkowa każda inna grupa znajdująca się w łańcuchu bocznym aminokwasu może ponadto dawać specyficzną dla niej reakcję.

### 4.6.1. Reakcja z ninhydriną

Aminokwasy, zarówno wolne, jaki i związane, pod wpływem ninhydriny ulegają utlenieniu. W środowisku kwasowym, w tej reakcji przejściowo powstaje iminokwas oraz zredukowana forma ninhydriny. W kolejnym etapie przemian ulegają deaminacji i dekarboksylacji (następuje uwolnienie się  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$  – ten drugi w przypadku peptydów i białek nie uwalnia się) oraz utworzenie aldehydu uboższego o jeden atom węgla. W obecności amoniaku dochodzi do kondensacji formy utlenionej i zredukowanej ninhydriny i powstania kompleksu o fioletowo-niebieskiej barwie, zwanym purpurą Ruhemana.



**Rys. 4.6.1. Skrócony przebieg reakcji aminokwasu z ninhydryną**

*Wykonanie:*

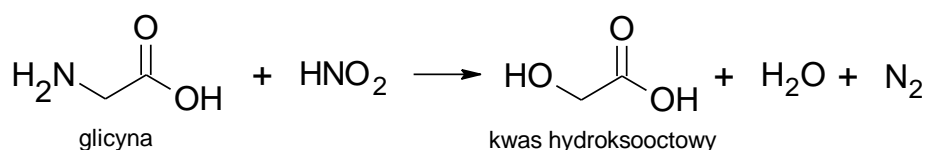
Do 1 ml roztworu badanej próbki (0,1 g rozpuścić w wodzie) dodać 1-2 krople 1% roztworu ninhydryny i ogrzać do wrzenia. Pojawia się fioletowoniebieskie zabarwienie w obecności aminokwasu.

*Odczynnik:*

- 1% r-r ninhydryny

#### 4.6.2. Reakcja z kwasem azotowym(III) – wykrywanie wolnej grupy aminowej

W obecności wolnych aminokwasów, jak i związanych w białku zawierających wolne grupy aminowe w łańcuchach bocznych, w reakcji z  $\text{HNO}_2$  wydzielają się intensywnie pęcherzyki gazu – wolnego azotu – i tworzy odpowiedni hydrokso kwas. Pozytywny wynik w tej próbie dają również wolne  $\alpha$ -aminokwasy.



**Rys. 4.6.2. Reakcja glicyny z  $\text{HNO}_2$**

*Reakcja ta znalazła zastosowanie w gazometrycznej metodzie ilościowego oznaczania  $\alpha$ -aminokwasów na podstawie pomiaru objętości wydzielonego azotu (metoda van Slyke'a).*

*Wykonanie:*

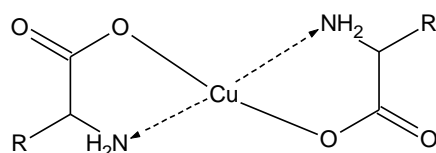
0,1 g badanej substancji rozpuszczamy w 10% roztworze kwasu solnego i chłodzi, a następnie dodajemy kroplami 10% roztwór azotan(III) sodu. Wydziela się azot w obecności wolnej grupy aminowej.

*Odczynniki:*

- 10%  $\text{HCl}$  (kwas solny)
- 10%  $\text{NaNO}_2$  (azotyn sodu/azotan(III) sodu)

#### 4.6.3. Reakcja aminokwasów z $\text{CuSO}_4$

Alifatyczne, jak i aromatyczne aminokwasy z wolną grupą aminową tworzą ciemnoniebieskie kompleksy o następującej budowie:



*Wykonanie:*

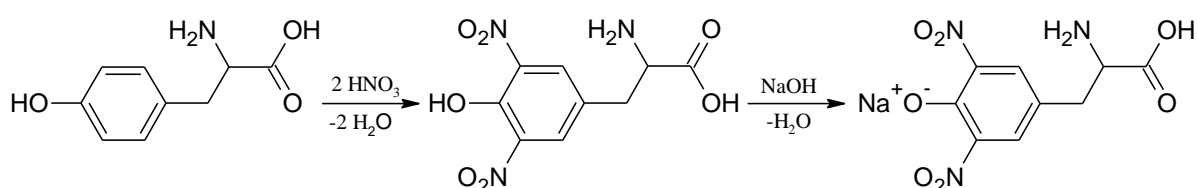
Do 1-2 ml badanej próbki (0,1 g rozpuścić w wodzie) i dodać kroplami 10% roztwór  $\text{CuSO}_4$ . Pojawienie się ciemnoniebieskiego zabarwienie świadczy o obecności aminokwasu. Należy unikać nadmiaru siarczanu miedzi(II), gdyż sam roztwór ma niebieską barwę.

*Odczynnik:*

- 10% r-r  $\text{CuSO}_4$

#### 4.6.4. Reakcja ksantoproteinowa

Obecność aromatycznych aminokwasów (fenyloalaniny, tryptofanu, tyrozyny), zarówno wolnych jak i wchodzących w skład peptydów i białek, można wykryć za pomocą reakcji ksantoproteinowej. Polega ona na powstaniu pod wpływem stężonego kwasu azotowego(V), aromatycznych pochodnych nitrowych o barwie żółtej, przyjmujących w środowisku zasadowym zabarwienie pomarańczowe. Reakcja ta jest charakterystyczna dla fenoli oraz aminokwasów aromatycznych wolnych, jak i związanych w białku.



*Rys. 4.6.4. Reakcja ksantoproteinowa na przykładzie tyrozyny.*

*Wykonanie:*

Odmierzyć do jednej probówki 1 ml roztworu badanej próbki (0,2 g rozpuścić w wodzie), dodać po 5-6 kropli stężonego kwasu azotowego i wymieszać (w przypadku obecności fenyloalaniny może zająć konieczność dodania 1 kropli stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Probówkę ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej przez 3-5 min., ostudzić i dodawać stopniowo 3,5 ml wodorotlenku sodowego.

W obecności aminokwasu aromatycznego wytrąca się osad, który po podgrzaniu żółknie. Pod wpływem temperatury powstają pochodne nitrowe aminokwasów aromatycznych o barwie żółtej, które następnie po zalkalizowaniu przechodzą w sole o barwie pomarańczowej.

***Uwaga: Reakcje wykonywać ostrożnie i pod wyciągiem!***

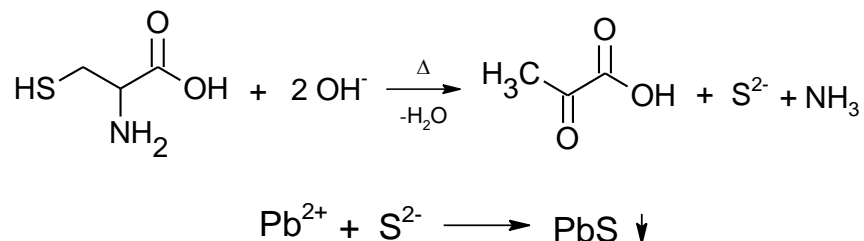
*Odczynniki:*

- $\text{HNO}_3$  st.
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  st.

#### 4.6.5. Reakcja cystynowa

- z solami ołowiu – wykrywanie aminokwasów siarkowych

W obecności substancji białkowej zawierającej reszty cysteiny, jak i cystyny, jak i wolnych aminokwasów siarkowych, podczas ogrzewania w środowisku alkalicznym w obecności jonów  $Pb^{2+}$  powstaje czarny osad siarczku ołowiu(II), PbS. Metionina nie daje pozytywnego wyniku w tej reakcji.



Rys. 4.6.5. Reakcja cystynowa.

Wykonanie:

Metoda I: W probówce umieścić około 1 ml i 1% roztworu octanu ołowiu(II) i dodawać kroplami 10% roztwór NaOH aż do momentu rozpuszczenia się wytrącającego się początkowo osadu wodorotlenku ołowiu(II) -  $Pb(OH)_2$ . W kolejnym etapie dodać około 6 kropeł roztworu badanej próbki badanego roztworu (0,1 g rozpuścić w wodzie) i całość ostrożnie ogrzać na łaźni wodnej. Ilość osadu, jak i intensywność zabarwienia jest uzależniona od ilości reszt aminokwasów siarkowych, bądź stężenia aminokwasu.

Metoda II: Do 1 ml badanego roztworu (0,1 g rozpuścić w wodzie) dodać 1 ml 10% NaOH i kilka kropeł nasyconego roztworu octanu ołowiu(II). Po dłuższym ogrzewaniu roztwór staje się brunatny, a następnie z roztworu wydziela się czarny osad siarczku ołowiu(II), PbS.

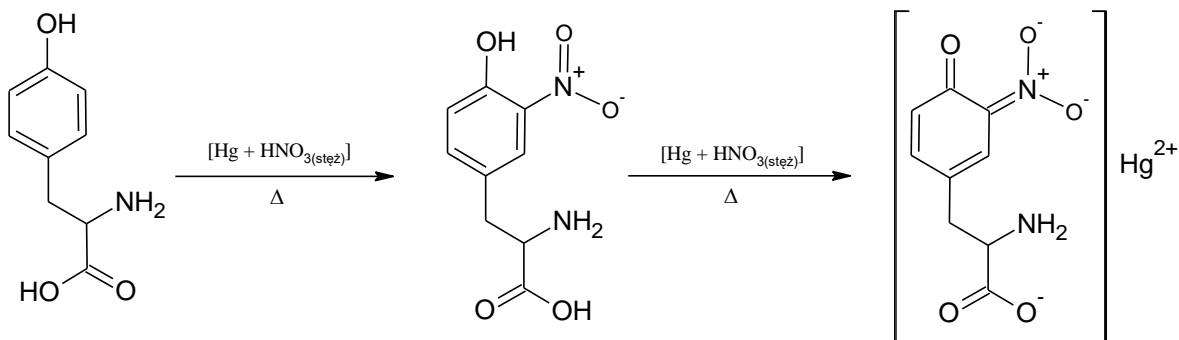
**Uwaga: Reakcje wykonywać ostrożnie i pod wyciągiem!**

Odczynniki:

- 1% r-r octanu ołowiu(II)
- 10% NaOH

#### 4.6.6. Reakcja Millona - wykrywanie tyrozyny

Odczynnik Millona, otrzymany w wyniku rozpuszczenia metalicznej rtęci w stężonym kwasie azotowym(V), barwi na kolor czerwony substancje zawierające w swym składzie tyrozynę. Reakcje tą daje zarówno wolna tyrozyna, jak i związana w peptydzie czy białku oraz fenole.



Rys. 4.6.6. Reakcja tyrozyny z odczynnikiem Millonna.

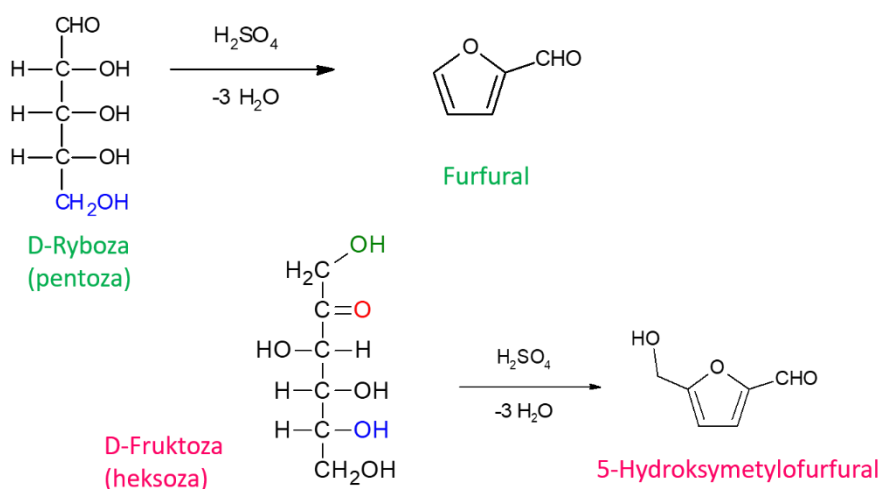
Powyzsza reakcja moze sluzyc takze do ilosciowego oznaczania tyrozyny metoda kolorymetryczna. Pozytywny wynik tej proby daja rowniez zwiazki niebiałkowe zawierajace reszty fenolowe, a jej wykonanie opisano w rozdz. 4.3.5.

## 4.7. REAKCJE CHARAKTERYSTYCZNE CUKRÓW

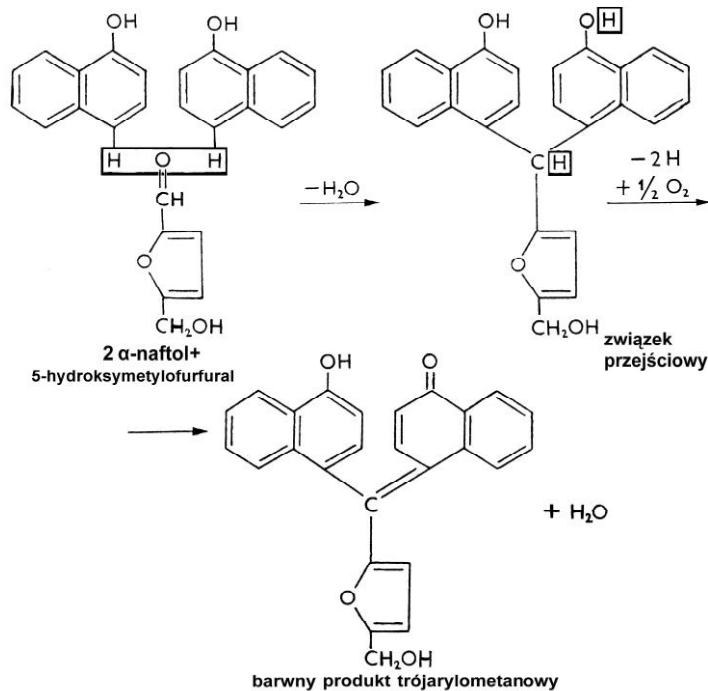
Cukry (monosacharydy) klasyfikuje się wg grup funkcyjnych (aldozy, ketozy) i ilości atomów węgla w cząsteczce (triozy, tetrazy, pentozy, heksozy, itd.). Najprostsze monosacharydy to trójwęglowe triozy: aldehyd glicerynowy (aldoza) i dihydroksyaceton (ketoza).

### 4.7.1. Próba Molischa

Jest to ogólna próba na wszystkie cukry i glikozydy. Dodatnią próbę Molischa wykazują wszystkie cukry, a także aldehydy, aceton i kwasy organiczne. W obecności stężonego kwasu siarkowego dochodzi do odwodnienia i cyklizacji cukrów oraz powstania furfuralu lub 5-hydroksymetylofurfuralu. Związki te w reakcji kondensacji z 1-naftolem tworzą barwne kompleksy. Ujemna próba Molischa wyklucza obecność cukru.



Rys. 4.7.1.1. Reakcje cukrów z kwasami



**Rys. 4.7.1.2. Reakcja Molischa**

*Wykonanie:*

1. Do 2 ml badanego roztworu dodać 2 krople odczynnika Molischa, zmieszać i następnie ostrożnie po ściance ukośnie trzymanej probówki dodaje się 1 ml stężonego kwasu siarkowego, tak aby kwas utworzył warstwę.
2. Jeżeli badaną substancją jest cukier, na granicy faz powstaje czerwono-fioletowy krążek (obrączka).
3. Następnie zawartość probówki wstrząsa się, pozostawia na 2 minuty i rozcieńcza 5 ml wody. W obecności cukrów natychmiast wytrąca się ciemnofioletowy osad.
4. Opisać wynik próby.

*Odczynniki:*

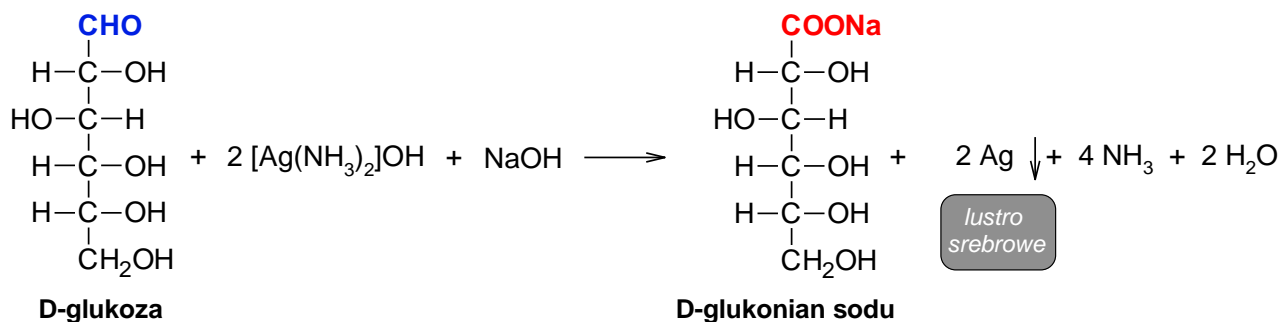
- odczynnik Molischa: 10% roztwór 1-naftolu w etanolu
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  st.

#### **4.7.2. Właściwości redukujące cukrów**

Za właściwości redukujące cukrów odpowiedzialna jest wolna grupa aldehydowa lub ketonowa. W środowisku zasadowym formy pierścieniowe cukrów przechodzą w łańcuchowe i grupa aldehydowa odtwarza się przy C-1 w glukopiranozie, a grupa ketonowa przy C-2 we fruktofuranozie. Cukry redukujące zawierają zawsze wolne grupy aldehydowe lub ketonowe i należą do nich wszystkie cukry proste oraz oligosacharydy. Cukry takie podczas ogrzewania w środowisku zasadowym tworzą silnie redukujące produkty. W większości prób redukcyjnych wykorzystuje się redukcję jonów miedzi(II) do jonów miedzi(I). W środowisku zasadowym cukry ulegają także izomeryzacji i degradacji.

#### 4.7.2.1. Próba Tollensa

Odczynnik Tollensa stanowi roztwór związku kompleksowego, wodorotlenku diaminasrebra(I),  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , który przygotowuje się bezpośrednio przed użyciem. Cukry redukujące redukują na gorąco amoniakalny roztwór soli srebra(I) do metalicznego srebra, które osadza się na ściankach naczynia tworząc lustro srebrne. Reakcję tę dają także proste aldehydy. Cukry redukujące utleniają się do soli kwasów aldonowych.



Rys. 4.7.3.1. Próba Tollensa dla D-glukozy

Wykonanie:

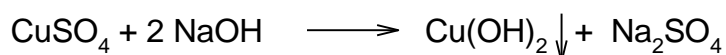
1. Do czystej i odtłuszczonej probówki odmierza się 1 ml 5% (0.1 M) roztworu  $\text{AgNO}_3$ , 1 kroplę 10% roztworu  $\text{NaOH}$  i wkrapla ostrożnie 15% roztwór amoniaku. Najpierw powstaje zmętnienie i osad  $\text{AgOH}$ , który po dodaniu dalszych kropli roztworu amoniaku rozpuszcza się wskutek powstania związku kompleksowego  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .
2. Do przyrządzonego w ten sposób odczynnika dodaje się 8 kropli badanego roztworu cukru, miesza i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej.
3. Po pewnym czasie na ściankach probówki wydziela się metaliczne srebro w postaci lustra.
4. Opisać wynik próby.

Odczynniki:

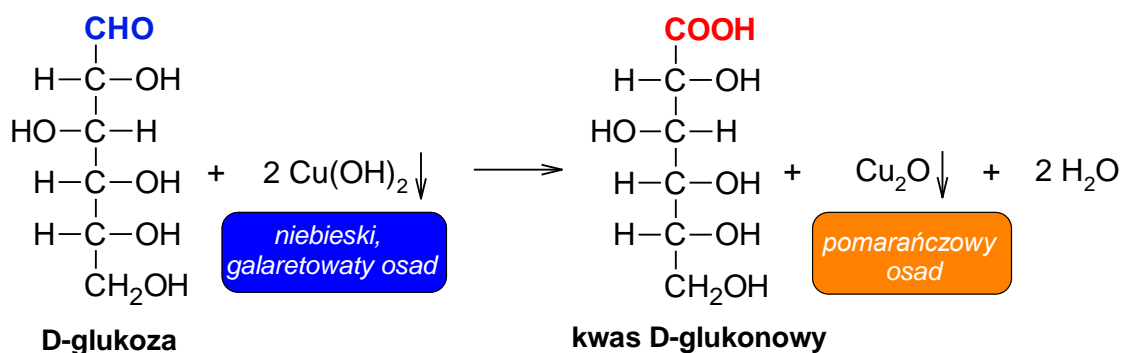
- 5% r-r  $\text{AgNO}_3$
- 10% r-r  $\text{NaOH}$
- 15% r-r amoniaku

#### 4.7.2.2. Próba Trommera

Związki posiadające właściwości redukujące ulegają próbie Trommera. Odczynnikiem Trommera jest świeżo strącony wodorotlenek miedzi(II) o zabarwieniu niebieskim:



W obecności cukrów redukujących, niebieski galaretowaty osad wodorotlenku miedzi(II) podczas ogrzewania przechodzi w tlenek miedzi(I), który wytrąca się pod postacią pomarańczowego (aż do czerwonego) osadu.



Rys. 4.7.2.2. Próba Trommera dla D-glukozy

Wykonanie:

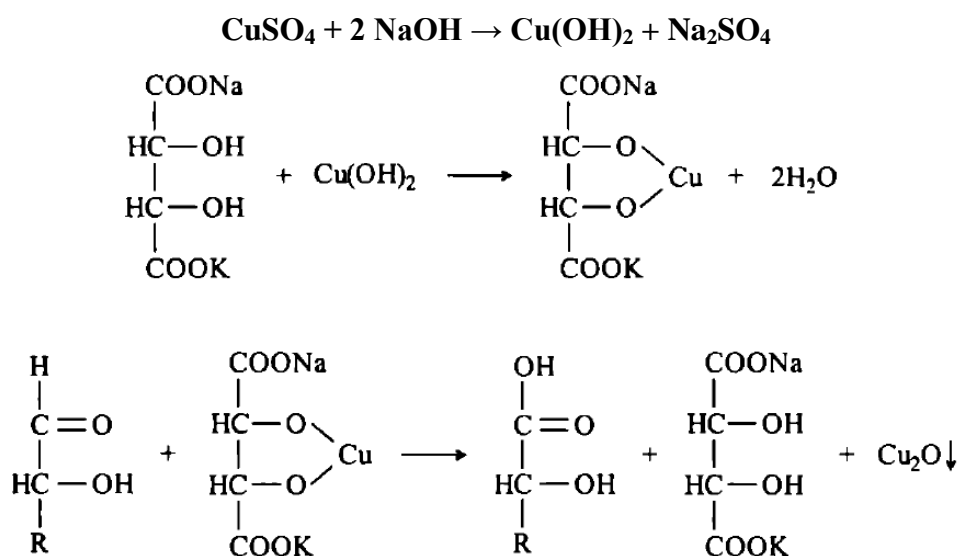
1. Do 2 ml badanego roztworu dodać równą objętość 2 M wodorotlenku sodu i kroplami, wstrząsając probówkę po dodaniu każdej kropli, 0,25 M roztwór siarczanu (VI) miedzi (II). Dodawanie siarczanu przerwać po kropli, która się już nie rozpuszcza.
2. Następnie ogrzać w łaźni wodnej.

Odczynniki:

- 0,25 M r-r  $\text{CuSO}_4$
- 2 M  $\text{NaOH}$

#### 4.7.2.3. Reakcja z odczynnikiem Fehlinga

Pozytywny wynik reakcji z odczynnikiem Fehlinga dają monosacharydy, zarówno aldozy, jak i ketozy (wskutek epimeryzacji w środowisku zasadowym) oraz disacharydy redukujące (np. maltoza, laktoza, celobioza). W reakcji z odczynnikiem Fehlinga redukcji ulegają jony  $\text{Cu}^{2+}$  do  $\text{Cu}^+$ . Używa się odczynnika Fehlinga I, który zawiera  $\text{CuSO}_4$  oraz odczynnika Fehlinga II, który zawiera  $\text{NaOH}$  i winian sodowo-potasowy. Winian sodowo-potasowy zapobiega wytrącaniu się osadu  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , co może nastąpić przy małej ilości cukru. Sól ta wiąże jony  $\text{Cu}^{2+}$  tworząc kompleksową sól kwasu winowego.



Rys. 4.7.2.3. Reakcja z odczynnikiem Fehlinga

*Wykonanie:*

1. Do 2 ml badanego roztworu dodaje się po 1 ml odczynnika Fehlinga I i II (najlepiej wcześniej w osobnej probówce mieszać 1 ml roztworu Fehlinga I i 1 ml roztworu Fehlinga II, a następnie dodać do próbki z roztworem badanym) i ogrzewa się do wrzenia przez kilka minut.
2. Wydzielanie ceglastoczerwonego osadu tlenku miedziowego,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , wskazuje na obecność cukru redukującego.
3. Opisać wynik próby.

*Odczynniki:*

- odczynnik Fehlinga I (patrz rozdz. 4.1.5.2)
- odczynnik Fehlinga II (j.w.)

#### 4.7.2.4. Próba Benedicta

Próba ta stanowi jeden z najczulszych odczynów redukcyjnych na cukry. Barwa powstającego osadu tlenku miedziawego zależy od wielkości cząsteczek wypadających z roztworu. Cząstki najdrobniejsze dają barwę zieloną, a największe czerwoną. Próba ta może służyć do przybliżonego określania stężenia cukru w badanym roztworze (tabela poniżej).

**Tabela 4.7.3.4. Zależność odczynu Benedicta od zawartości cukru**

| barwa               | ocena redukcji | przybliżona zawartość cukru (g/100 ml) |
|---------------------|----------------|--|
| bez zmian           | –              | 0                                      |
| zielona, brak osadu | +/-            | 0,1–0,3                                |
| zielona, osad       | +              | 0,5                                    |
| żółto-zielona, osad | ++             | 1,0                                    |
| pomarańczowa, osad  | +++            | 1,5                                    |
| czerwona, osad      | ++++           | 2,0 i powyżej                          |

*Wykonanie:*

1. Do 2 ml odczynnika Benedicta dodać 4 krople badanego roztworu, mieszać i wstawić do wrzącej łaźni wodnej na 5 min.
2. Po oziębieniu w strumieniu bieżącej wody, roztwór zmienia barwę i mętnieje.
3. Opisać wynik próby.

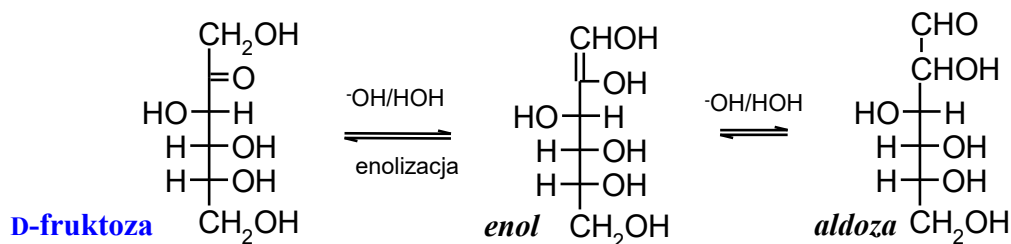
*Odczynniki:*

- odczynnik Benedicta: (patrz roz. 4.1)

#### 4.7.3. Odróżnianie ketoz od aldoz

Nie jest możliwe jednoznaczne odróżnienie aldoz, które zawierają grupę aldehydową, od ketoz, które zawierają grupę ketonową, w próbach redukcyjnych cukrów (omówionych w rozdz. 4.7.2). Większość ketoz, np. fruktoza, ulega tautomerii keto-enolowej.

Wynikiem tej izomeryzacji jest przekształcenie ketozy w enol, a następnie utworzenie aldozy (formy aldehydowej cukru), która może ulec utlenieniu do kwasu aldonowego.



Reakcją odróżniającą ketozy od aldozy jest próba z wodą bromową, której pozytywny wynik dają wyłącznie aldozy.

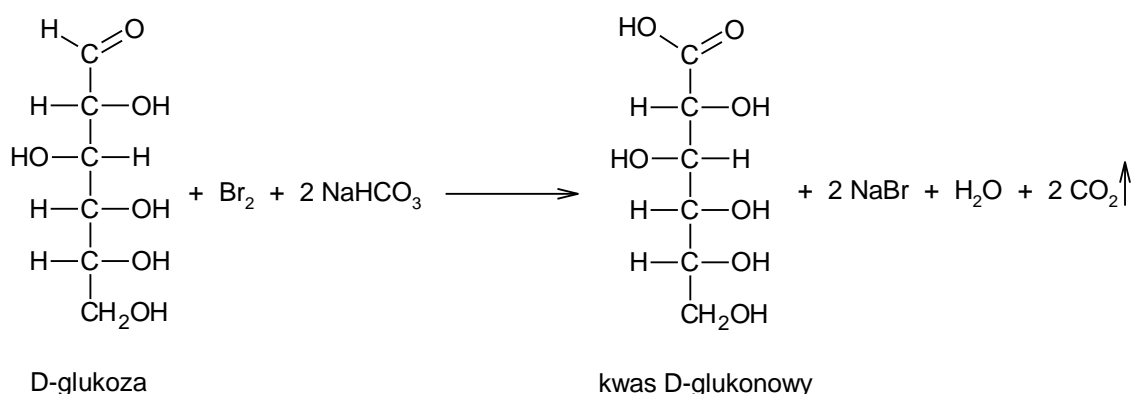
Z kolei, w próbie Seliwanowa oraz w reakcji z mocznikiem w obecności kwasu solnego czy  $\text{ZnCl}_2$  reagują ketozy.

#### 4.7.3.1. Próba z wodą bromową

Reakcja z wodą bromową jest przeprowadzona w obecności wodorowęglanu sodu,  $\text{NaHCO}_3$ . Jest selektywną próbą pozwalającą wykryć aldozy, a odbarwienie wody bromowej w przypadku ich obecności następuje prawie natychmiast. Ketozy nie reagują w tych warunkach. Produktem utleniania aldozy jest kwas aldonowy, np. glukoza utlenia się do kwasu D-glukonowego.

Wykonanie:

1. Do probówki wlać około 2 ml próbki i dodać 1 ml 10% roztworu  $\text{NaHCO}_3$  oraz 1 ml wody bromowej.
2. Odbarwienie się próbki, najpóźniej po około 2 minutach, świadczy o obecności aldozy.
3. Opisać wynik próby.



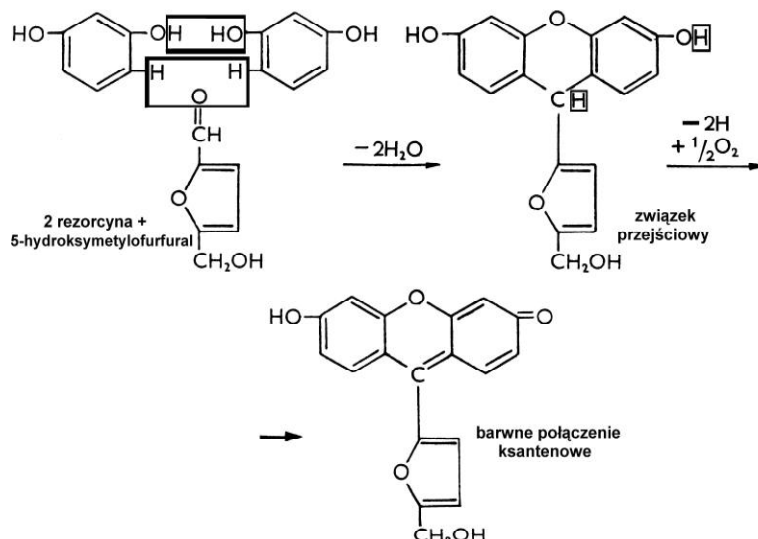
Rys. 4.7.4.1. Reakcja glukozy z wodą bromową

Odczynniki:

- woda bromowa
- 10% roztwór  $\text{NaHCO}_3$

### 4.7.3.2. Próba Seliwanowa

Dodatni odczyn Seliwanowa wykazują ketozy. Po odwodnieniu tych cukrów w obecności stężonego kwasu solnego powstaje furfural lub 5-hydroksymetylofurfural (Rys. 4.7.1.1), które z rezorcyną tworzą barwne kompleksy. Inne cukry dają dodatni odczyn Seliwanowa po dłuższym ogrzewaniu.



Rys. 4.7.4.2. Reakcja Seliwanowa

Wykonanie:

1. Do 1 ml odczynnika Seliwanowa dodać 1 ml badanego roztworu cukru. Zmieszać i wstawić do wrzącej łaźni wodnej na 1-2 min.
2. Wyjąć i oziębic. Pojawienie się czerwonego zabarwienia świadczy o obecności ketozy.
3. Opisać wynik próby.

Odczynniki:

- odczynnik Seliwanowa (rezorcyna rozpuszczona w HCl)

### 4.7.3.3. Próba z mocznikiem i chlorkiem cynku

Pod wpływem ogrzewania z roztworem mocznika w kwasie siarkowym w obecności ZnCl<sub>2</sub> ketozy tworzą połączenie o barwie niebieskozielonej. Odczyn dodatni w tej próbie dają ketoheksozy w stanie wolnym lub związanym np. w sacharozie. Aldoheksozy w tych warunkach dają zabarwienie czerwone dopiero po dłuższym ogrzewaniu.

Wykonanie:

1. Do probówki dodać 1 ml roztworu badanego cukru oraz 3 ml odczynnika, a następnie ogrzewać przez kilka minut.
2. Niebieskozielone zabarwienie roztworu wskazuje na obecność ketoheksozy.
3. Opisać wynik próby.

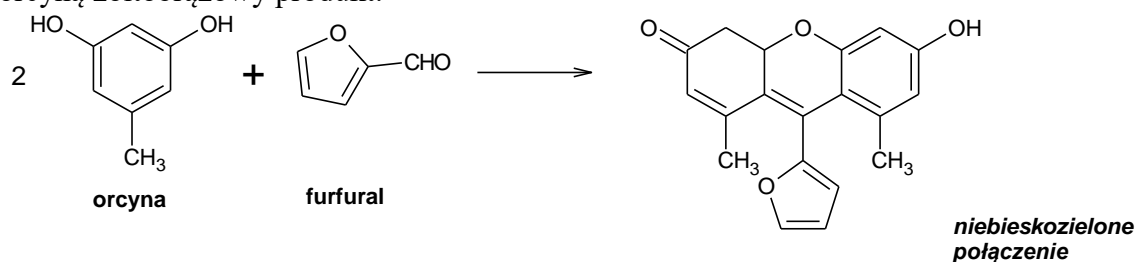
Odczynnik:

- odczynnik z mocznikiem i chlorkiem cynku (4 g mocznika, 0,2 g ZnCl<sub>2</sub> rozpuścić w 10 ml 40% kwasu siarkowego(VI))

## 4.7.4. Odróżnianie pentoz od heksoz

### 4.7.4.1. Próba Biała na pentozy

Próba Biała również wykorzystuje reakcję odwodornienia cukru (pentozy) do furfuralu (Rys. 4.7.1.1) pod wpływem stężonego kwasu chlorowodorowego. Powstały furfural reaguje z orcyną, tworząc kompleks o **niebieskozielonym zabarwieniu**. Deoksyryboza oraz ryboza związana z zasadami pirymidynowymi dają bardzo słaby odczyn. Natomiast heksozy tworzą z orcyną żółtobrazowy produkt.



Rys. 4.7.5.1. Próba Biała

Wykonanie:

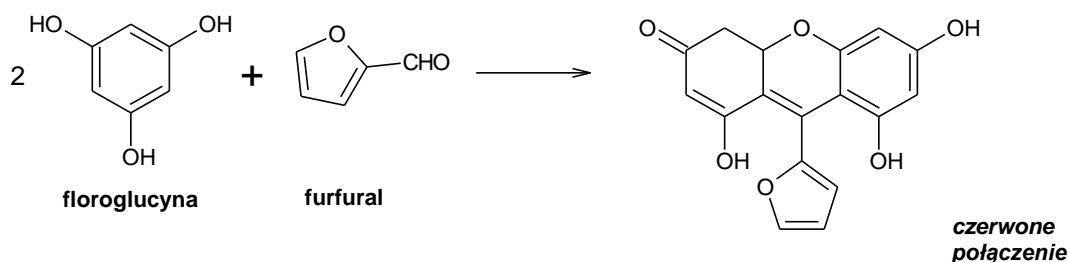
1. Do próbki dodać 1 ml roztworu badanego cukru oraz 1-2 ml odczynnika Biała oraz 1-2 krople roztworu  $\text{FeCl}_3$ , a po ostrożnym wymieszaniu zawartości próbki wstawić do łaźni wodnej i utrzymywać we wrzeniu około 5 minut.
2. Obserwować kolor pojawiającego się zabarwienia, pamiętając, że w obecności pentoz powstaje niebieskozielony kompleks.
3. Opisać wynik próby.

Odczynniki:

- odczynnik Biała (w 100 ml stężonego kwasu solnego rozpuścić 0,5 g orcyny (lub 0,2% roztwór orcyny w 20% roztworze  $\text{HCl}$ ))
- 1% roztwór chlorku żelaza (III)

### 4.7.4.2. Reakcja z floroglucyną

Pentozy pod wpływem ogrzewania z kwasem solnym przekształcają się w furfural, który z floroglucyną daje produkt kondensacji o **barwie od różowej do fioletkowiśniowej**.



Rys. 4.7.5.2. Reakcja z floroglucyną

Wykonanie:

1. Do próbki dodać 1 ml roztworu badanego cukru. Następnie do próbki dodać 2 ml stężonego  $\text{HCl}$  i 4 krople roztworu floroglucyny.
2. Probówki umieścić we wrzącej łaźni wodnej.
3. Opisać wynik próby.

*Odczynniki:*

- *stężony kwas solny*
- *roztwór fluoroglucyny (2% etanolewy roztwór floroglucyny)*

#### **4.7.4.3. Reakcja Taubera z benzydynam**

Reakcja ta może być stosowana do wykrywania pentoz w mieszaninach (np. w moczu), gdyż obecność innych związków nie ma wpływu na wynik reakcji. Heksozy w powyższych reakcjach dają zabarwienie żółte lub brunatne, dzięki czemu można odróżnić pentozy od heksoz.

*Wykonanie:*

***Uwaga: Reakcję prowadzi się tylko w uzasadnionych przypadkach po porozumieniu z asystentem!***

Do 1 ml roztworu cukru dodać 1 ml odczynnika Taubera. Obserwować zabarwienie, w razie konieczności ogrzać do wrzenia. Wystąpienie czerwono-żółtego zabarwienia świadczy o obecności pentozy.

*Odczynnik:*

- *odczynnik Taubera (0,5 g benzydiny rozpuścić w roztworze 80 ml etanolu (absolutnego) i 20 ml lodowatego kwasu octowego)*

#### **4.7.4.4. Próba Dischego na deoksyrybozę**

Deoksyryboza ogrzewana w środowisku silnie kwaśnym odwadnia się do furfuralu, który tworzy niebieski kompleks z difenylaminą. Ryboza i inne pentozy nie dają tego odczynu.

*Wykonanie:*

1. Do próbki dodać 1 ml badanego cukru oraz 1 ml odczynnika Dischego, zamieszać i wstawić na okres 10 minut do wrzącej łaźni wodnej.
2. Obserwować kolor pojawiającego się zabarwienia.
3. Opisać wynik próby.

*Odczynnik:*

- odczynnik Dischego (1 g difenylaminy rozpuścić w 2,5 ml stężonego kwasu siarkowego (VI) i uzupełnić do 100 ml kwasem octowym lodowatym)

#### **4.7.5. Odróżnianie monosacharydów od disacharydów**

##### **4.7.5.1. Reakcja z molibdenianem amonu**

Próba ta pozwala na odróżnienie cukrów prostych od cukrów złożonych. Monosacharydy redukują obojętny roztwór molibdenianu amonu w podwyższonej temperaturze, wskutek czego roztwór przyjmuje zielone lub niebieskie zabarwienie. Przebieg reakcji hamuje obecność zasad. Cukry złożone nie dają zabarwienia. Jedynie maltoza ogrzewana przez 5 minut daje zabarwienie jasnozielone. Pozytywny wynik przy dłuższym ogrzewaniu dają też glicerol, kwas szczawiowy i winowy.

*Wykonanie:*

1. Do próbki dodać 1 ml badanego cukru oraz 1 ml odczynnika, zamieszać i wstawić na okres 3 minut do wrzącej łaźni wodnej.
2. Obserwować kolor pojawiającego się zabarwienia. Pojawienie się niebieskiego zabarwienia wskazuje na obecność cukru prostego.
3. Opisać wynik próby.

*Odczynnik:*

- 8% r-r molibdenianu(VI) amonu.

#### **4.7.5.2. Próba Barfoeda**

Próba ta pozwala na odróżnienie monosacharydów od disacharydów redukujących na podstawie reakcji redukcji w środowisku lekko kwaśnym. Monosacharydy łatwo wykazują właściwości redukujące, natomiast disacharydy dopiero po dłuższym ogrzewaniu, gdy zostanie rozerwane wiązanie glikozydowe.

*Wykonanie:*

1. Do 1 ml odczynnika Barfoeda dodać 1 ml roztworu cukru i po wymieszaniu wstawić do łaźni wodnej na 3 min.
2. Pojawia się czerwony osad tlenku miedziawego ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) w próbce z monosacharydem, a w próbkach z disacharydami dopiero po ogrzewaniu kilkunastominutowym.

*Odczynnik:*

- odczynnik Barfoeda (13,3 g octanu miedzi rozpuścić w 200 ml wody, przesączyć i dodać 1,8 ml kwasu octowego lodowatego)

## **5. 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.

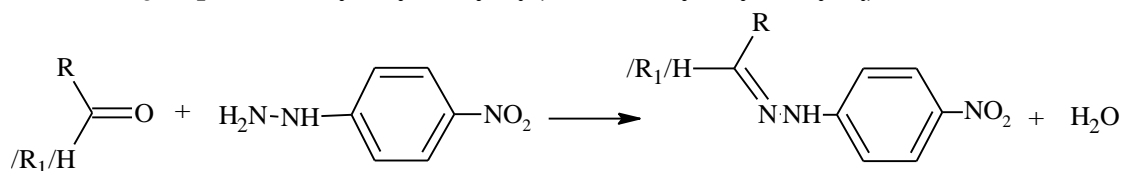
## 5.1. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych aldehydów i ketonów

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.

### 5.1.1. Reakcja z 2,4-dinitrofenylohydrazyną

Otrzymywanie 2,4-dinitrofenylohydrazonów opisano przy wykrywaniu grupy funkcyjnej (rozdz. 4.1.1).

### 5.1.2. Reakcja z *p*-nitrofenylohydrazyną (4-nitrofenylohydrazyną)



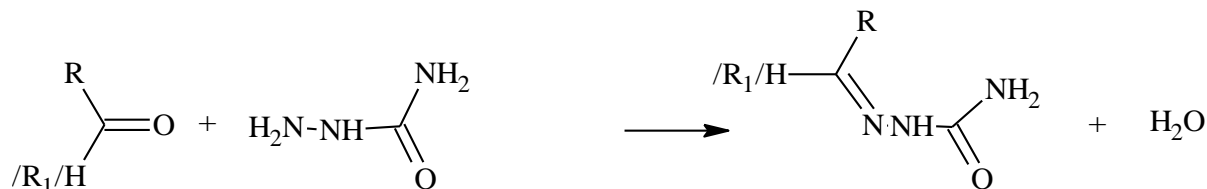
*Wykonanie pochodnej:*

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.

*Odczynniki:*

- *p*-Nitrofenylohydrazyna
- Kwas octowy lodowaty
- Etanol

### 5.1.3. Reakcja z chlorowodorkiem semikarbazydu



*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 odsąca się i krystalizuje z wody lub rozcieńczonego etanolu (lub metanolu).

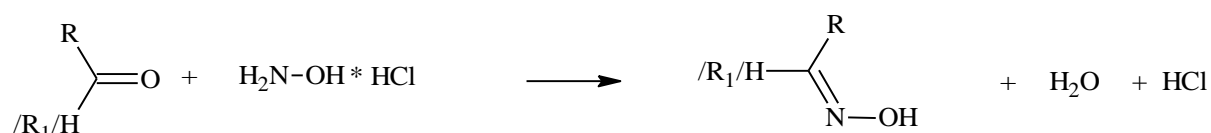
b) Aldehydy i ketony nierozpuszczalne w wodzie:

W kolbie okrągłodennej rozpuszcza się 0,8 g badanego związku w 10 ml etanolu i dodaje się 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.

*Odczynniki:*

- Chlorowodorek semikarbazyny
- Octan sodu

#### 5.1.4. Reakcja z chlorowodorkiem hydroksyloaminy (oksymy)



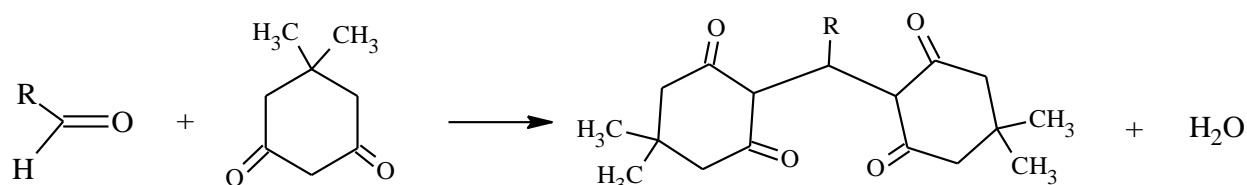
*Wykonanie pochodnej:*

W kolbie okrągłodennej rozpuszcza się 0,5 g chlorowodoru hydroksyloaminy w 3 ml wody, dodaje się 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 sący się go pod zmniejszonym ciśnieniem. Jeśli osad nie chce się wytrącić to dodaje się wody do zmętnienia. Otrzymaną pochodną krystalizuje się z etanolu.

*Odczynniki:*

- Chlorowodorek hydroksyloaminy
- Wodorotlenku sodu 10% r-r

#### 5.1.5. Kondensacja aldehydów z dimedonem



*Wykonanie pochodnej:*

W kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 0,1 g aldehydu, 4 ml 50% etanolu, 0,4 g dimedonu oraz 1 kroplę piperydyny. Całość ogrzewa do wrzenia przez 5-10 min. Jeżeli po 10 min. nie wydzieli się osad, należy dodać parę kropli wody,

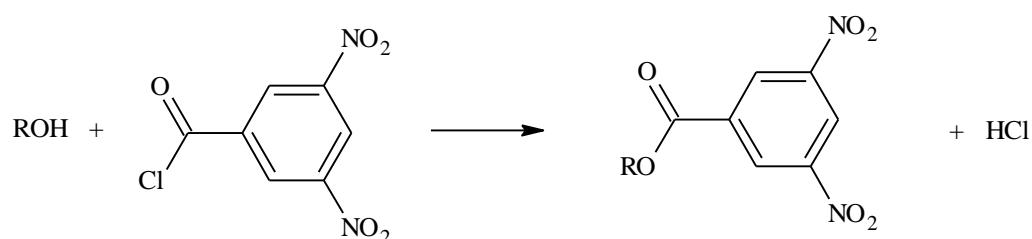
aż do pojawienia się zmętnienia. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielony osad, przemywa około 2 ml 50% dobrze oziębionego etanolu i następnie oczyszcza poprzez krystalizację z 50% etanolu (lub metanolu).

*Odczynniki:*

- *Dimedon*
- *Etanol 50%*
- *Piperydyna*

## 5.2. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych alkoholi

### 5.2.1. Reakcja z chlorkiem 3,5-dinitrobenzoesowym



*Wykonanie pochodnej:*

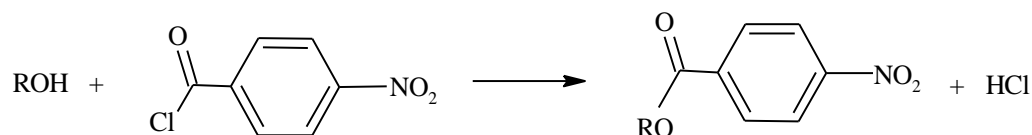
**Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !**

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszcza się 0,5 g chlorku 3,5-dinitrobenzoilu i 2 ml badanego alkoholu. Całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną, zaopatrzoną w rurkę z  $\text{CaCl}_2$ , 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% węgla sodu, potem wodą do odczynu obojętnego i oczyszcza przez krystalizację z etanolu.

*Odczynniki:*

- *Chlorek 3,5-dinitrobenzoesowy (chlorek 3,5-dinitrobenzoilu)*
- *Węgiel sodu 5%*

### 5.2.2. Reakcja z chlorkiem benzoilu (lub chlorkiem 4-nitrobenzoilu)



*Wykonanie pochodnej:*

**Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !**

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).*

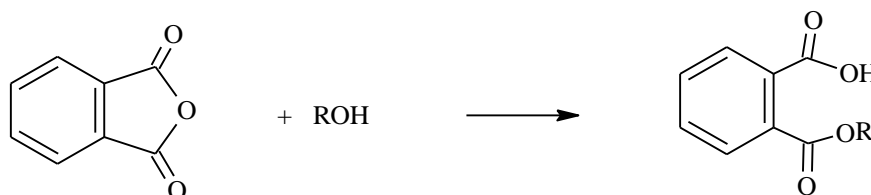
*Alkohol III-rzędowy – reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej pozostawiając mieszaninę reakcyjną przez kilka godzin.*

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).

*Odczynniki:*

- Pirydyna bezwodna (nad KOH)
- Chlorek benzoilu (lub chlorek 4-nitrobenzoilu)
- Węglan sodu 5%

### 5.2.3. Reakcja z bezwodnikiem kwasu ftalowego



*Wykonanie pochodnej:*

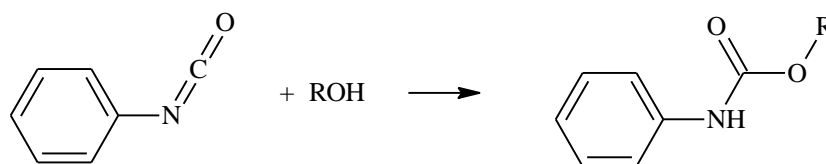
W kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rurkę z CaCl<sub>2</sub>, umieszcza się 0,5 g bezwodnika kwasu ftalowego i 0,4 g (0,5 ml) badanego alkoholu. Następnie całość ogrzewa się przez 3-30 minut na płaszczu grzewczym w temperaturze 100 °C. Po ochłodzeniu odsącza się wydzielony osad i krystalizuje z etanolu (lub metanolu).

*Odczynniki:*

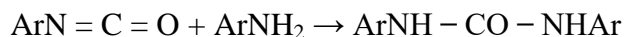
- *Bezwodnik kwasu ftalowego*

### 5.2.4. 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.



Otrzymanie krystalicznej pochodnej:

**Uwaga ! Reakcję należy wykonać pod dygestorium !**

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml (lub 100 ml) połączonej z chłodnicą zwrotną, zaopatrzoną w rurkę z  $\text{CaCl}_2$ , 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 sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany uretan krystalizuje się z eteru naftowego (5-10 ml).

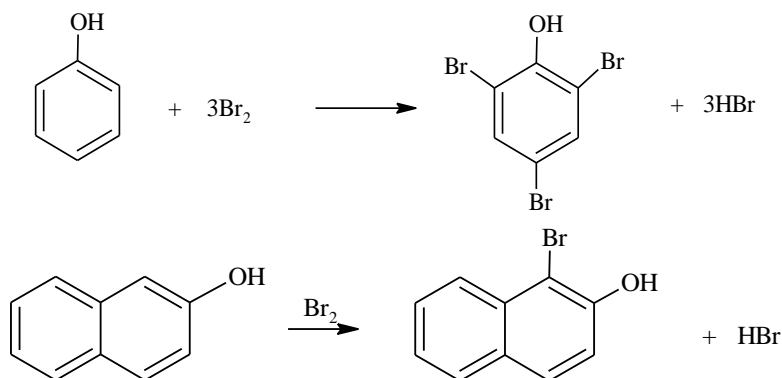
Odczynniki:

- Izocyjanian fenylu
- Eter naftowy

### 5.3. 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).

#### 5.3.1. Otrzymywanie bromopochodnych



Wykonanie pochodnej:

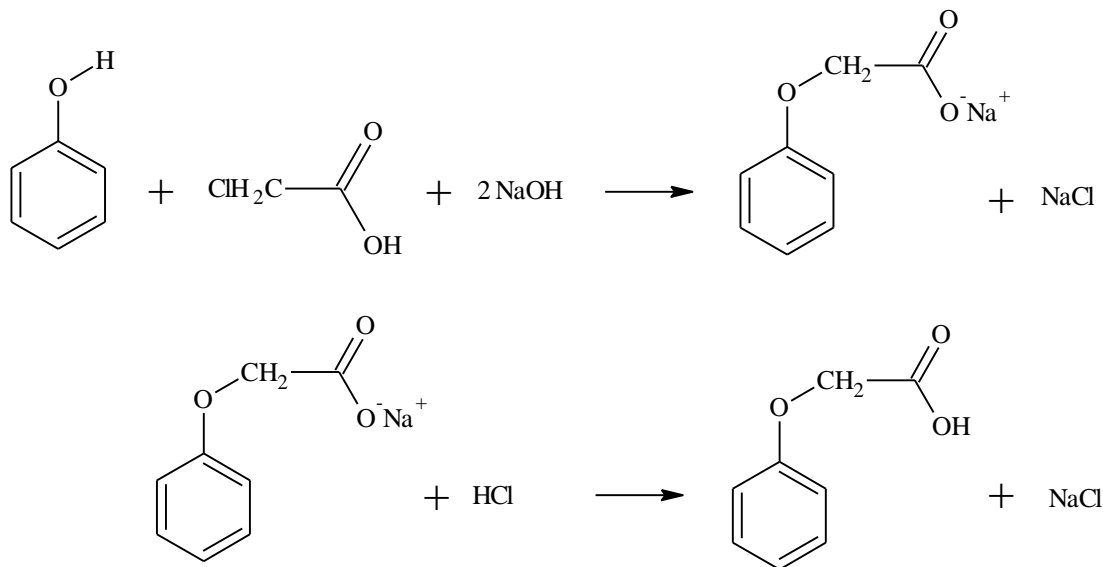
Do roztworu 0,35 g fenolu rozpuszczonego w wodzie (względnie w acetonie, etanolu lub dioksanie) wprowadza się odczynnik z bromem. Następnie wlewa się około 17 ml wody i należy mocno wytrząsnąć. Wydzielony osad po odsączeniu przemywa się roztworem wodorowęglanu sodu (lub wodorosiarczynu sodu), następnie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

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.

### 5.3.2. Otrzymywanie kwasów aryloksyoctowych



*Wykonanie pochodnej:*

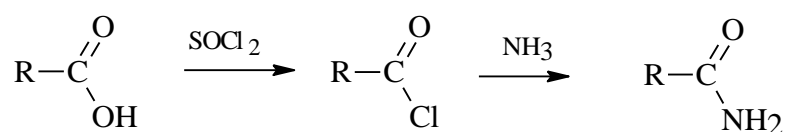
W kolbie okrągłodennej rozpuszcza się 1 g badanej substancji w 4 ml 10 N roztworu wodorotlenku sodu i dodaje się wcześniej przygotowany roztwór - 1,25 g kwasu chlorooctowego rozpuszczonego w 2 ml wody. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i grzeje na łaźni wodnej przez 1 godzinę. Następnie roztwór chłodzi się, dodaje się do niego 10 ml wody i zakwasza się 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% roztworem węgla sodowego. Alkaliczny wodny roztwór zakwasza się ostrożnie rozcieńczonym kwasem solnym, a wydzielony kwas aryloksyoctowy odsącza się i krystalizuje z wody.

*Odczynniki:*

- Wodorotlenek sodu 10 N
- Kwas chlorooctowy (kwas 2-chlorooctowy)
- Kwas solny
- Eter etylowy
- Wodorowęglan sodu 5%

## 5.4. Otrzymanie krystalicznych pochodnych kwasów karboksylowych

### 5.4.1. Otrzymywanie amidów



*Wykonanie pochodnej (metoda I):*

**Uwaga: Reakcję należy wykonać pod dygestorium!**

**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.

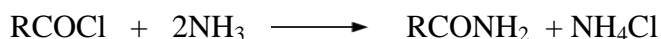
**Amid:** Chlorek kwasowy po ochłodzeniu ostrożnie wlewa się do około 15 ml, uprzednio ochłodzonego w lodzie, stężonego amoniaku. Wydzielony osad amidu odsącza się, przemywa wodą i suszy. Amid oczyszcza się poprzez krystalizację z wody lub uwodnionego etanolu (lub metanolu).

**Uwaga:**

- 1) Jeżeli temperatura chlorku kwasowego jest zbliżona do temperatury wrzenia  $\text{SOCl}_2$ , 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:**

- Chlorek tionylu
- Amoniak stężony

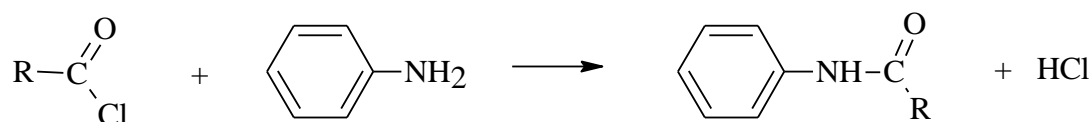
**Wykonanie pochodnej (metoda II):**

W kolbie okrągłodennej umieszcza się 1 g badanego kwasu i 1 g  $\text{PCl}_5$ . 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).

**Odczynniki:**

- Pentachlorek fosforu
- Amoniak stężony

**5.4.2. Anilidy (z aniliny lub p-toluidydy)**



**Wykonanie pochodnej:**

**Uwaga: Reakcję należy wykonać pod dygestorium!**

Do ochłodzonego chlorku kwasowego otrzymanego z 1 g badanego kwasu (wg przepisu z 5.4.1), 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 rozdzielnika i przemywa kolejno 2 ml wody, 5 ml 5% HCl, 5 ml 5% NaHCO<sub>3</sub> 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.

Odczynniki:

- Chlorek badanego kwasu (otrzymany wg wcześniejszego przepisu)
- Anilina (lub *p*-toluidyna)
- Toluen
- Kwas solny 5%
- Wodorowęglan sodu 5%
- Siarczan sodu bezwodny

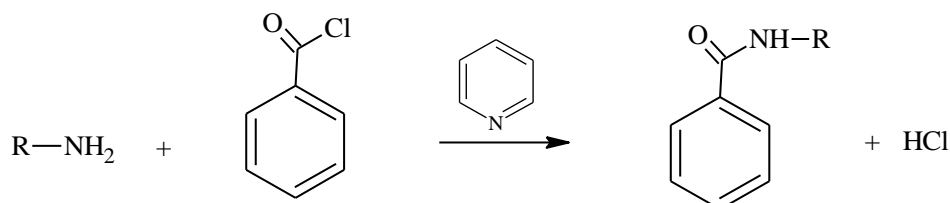
## 5.5. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych amin

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.

### 5.5.1. Benzoilowanie wobec pirydyny



Wykonanie pochodnej:

**Uwaga! Reakcję należy wykonać pod dygestorium!**

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 umieszcza się pod chłodnicą zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej w temp. 60-70 °C przez 30-40 minut. Po ochłodzeniu wlewa się około 50 ml wody, wydzielony osad odsącza i przemywa się 5% HCl do zaniku zapachu pirydyny, a następnie H<sub>2</sub>O. Otrzymaną pochodną krystalizuje się z heksanu lub octanu etylu.

Odczynniki:

- Pirydyna sucha (nad KOH)

- *Chlorek benzoilu*
- *Kwas solny 5%*

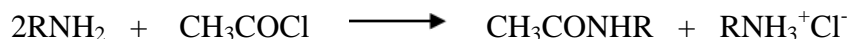
### 5.5.2. Pochodne acetylowe

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:

*Wykonanie pochodnej:*

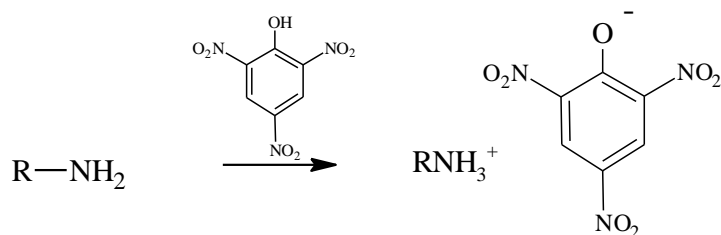
W 50 ml kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną ogrzewa się 1 g aminy i 4-5 ml bezwodnika octowego w ciągu 15–20 min. Po oziębieniu mieszaninę wlewa się do około 25 ml wody i chłodzi, następnie zobojętnia się węglanem sodu. Wydzielony osad po odsączeniu oczyszcza się za pomocą krystalizacji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

*Odczynniki:*

- *Bezwodnik octowy*
- *Węglan sodu*

### 5.5.3. Sole kwasu pikrynowego

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



*Wykonanie pochodnej:*

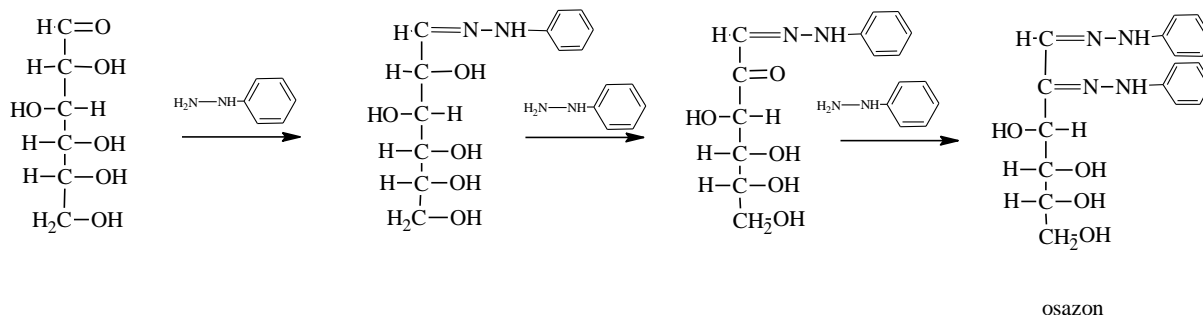
W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną rozpuszcza się 0,5 g aminy w 5 ml etanolu i dodaje się 5 ml nasyconego alkoholowego roztworu kwasu pikrynowego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej przez 5 min. i pozostawia do ochłodzenia. Wytrąconą sól odsącza się i krystalizuje z wody lub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

*Odczynniki:*

- *Etanol*
- *Kwas pikrynowy (r-r nasycony w etanolu)*

## 5.6. Otrzymywanie krystalicznych pochodnych cukrów

### 5.6.1. Tworzenie osazonów



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

*Wykonanie próby:*

W probówce umieszcza się 0,2 g badanej substancji, 0,4 g chlorowodoru fenylohydrazyny, 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.

*Probówkę należy co pewien czas wstrząsnąć i obserwować, po ilu minutach od chwili zanurzenia we wrzącej wodzie pojawi się żółty osad osazonu (patrz Tabela 5.6.1).*

Tabela 5.6.1. 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,<br>osad wypada po ochłodzeniu |
| D-galaktoza          | 165                | 201       | 15-19   |
| sacharoza            | 187                | 205       | 35-43   |
| laktoza              | 201                | 200       | osad wypada po ochłodzeniu                    |

*Odczynniki:*

- Chlorowodorek fenylohydrazyny
- Octan sodu

## 6. 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 6.1, Rys. 6.1.).

Tabela 6.1. 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 ( $^1\text{H}$ NMR)<br>$\delta = 0 - 250$ ppm ( $^{13}\text{C}$ NMR) | $>5 \cdot 10^{-4}$         |
| IR                   | Podczerwone                       | $1/\lambda = 4000 - 600$ $\text{cm}^{-1}$  | $0.25 - 1.7 \cdot 10^{-5}$ |
| 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 i 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. 6.1).

Zależność Planca:

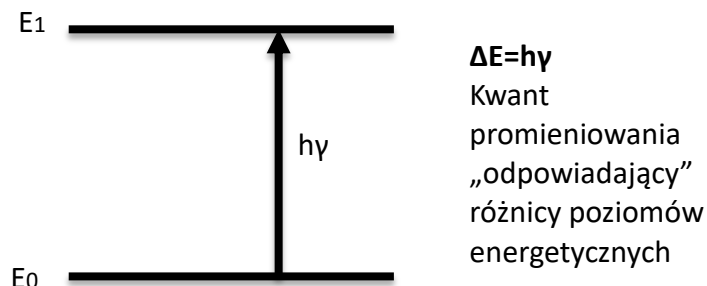
$$E = h \cdot \nu \quad (\text{lub } E = h \cdot c / \lambda)$$

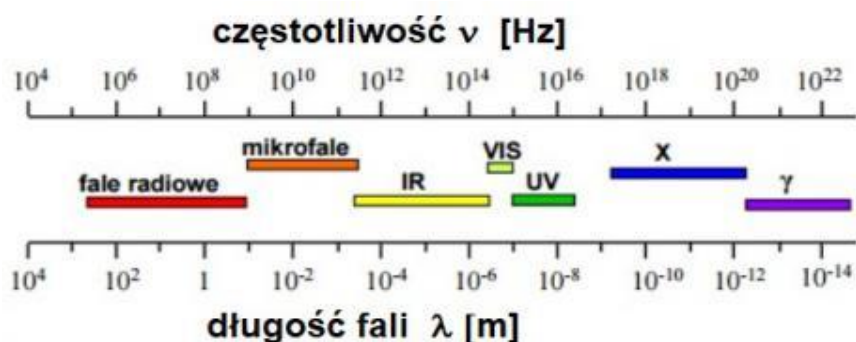
$c$  - prędkość światła

$h$  - stała Planca

$\lambda$  - długość fali

$\nu$  - częstotliwość





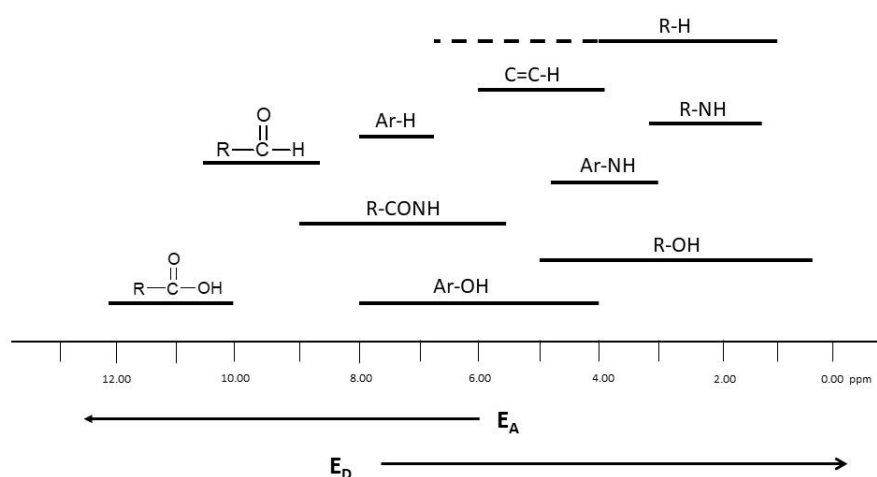
Rys. 6.1. Zakresy promieniowania elektromagnetycznego.

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.  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ). Spin równy  $\frac{1}{2}$  posiadają jądra parzysto-nieparzyste np.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ .

$^1\text{H}$  NMR – magnetyczny rezonans protonowy

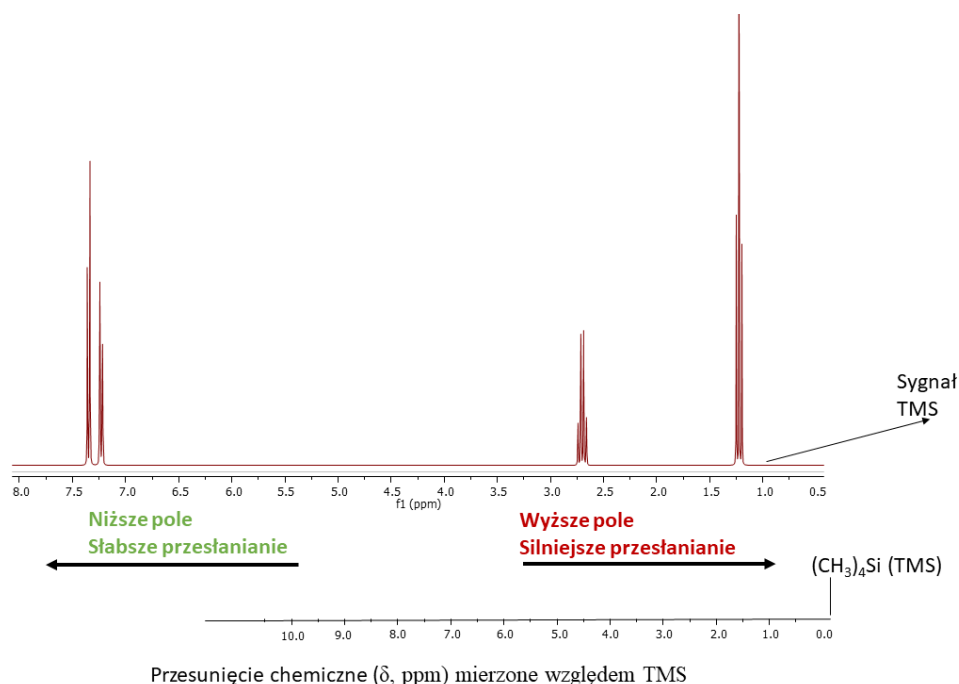
$^{13}\text{C}$  NMR – magnetyczny rezonans węglowy

Wartość przesunięć chemicznych sygnałów w widmie  $^1\text{H}$  NMR zależy od otoczenia chemicznego odpowiadających tym sygnałom protonów (Rys. 6.2):



Rys. 6.2. 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. 6.3)



Przesunięcie chemiczne ( $\delta$ , ppm) mierzone względem TMS  
**Rys. 6.3. 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.

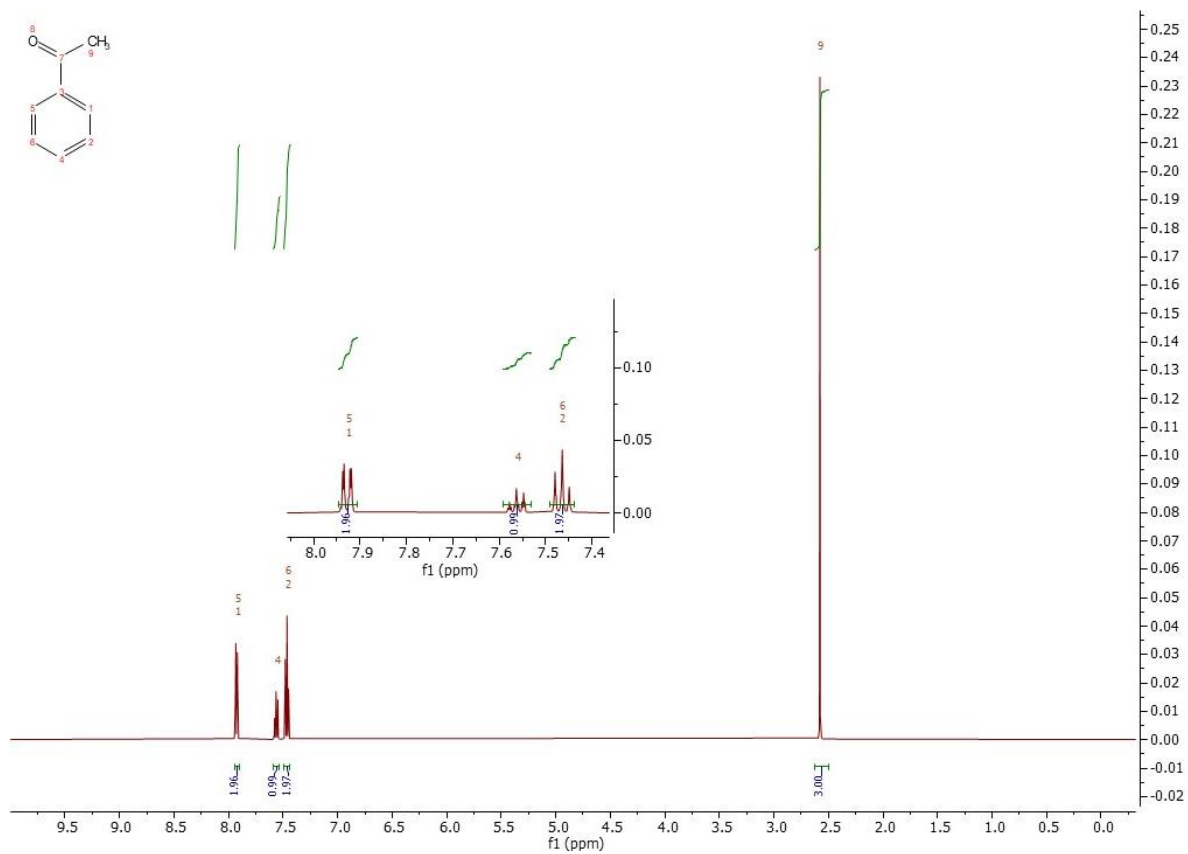
## 6.1. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego $^1\text{H}$ -NMR

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

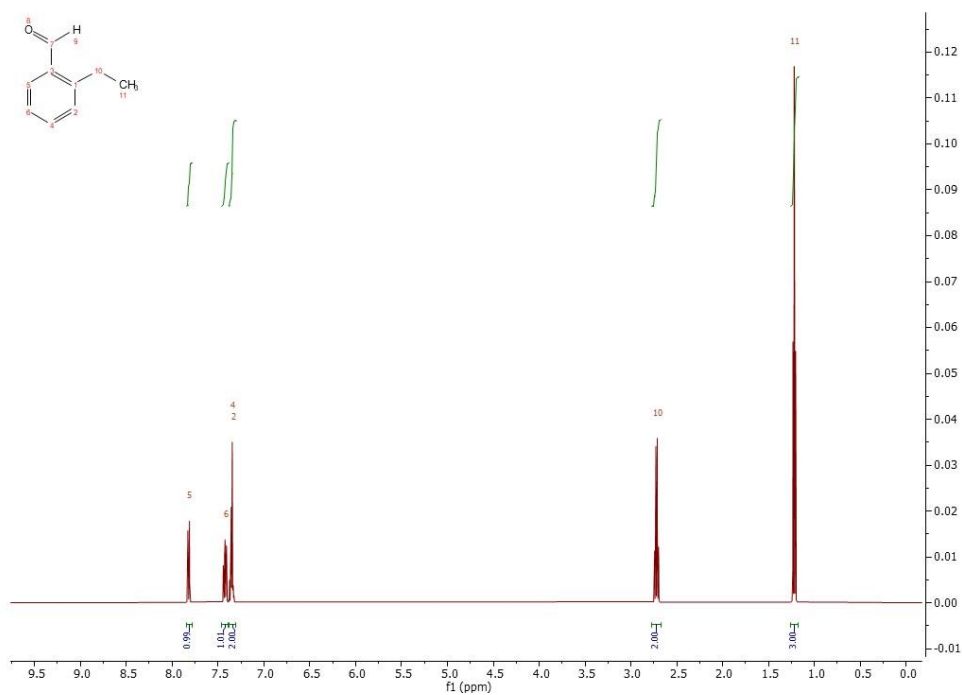
Obecność grupy karbonylowej w cząsteczce powoduje przesunięcie sygnałów protonów przy atomach węgla  $\alpha$  ( $\text{R}-\text{CH}-\text{C}(\text{R})=\text{O}$ ) w kierunku wyższych wartości (a niższego natężenia pola magnetycznego). Proton grupy aldehydowej  $-\text{CHO}$  występuje w zakresie 9-10 ppm (Tabela 6.2).

Tabela 6.2. Charakterystyczne wartości położenia sygnałów.

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



Rys. 6.4. Widmo  $^1\text{H-NMR}$  acetofenonu (1-fenyletanon).

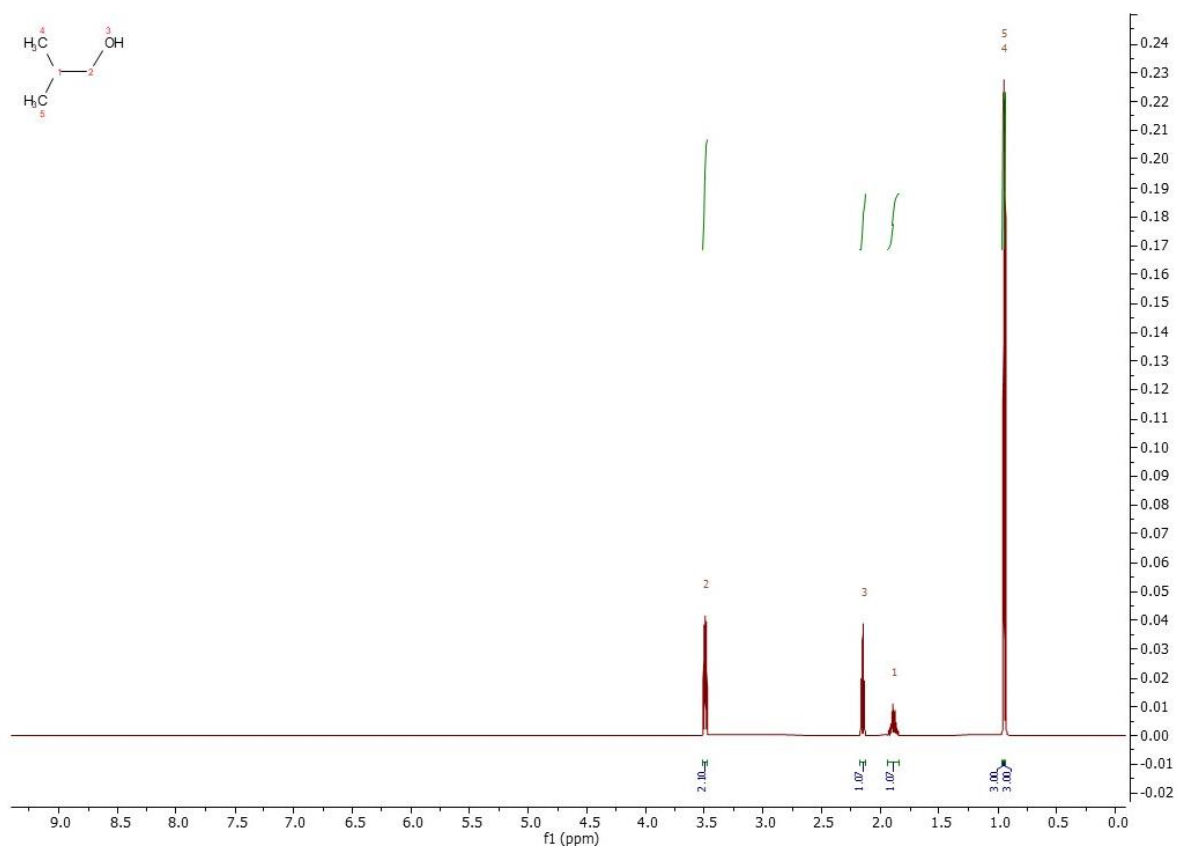


Rys. 6.5. Widmo  $^1\text{H-NMR}$  aldehydu 2-etylobenzoesowego (2-etylobenzaldehyd).

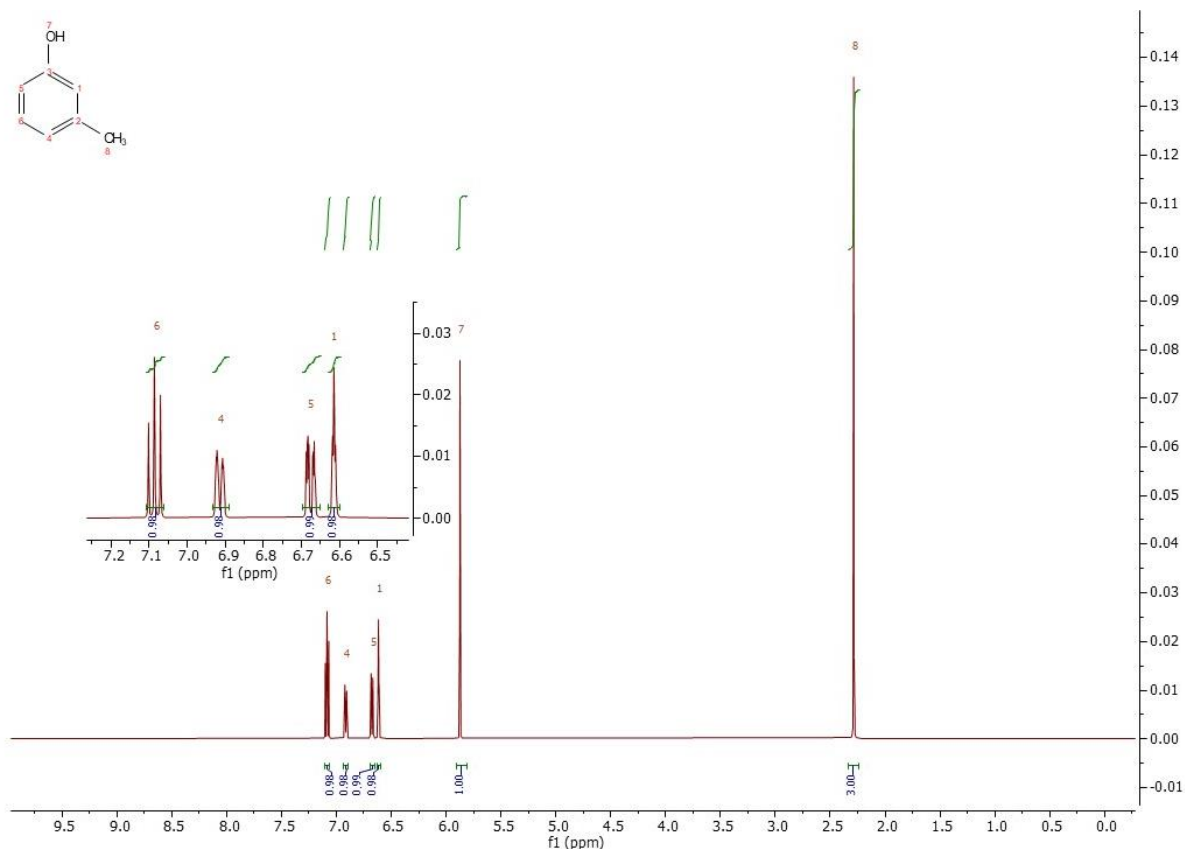
### 6.1.2. Analiza $^1\text{H-NMR}$ alkoholi i fenoli

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  $\alpha$  ( $\text{CH-OH}$ ) 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. 6.6. Widmo  $^1\text{H-NMR}$  2-metylopropan-1-olu (izo-butanolu).



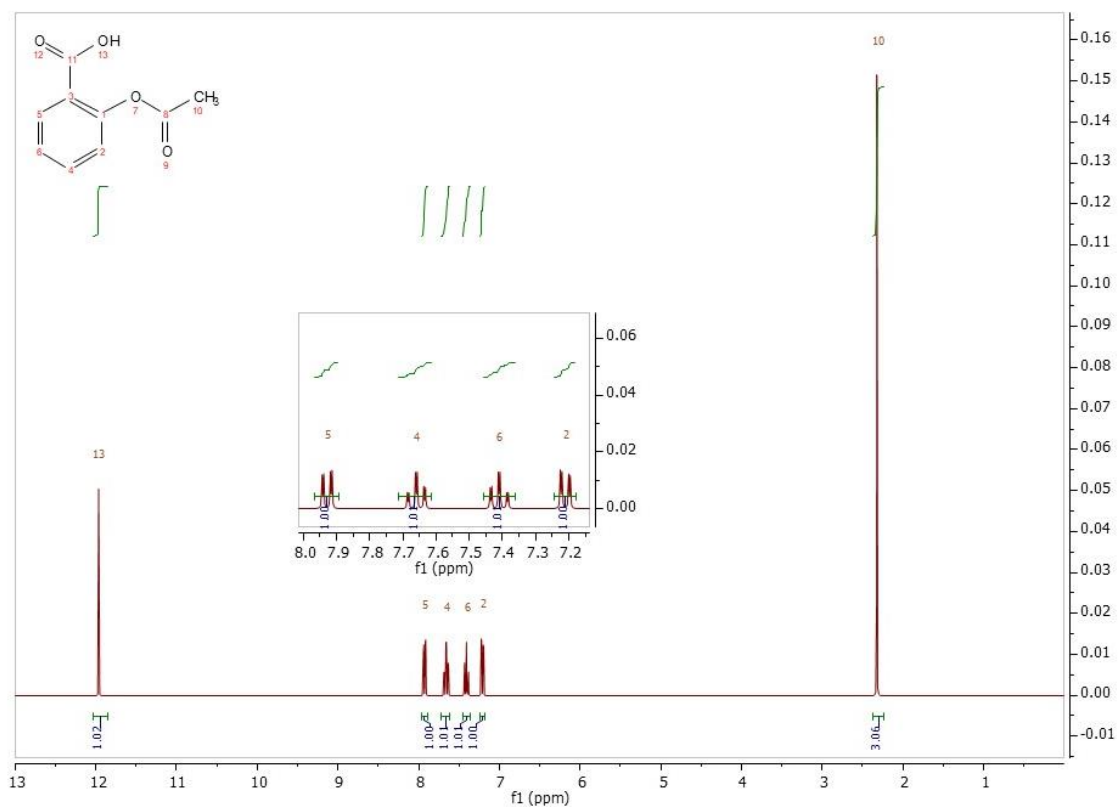
**Rys. 6.7. Widmo  $^1\text{H-NMR}$  3-metylofenolu (*m*-krezolu).**

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

Charakterystyczną cechą widma  $^1\text{H-NMR}$  kwasu karboksylowego jest sygnał piku protonu grupy  $\text{COOH}$  w obszarze 10-13 ppm. Ponadto charakterystyczną pozycję mają sygnały protonów węgla w otoczeniu grupy karboksylowej (Tabela 6.3).

Tabela 6.3. 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     |



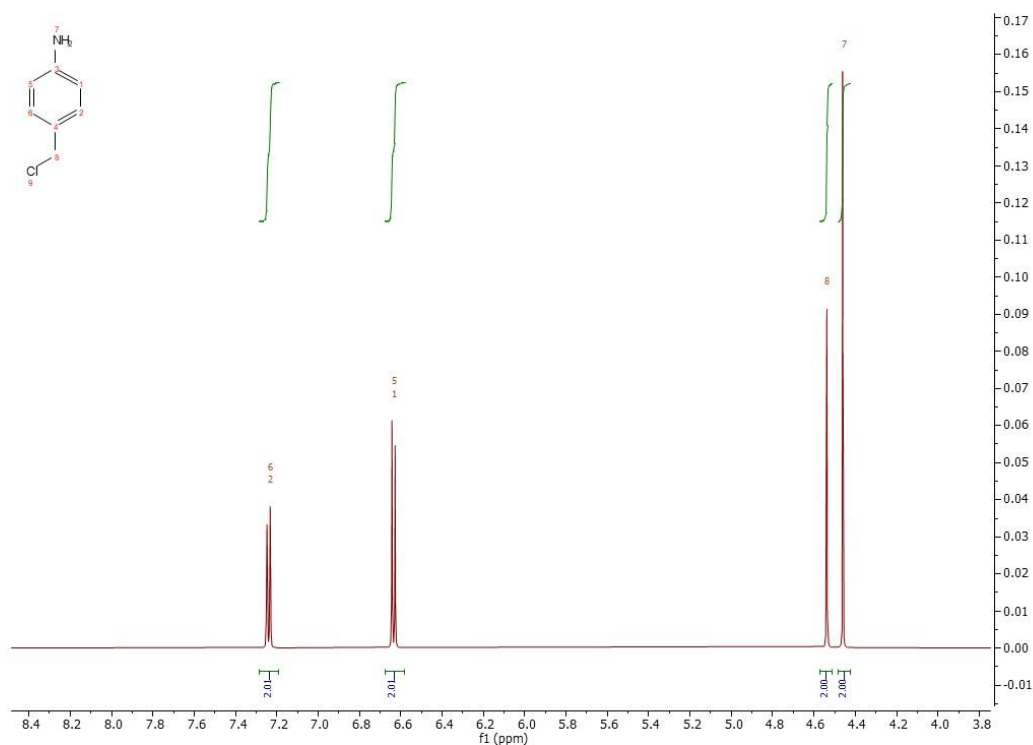
Rys. 6.8. Widmo  $^1\text{H-NMR}$  kwasu acetylosalicylowego (kwas 2-acetoksybenzoesowy).

#### 6.1.4. 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  $\alpha$  w stosunku do grupy aminowej są przesunięte w kierunku niższego natężenia pola (efekt elektroujemności azotu) (Tabela 6.4, Rys. 6.9).

Tabela 6.4. Charakterystyczne wartości położenia sygnałów.

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



Rys. 6.9. Widmo  $^1\text{H-NMR}$  4-(chlorometylo)aniliny.

### 6.1.5. 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.

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

Często na widmach  $^1\text{H-NMR}$  oprócz sygnałów interpretowanych w identyfikacji 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.  $\text{CHCl}_3$  w  $\text{CDCl}_3$  czy HDO i  $\text{H}_2\text{O}$  w  $\text{D}_2\text{O}$ .

Tabela 6.5. Sygnały typowych zanieczyszczeń i rozpuszczalników.

| Sygnał reszkowy rozpuszczalnika w $\text{CDCl}_3$ | Przesunięcie chemiczne w ppm i multipletowość    |
|---|--|
| $\text{CHCl}_3$                                   | 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 $\text{CH}_3$ ), 1,09 (singlet OH) |

### 6.1.7. 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 liczbową 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  $\delta$**  (podajemy przesunięcie chemiczne sygnałów (środek 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  $\text{COOH}$ . 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 rozczepiony 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 rozczepieniu wskutek sprzężenia z grupą n jednakowych (równocennych) protonów, otrzymujemy multiplet o krotności  $M=2n+1$  (gdzie l- spinowa liczba spinowa, w przypadku  $^1\text{H}$  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

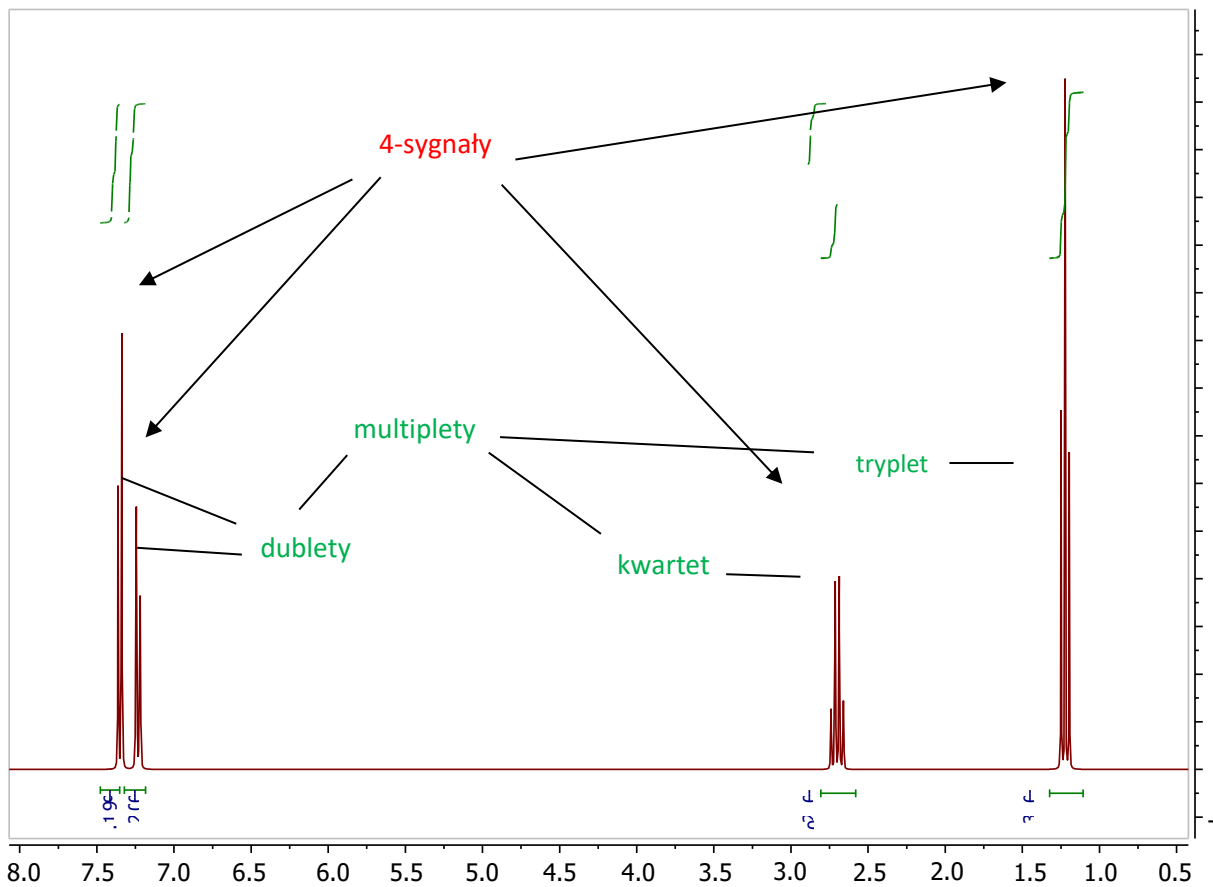
$n = 6$   $M = 7$  septet itd.

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 jądra 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. 6.10. Multiplietowość sygnałów.**

## 6.2. Spektroskopia w podczerwieni IR

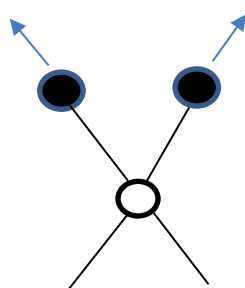
Spektroskopia absorpcyjna IR (z ang. infrared) jest metodą badania struktury i właściwości substancji na podstawie analizy widma pochłoniętego przez nią promieniowania. Widma IR są wykresami zależności transmitancji (przepuszczalności) lub absorbancji promieniowania od liczby falowej (częstość wyrażona w  $\text{cm}^{-1}$ ) 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:

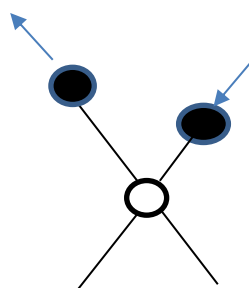
- wynikające z rozciągania wiązań - **drżenia rozciągające**-walencyjne ( $\nu$ )
- wynikające ze zmiany kątów między wiązaniami - **drżenia deformacyjne** -zginające( $\delta$ )

Rodzaje drgań:

- drżenia rozciągające

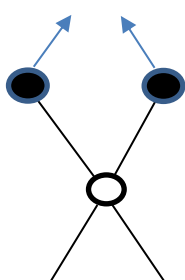


symetryczne

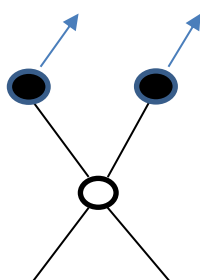


asymetryczne

- drżenia deformacyjne  
w płaszczyźnie

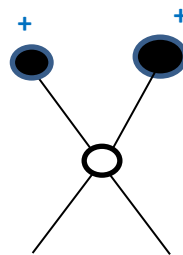


nożycowe

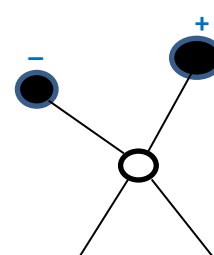


wahadłowe

poza płaszczyzną



wachlarzowe



skrecające

Za pomocą 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 „ślepą” próbą a próbą ze związkiem. 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 6.6 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 6.7.

Tabela 6.6. Położenie pasm absorpcji w podczerwieni.

| Wiązanie  | Typ drgania  | Zakres absorpcji (cm <sup>-1</sup> ) |
|---|--------------|--------------------------------------|
| O-H alkohole i fenole<br>(O-H niezasocjowana)             | rozciągające | 3500 - 3700                          |
| O-H alkohole i fenole<br>(O-H tworząca wiązanie wodorowe) | rozciągające | 3200 - 3500                          |
| O-H kwasy<br>(O-H niezasocjowana)                         | rozciągające | 3500 - 3550                          |
| O-H kwasy<br>(O-H tworząca wiązanie wodorowe)             | rozciągające | Szerokie pasmo<br>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 6.7. Podział charakterystycznych sygnałów absorpcyjnych w widmie IR.

| Obszar 1<br>4000 – 2500 cm <sup>-1</sup> | Obszar 2<br>2500 -2000 cm <sup>-1</sup> | Obszar 3<br>2000 – 1500 cm <sup>-1</sup> | Obszar 4<br>Poniżej 1500 cm <sup>-1</sup> |
|--|---|--|---|
| N – H<br>O – H<br>C – H<br>S - H         | C≡C<br>C≡N<br>C = C = C                 | C = O<br>C = N<br>C = C                  | Zakres<br>daktyloskopowy                  |

- Obszar 4000-2500 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, sygnały w tym zakresie wskazują na obecność w związku grup zawierających wiązania potrójne np. alkiny C≡C, nitryle C≡N.
- Obszar 2000-1500 cm<sup>-1</sup>, pasma w tym zakresie pochodzą głównie od różnego rodzaju wiązań podwójnych (C=O, C=C, C=N).
- zakres poniżej 1500 cm<sup>-1</sup> 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.

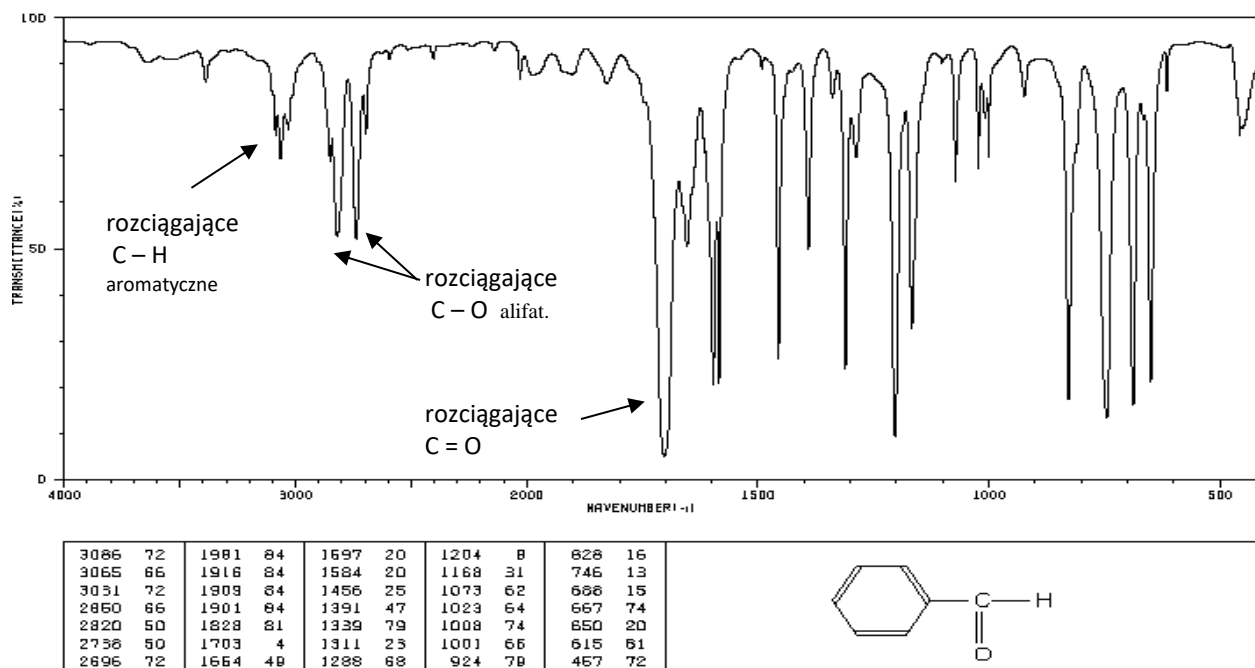
**Uwaga! Nie należy interpretować każdego pasma w widmie IR. Skoncentrować się powinno na interpretacji głównych pasm charakterystycznych dla danych grup funkcyjnych i nauczyć się je rozpoznawać.**

### 6.2.1. 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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>. Ponadto w widmach aldehydów występują ostre pasma o średnim natężeniu w zakresie 2850-2700 cm<sup>-1</sup> związane z drganiami rozciągającymi wiązania C-H grupy aldehydowej (Tabela 6.8, Rys. 6.11).

Tabela 6.8. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w IR grupy C=O.

| <i>Charakterystyczne pasma absorpcji (cm<sup>-1</sup>)</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   |



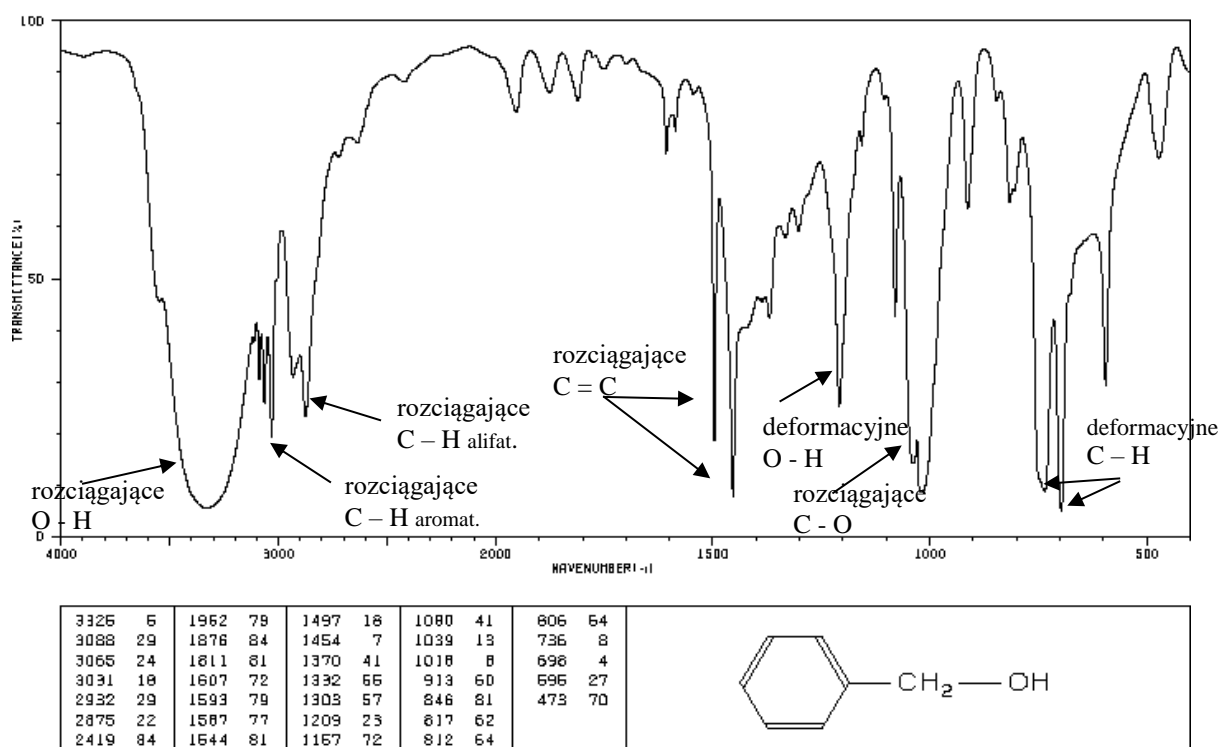
Rys. 6.11. Widmo IR benzaldehydu.

## 6.2.2. 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 rozcieńczonym roztworze lub wówczas gdy w strukturze związku są przeszkody przestrzenne utrudniające 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 6.9).

Tabela 6.9. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w IR alkoholi i fenoli.

| Charakterystyczne pasma absorpcji ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Rodzaj drgań i związek                         |
|--|--|
| 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                         |



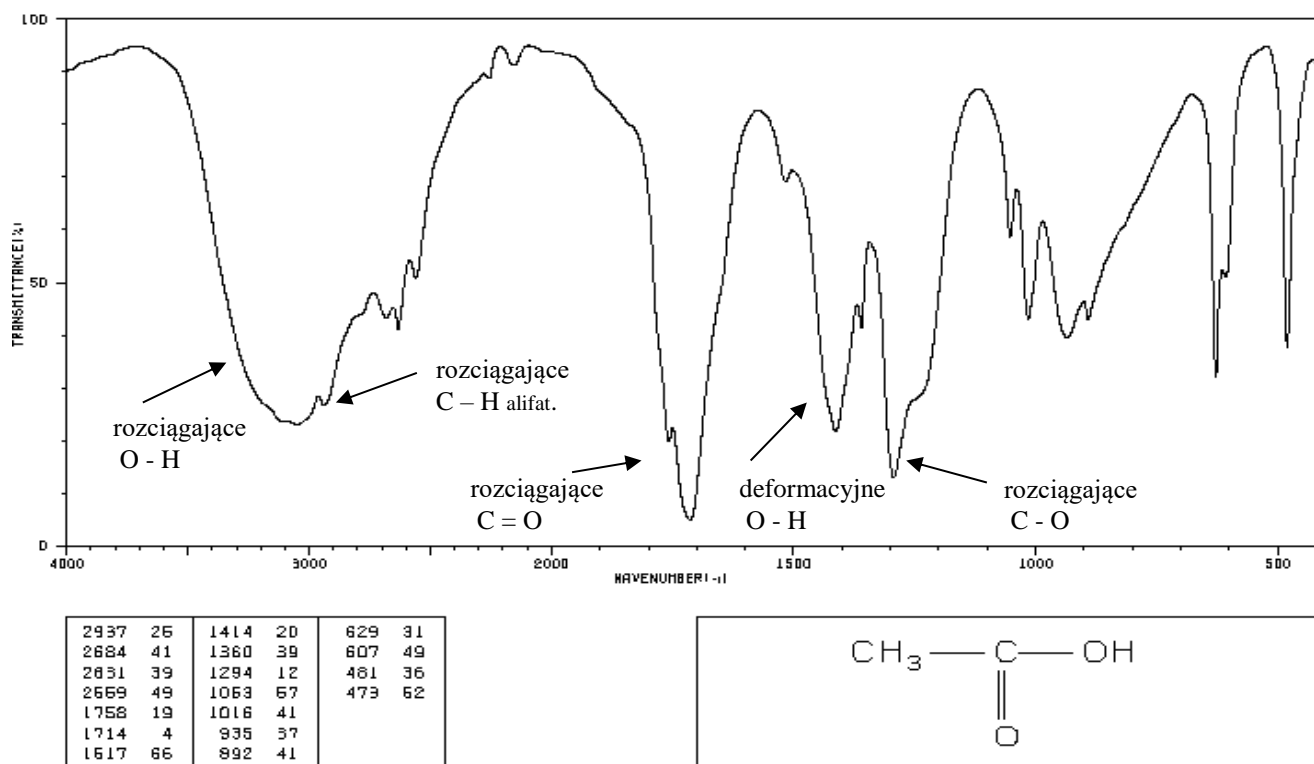
**Rys. 6.12. Widmo IR alkoholu benzyłowego.**

### 6.2.3. 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  $\text{cm}^{-1}$ . Średnie pasmo drgań rozciągających poza płaszczyznę, deformacyjne, grupy O-H znajduje się w przybliżeniu 955-890  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma drgań rozciągających grupy C=O dla kwasów karboksylowych jest w zakresie 1725-1700  $\text{cm}^{-1}$  dla kwasów nasyconych, a dla aromatycznych w zakresie 1700-1680  $\text{cm}^{-1}$ . Przy 1250-1230  $\text{cm}^{-1}$  występuje pasmo drgań rozciągających C-O. Obszar widma w podczerwieni obejmujący zakres 1870-1600  $\text{cm}^{-1}$  ma szczególne znaczenie w badaniach spektroskopowych wszystkich związków, które posiadają wiązanie C-O (także kwasów karboksylowych i ich pochodnych) (Tabela 6.10).

Tabela 6.10. Charakterystyczne pasma absorpcyjne w IR kwasów karboksylowych.

| Charakterystyczne pasma absorpcji ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 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                               |



Rys. 6.13. Widmo IR kwasu octowego.

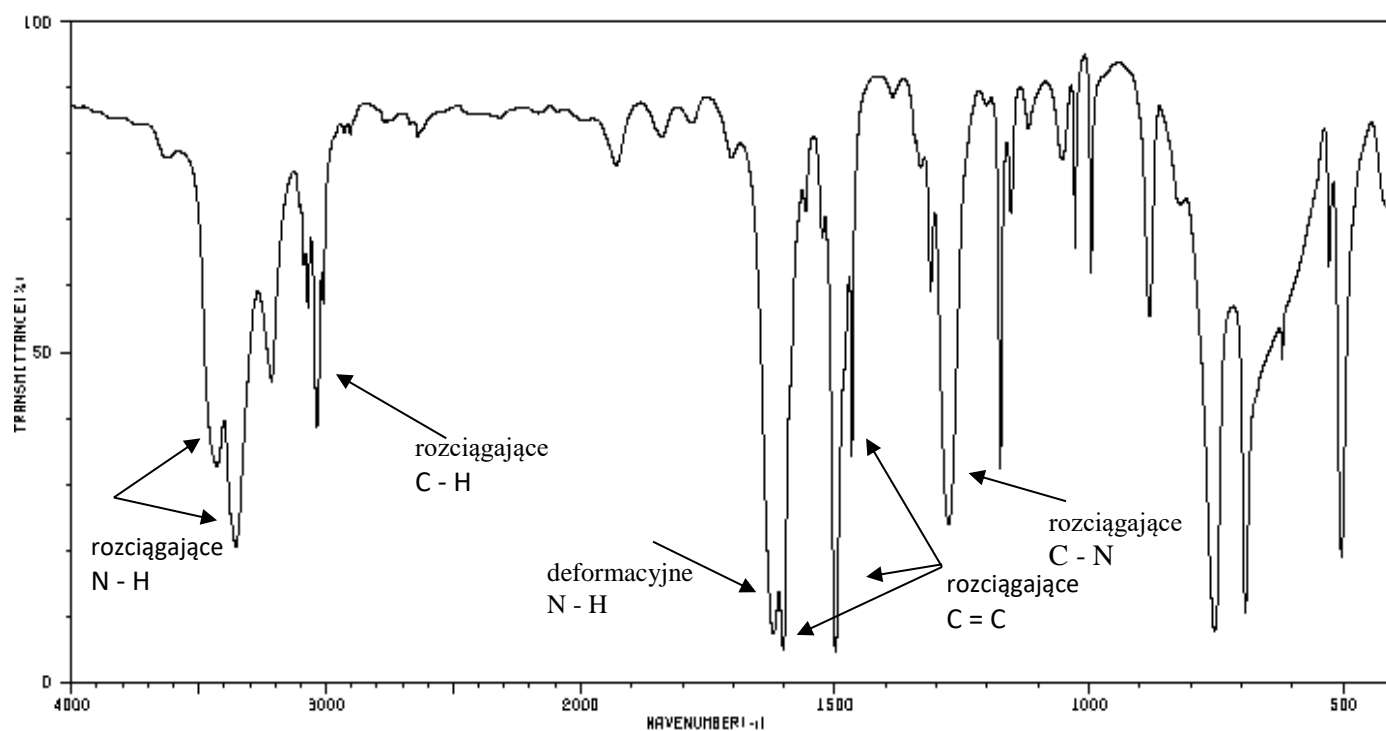
#### 6.2.4. Analiza IR amin

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  $3500 \text{ cm}^{-1}$  i  $3400 \text{ cm}^{-1}$  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 1650-1580  $\text{cm}^{-1}$  (pasma te rzadko są wykrywane w widmach amin drugorzędowych amin alifatycznych) oraz szerokie pasmo absorpcji w zakresie 910-660  $\text{cm}^{-1}$  (położenie tego pasma zależy od udziału wiązań wodorowych). Wiązanie C-N daje nam pasmo drgań rozciągających w zakresie 1250-1020  $\text{cm}^{-1}$ , aminy trzeciorzędowe nie absorbują w tym zakresie.

Tabela 6.11. Charakterystyczne dla amin pasma absorpcyjne w IR.

| Charakterystyczne pasma absorpcji ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 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 | 1801 | 5  | 1277 | 29 | 754 | 8  |
| 3214 | 44 | 2640 | 79 | 1667 | 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. 6.14. Widmo IR aniliny.

### 6.2.5. 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  $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  (drżania rozciągające wiązania O-H związane w różnym stopniu wiązaniami wodorowymi).

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

## 7. TABELE DO CHARAKTERYSTYKI POCHODNYCH

### 7.1. Tabele do charakterystyki aldehydów i ketonów

Tabela 7.1.1. Aldehydy ciekłe.

| Nazwa aldehydu                   | temp. wrzenia °C | Fenylhydracyony t.t. °C | p-nitrofenylhydracyony t.t. °C | 2,4-dwunitrofenylhydracyony t.t. °C | semikarbazony t.t. °C | oksymy t.t. °C | z dimedonem 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 7.1.2. Aldehydy stałe.

| Nazwa aldehydu         | temp. topnienia °C | FenylhydrAZY t.t. °C | 4-nitrofenylhydrAZY t.t. °C | 2,4-dwunitrofenylhydrAZY 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 7.1.3. Ketony ciekłe.

| Nazwa ketonu               | temp. wrzenia °C | fenylhydrAZY t.t. °C | 4-nitrofenylhydrAZY t.t. °C | 2,4-dwunitrofenylhydrAZY 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-butylometylowy           | 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             |
| acetynyloaceton            | 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- $\beta$ -fenyloetylowy | 235 |     |     |     | 142 | 85 |

Tabela 7.1.4. Ketony stałe.

| Nazwa ketonu          | temp. topn. °C | fenylohydrazony t.t. °C | p-nitrofenylohydrazony t.t. °C | 2,4-dwunitrofenylohydrazony t.t. °C | semikarbazony t.t. °C | oksymy t.t. °C |
|-----------------------|----------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------------|
| benzofenon            | 48             | 137                     | 155                            | 239                                 | 164                   | 141            |
| $\beta$ -naftochinon  | 120            | 138                     |                                |                                     | 184                   | 169            |
| $\alpha$ -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            |

## 7.2. Tabele do charakterystyki alkoholi

Tabela 7.2.1. 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 | $\alpha$ -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                               |
| <i>tert</i> -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 7.2.2. Alkohole stałe.

| Nazwa alkoholu    | temp. topn. °C | temp. wrzenia °C | 3,5-dwunitrobenzo-esany t.t. °C | p-nitrobenzo-esany t.t. °C | wodoro-3-nitro-ftalany t.t. °C | fenylo-ure-tany t.t. °C | $\alpha$ -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 <sup>x</sup>  | 84 <sup>xx</sup>                |                            |                                |                         |                                   |

<sup>x</sup> – benzoesan

<sup>xx</sup> – octan

### 7.3. Tabela do charakterystyki fenoli

Tabela 7.3.1. Fenole.

| Nazwa fenolu                     | temp. topn. °C | temp. wrzenia °C | benzo-<br>esan<br>t.t.<br>°C | fenylo-<br>uretan<br>t.t.<br>°C | α-<br>naftylo-<br>uretan<br>t.t.<br>°C | bromo-<br>pochodna<br>t.t.<br>°C | kwas<br>arylo-<br>ksy-<br>octowy<br>t.t.<br>°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 (dwu)                         | 152  |
| p-krezol                         | 36             | 200              | 71                           | 115                             | 146                                    | 108 (trój)                       | 136  |
| 4-chlorofenol                    | 43             | 217              | 93                           | 138                             | 166                                    | 90 (dwu)                         | 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<br>/dwu/                  | 169                             |  | 192                              |  |
| rezorcynol                       | 110            | 276              | 117<br>/dwu/                 | 164                             |  | 117 (dwu)                        | 194  |
| 4-nitrofenol                     | 114            |                  | 132                          | 121                             | 151                                    | 118                              | 187  |
| aldehyd 4-<br>hydroksybenzoesowy | 115            |                  | 72                           | 136                             |  | 181 (dwu)                        | 198  |
| 2,4-dinitrofenol                 | 114            |                  | 132                          |                                 |  | 118                              |  |
| kwas pikrynowy                   | 122            |                  | 163                          |                                 |  |                                  |  |
| 2-naftol                         | 123            | 285              | 107                          | 155                             | 157                                    | 84                               |  |
| pirogalol                        | 133            | 295              | 89<br>/trój/                 | 173<br>/trój/                   |  | 138 (dwu)                        |  |
| hydrochinon                      | 169            | 286              | 199<br>/dwu/                 | 224<br>/dwu/                    |  | 186 (dwu)                        | 250  |
| floroglucynol                    | 218            |                  | 173<br>/trój/                | 190<br>/trój/                   |  | 151 (trój)                       |  |

## 7.4. Tabele do charakterystyki kwasów karboksylowych

Tabela 7.4.1. 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                               |
| pirogonowy        | 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                            |                                  |
| (±) mlekowy       | 122/15           | 79           | 59             |                  | 113                           | 145                              |
| oleinowy          | 223/10           | 76           | 41             | 76               | 40                            | 183                              |

Tabela 7.4.2. 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<br>(dwu) | 197 | 207 | 179 | 106 |
| cytrynowy<br>(uwodn.)         | 100 | 210          | 199 | 189 | 148 | 146 |
| szczawiowy<br>(uwodn.)        | 101 | 219          | 257 | 268 | 242 | 165 |
| (±) 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-<br>benzoesowy       | 140 | 139          | 114 | 131 | 107 | 123 |
| 3-nitrobenzoesowy             | 141 | 142          | 153 | 162 | 132 | 153 |
| 2-nitrobenzoesowy             | 146 | 174          | 155 |     | 107 | 140 |
| 2-bromo-<br>benzoesowy        | 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-<br>benzoesowy    | 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-<br>benzoesowy     | 201 | 170          | 155 | 167 | 176 |     |
| (±) winowy                    | 204 | 226          | 235 |     |     |     |
| ftalowy                       | 206 | 149/jedno/   | 169 |     | 153 | 167 |
| 3,5-dinitro-<br>benzoesowy    | 207 | 183          | 234 |     | 159 | 157 |
| 4-hydroksy-<br>benzoesowy     | 213 | 162          | 202 | 204 | 191 | 240 |
| 3-nitroftalowy                | 218 | 201          | 234 | 223 | 149 | 149 |
| 2,4,6-trinitro-<br>benzoesowy | 228 | 264          |     |     |     |     |
| 4-nitrobenzoesowy             | 239 | 206          | 211 | 203 | 136 | 182 |
| galusowy                      | 240 | 245          | 207 |     |     | 198 |
| 4-chloro-<br>benzoesowy       | 242 | 179          | 194 |     | 126 | 160 |
| 4-bromo-<br>benzoesowy        | 251 | 189          | 197 |     | 134 | 160 |
| tereftalowy                   | 300 | 225          | 337 |     | 225 |     |

## 7.5. Tabela do charakterystyki bezwodników i chlorków kwasowych

Tabela 7.5.1. Bezwodniki i chlorki kwasowe.

| Nazwa związku                | temp. wrzenia<br>°C | temp. topnienia<br>°C | amidy<br>t.t.<br>°C | anilidy<br>t.t.<br>°C |
|------------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| chlerek acetylu              | 55                  |                       | 82                  | 115                   |
| chlerek oksalilu             | 64                  |                       | 419                 | 245                   |
| bromek acetylu               | 81                  |                       | 82                  | 115                   |
| chlerek n-butyrylu           | 100                 |                       | 115                 | 90                    |
| chlerek chloroacetylu        | 105                 |                       | 119                 | 134                   |
| chlerek 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                    |
| chlerek benzoilu             | 197                 |                       | 128                 | 160                   |
| chlerek fenyloacetylu        | 210                 |                       | 154                 | 117                   |
| bromek benzoilu              | 218                 |                       | 128                 | 160                   |
| chlerek m-nitrobenzoilu      |                     | 35                    | 143                 | 153                   |
| bezwodnik benzoesowy         |                     | 42                    | 128                 | 160                   |
| bezwodnik chlorooctowy       |                     | 45                    | 120                 | 134                   |
| bezwodnik maleinowy          |                     | 56                    | 153                 | 187                   |
| chlerek 3,5-dinitro-benzoilu |                     | 74                    | 183                 | 234                   |
| chlerek 4-nitrobenzoilu      |                     | 75                    | 201                 | 204                   |
| bezwodnik bursztynowy        |                     | 120                   | 242                 |                       |
| bezwodnik ftalowy            |                     | 131                   | 149                 |                       |
| bezwodnik (+) kamforowy      |                     | 221                   | 192                 | 210                   |

## 7.6. Tabela do identyfikacji amidów kwasowych

Tabela 7.6.1. Amidy kwasowe.

| Nazwa związku              | temperatura wrzenia<br>°C | temperatura topnienia<br>°C | ksantylamid<br>t.t.<br>°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 $\alpha$ -fenylooctowy |  | 154 |     |
| bromural                    |  | 155 |     |
| amid 2-bromobenzoesowy      |  | 155 |     |
| anilid benzoesowy           |  | 161 |     |
| tiomocznik                  |  | 182 |     |
| amid 3,5-dinitro-benzoesowy |  | 183 |     |
| amid p-bromobenzoesowy      |  | 189 |     |
| weronal                     |  | 190 |     |
| izatyna                     |  | 200 |     |
| amid 4-nitrobenzoesowy      |  | 201 |     |
| kofeina                     |  | 234 |     |
| kwask barbiturowy           |  | 245 |     |
| teofilina                   |  | 264 |     |

## 7.7. Tabela do charakterystyki amin i aminokwasów

Tabela 7.7.1. Aminy I-rzędowe.

| Nazwa aminy         | temp. wrzenia °C | temp. topnienia °C | acetylowe t.t. °C | benzoiłowe 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-amiloamina        | 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-anizydyna         | 225              | 5                  | 88                | 60                 | 89                         | 127                          | 200               | 185                     |
| o-fenetydyna        | 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-anizydyna         | 246              | 57                 | 130               | 154                | 96                         | 114                          |                   | 197                     |
| m-fenetydyna        | 248              |                    | 96                | 103                |                            | 157                          | 158               |                         |
| m-bromoanilina      | 251              | 18                 | 88                | 120                |                            |                              | 180               | 187                     |

|                        |     |     |              |              |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|--------------|--------------|-----|-----|-----|-----|
| m-anizydyna            | 251 |     | 80           |              |     | 68  | 169 | 158 |
| p-fenytydyna           | 254 |     | 135          | 173          | 143 | 107 | 69  | 173 |
| o-fenylodwuamina       | 257 | 102 | 186          | 301          | 186 | 202 | 208 |     |
| p-fenylodwuamina       | 267 | 141 | 304          | 300          | 247 | 266 |     |     |
| m-fenylodwuamina       | 283 | 64  | 191          | 240          | 194 | 172 | 184 |     |
| $\beta$ -naftyloamina  | 294 | 113 | 134          | 162          | 102 | 133 | 195 | 212 |
| $\alpha$ -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<br>(dwu) | 153<br>(dwu) |     |     |     |     |
| benzydyna              |     | 126 | 317          | 352          | 235 | 243 |     |     |
| o-tolidyna             |     | 129 | 314          | 265          |     |     | 185 |     |
| kwasy antranilowe      |     | 146 | 185          | 181          | 214 | 217 |     |     |
| 4-nitroanilina         |     | 148 | 216          | 199          | 139 | 191 | 100 | 255 |
| sulfanilamid           |     | 166 | 219          | 284          | 211 |     |     |     |
| 2-aminofenol           |     | 174 | 124<br>(dwu) | 184<br>(dwu) | 141 | 139 |     |     |
| kwasy 3-aminobenzoowe  |     | 174 | 250          |              |     |     |     |     |
| 4-aminofenol           |     | 186 | 150<br>(dwu) | 234<br>(dwu) | 125 | 253 | 182 |     |
| kwasy 4-aminobenzoowe  |     | 187 | 251          | 278          | 212 |     |     |     |

Tabela 7.7.2. Aminy II-rzędowe.

| Nazwa aminy                | temp. wrzenia °C | temp. topnienia °C | acetylowe t.t. °C | benzoiłowe 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               |
| $\alpha$ -fenyloetyloamina | 187              |                    |                   | 120                |                            |                              |                   |
| $\beta$ -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 |
| dwubenzylloanilina               | 300 |     |     | 112 | 68  |     |     |
| dwufenyloamina                   | 302 | 54  | 103 | 180 | 123 | 142 | 182 |
| benzylloanilina                  | 306 | 38  | 58  | 107 | 119 | 140 |     |
| N-fenylo- $\alpha$ -naftyloamina |     | 62  | 115 | 152 |     |     |     |
| m-nitrometyloanilina             |     | 68  | 95  | 155 | 83  |     |     |
| N-fenylo- $\beta$ -naftyloamina  |     | 108 | 93  | 136 |     |     |     |
| p-nitrometyloanilina             |     | 152 | 152 | 111 | 120 |     |     |

Tabela 7.7.3. Aminy III-rzędowe.

| Nazwa aminy         | temperatury   |                 | pikrynian<br>°C | metylojodek<br>°C |
|---------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|
|                     | wrzenia<br>°C | topnienia<br>°C |                 |                   |
| trimetyloamina      | 3             |                 | 216             | 250               |
| trietyloamina       | 89            |                 | 173             |                   |
| pirydyna            | 116           |                 | 167             | 117               |
| $\alpha$ -pikolina  | 129           |                 | 169             | 230               |
| 2,6-lutydyna        | 143           |                 | 168             | 233               |
| $\beta$ -pikolina   | 143           |                 | 150             |                   |
| $\gamma$ -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 7.7.4. Aminokwasy.

| Nazwa związku        | temp.<br>rozkładu<br>°C | N-<br>benzoiłowe<br>t.t.<br>°C | N-3,5-<br>dinitrobenzoiłowe<br>t.t.<br>°C | pikry-<br>niany<br>t.t.<br>°C | acety-<br>łowe<br>t.t.<br>°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                            | -   | -                             | -                            |
| kwasy DL-glutaminowy | 227                     | 156                            | -   | -                             | -                            |
| kwasy 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

## 7.8. Tabela do charakterystyki cukrów.

Tabela 7.8.1. Cukry.

| Nazwa związku         | temp. rozkładu | $[\alpha]_D^{20}$<br>w wodzie | osazon     |   |
|-----------------------|----------------|-------------------------------|------------|---|
|                       |                |                               | t.t.<br>°C | czas tworzenia się<br>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<br>osad wypada po<br>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<br>ochłodzeniu                   |
| celobioza             | 225            | +35,0                         | 198        |   |

## 8. INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ I WZORY SPRAWOZDAŃ DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH Z CHEMII ORGANICZNEJ

### 8.1. Instrukcja do ćwiczenia - Krystalizacja z wody

Uwaga:

Podczas ćwiczenia należy notować wszystkie wykonywane czynności w dzienniku pracy laboratoryjnej. Po zakończeniu ćwiczenia należy przedstawić do zaliczenia sprawozdanie sporządzone wg podanego wzoru.

#### ACETANILID

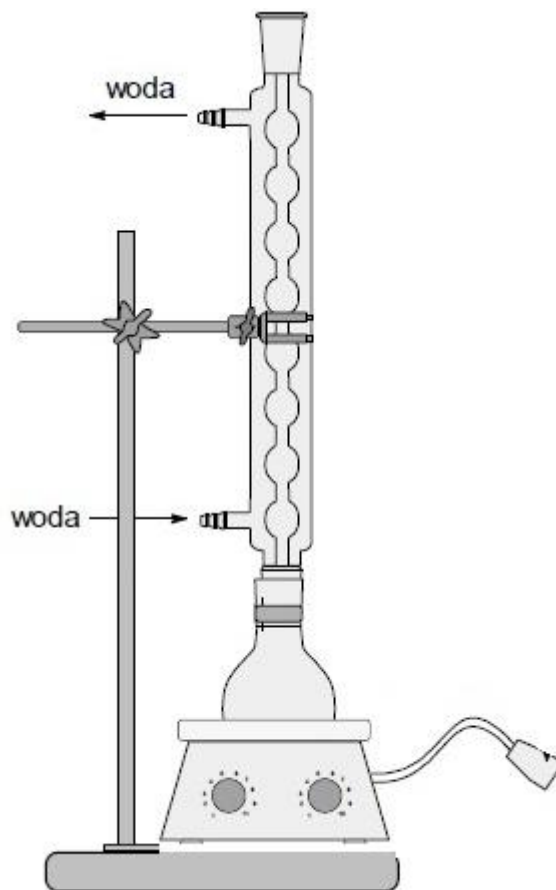
(przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczeń proszę zapoznać się z kartą charakterystyki acetanilidu)

##### Odczynniki:

- acetanilid (*N*-fenyloacetamid) 5,0 g
- woda destylowana

##### Sprzęt laboratoryjny:

- kolba okrągłodenna 250 ml
- kolba stożkowa 250 ml
- chłodnica zwrotna
- płaszcz grzejny
- lejek szklany
- bagietka, korek szklany
- kamyczki wrzenne
- lejek Büchnera i krążek bibuły lub lejek Schotta
- łała, mufa i kółko metalowe
- kolba ssawkowa wraz z uszczelką gumową
- szkiełko zegarkowe lub szalka Petriego

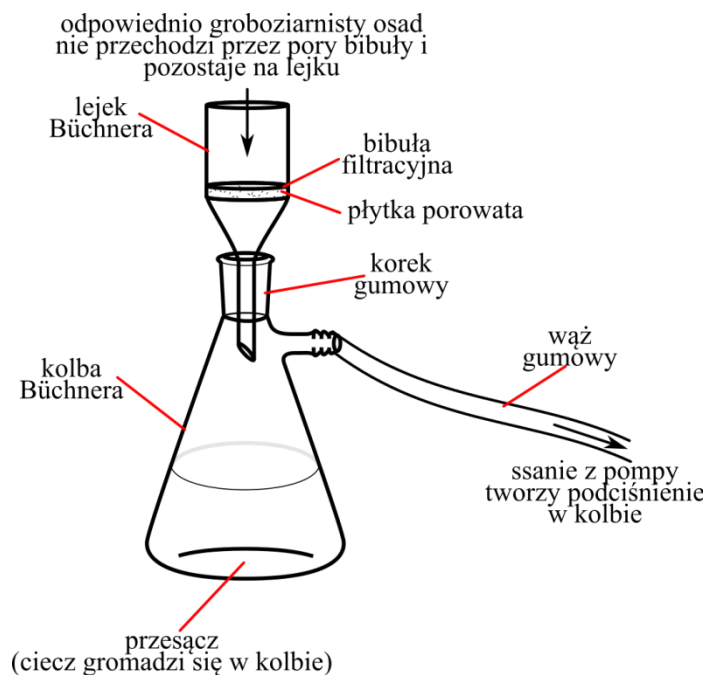
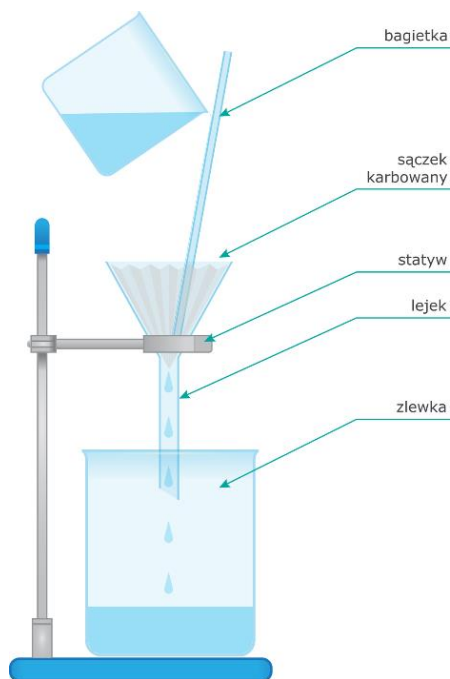


##### Wykonanie:

1. W kolbie okrągłodennej poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieścić 5 g acetanilidu, 120 ml wody destylowanej i kilka kamyczków wrzennych. Ogrzewać w płaszczu grzejnym do rozpuszczenia osadu. Jeżeli osad nie rozpuści się do chwili osiągnięcia przez roztwór temperatury wrzenia, należy dodać 10 ml wody destylowanej i kontynuować ogrzewanie do rozpuszczenia osadu.
2. Ostrożnie przesączyć gorący roztwór przez sączonej karbowany umieszczony w lejku szklanym. Przesącz zbierać do kolby stożkowej poj. 250 ml. Po przesączeniu całego roztworu kolbę ochłodzić obracając ruchem wirowym dla zapoczątkowania krystalizacji. Odstawić do

powolnego stygnięcia i krystalizacji. Po ostygnięciu wstawić do łaźni lodowej na ok. 10 minut. (Sprawdzić rozpuszczalność substancji w wodzie o temp. 20 °C)

3. Odsączyć zawartość kolby pod zmniejszonym ciśnieniem, na lejku Büchnera zabezpieczonym zwilżonym krążkiem bibuły lub lejku Schotta. Osad przemyć zimną wodą (aby usunąć ług pokryształacyjny) i starannie odcisnąć na lejku szklanym korkiem.



4. Osad z lejka przenieść na szalkę Petriego i pozostawić do wysuszenia na powietrzu, pod lampą ogrzewającą.

5. Po wysuszeniu związek należy zważyć, oznaczyć temperaturę topnienia i obliczyć wydajność procesu krystalizacji. Temp. top. czystego acetanilidu wynosi 113-114 °C.

## 8.2. Wzór sprawozdania 1 – Oczyszczanie związku organicznego

| Sprawozdanie z ćwiczenia: Oczyszczanie związku organicznego KRYSTALIZACJA Z WODY  |                                      |               |                      |                     |                  |
|---|--------------------------------------|---------------|----------------------|---------------------|------------------|
| <b>Dane ogólne substancji oczyszczanej</b>  |                                      |               |                      |                     |                  |
| Nazwa zwyczajowa:   |                                      |               |                      |                     |                  |
| Nazwa chemiczna:  |                                      |               |                      |                     |                  |
| Wzór sumaryczny:  |                                      |               |                      |                     |                  |
| Wzór strukturalny:  |                                      |               |                      |                     |                  |
| Właściwości fizykochemiczne ( stan skupienia, barwa, rozpuszczalność itp) :   |                                      |               |                      |                     |                  |
| Zagrożenia dla zdrowia przy kontakcie ze skórą , błonami śluzowymi, drogami oddechowymi:  |                                      |               |                      |                     |                  |
| <b>Rysunki zmontowanej aparatury laboratoryjnej wraz z opisem</b> (ogrzewanie, sączenie na gorąco, sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem):   |                                      |               |                      |                     |                  |
|   |                                      |               |                      |                     |                  |
| <b>Opis wykonanych czynności</b> (w punktach)   |                                      |               |                      |                     |                  |
|   |                                      |               |                      |                     |                  |
| <b>Tabela</b>   |                                      |               |                      |                     |                  |
| Masa substancji przed krystalizacją (g)   | Masa substancji po krystalizacji (g) | Wydajność (%) | Temp. topnienia (°C) |                     |                  |
|   |                                      |               | literaturowa         | przed krystalizacją | po krystalizacji |
|   |                                      |               |                      |                     |                  |
| <b>Wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia:</b> cel krystalizacji, obserwacje, czynniki wpływające na wydajność  |                                      |               |                      |                     |                  |
| <b>Część teoretyczna</b> opracowana na podstawie piśmiennictwa naukowego: opisać inne metody oczyszczania związków organicznych: krystalizacja z rozpuszczalnika organicznego, destylacja prosta, destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem, destylacja z parą wodną, ekstrakcja prosta. |                                      |               |                      |                     |                  |

Sprawozdanie należy sporządzić odręcznie w dzienniku laboratoryjnym i oddać asystentowi prowadzącemu DO ZALICZENIA na kolejnych ćwiczeniach

### 8.3. Wzór sprawozdania 2 - Identyfikacja i reakcje charakterystyczne cukrów

| <b>Sprawozdanie z ćwiczenia: <i>Identyfikacja i reakcje charakterystyczne cukrów</i></b><br><i>- kolejność wykonywanych reakcji jest dowolna w danym punkcie sprawozdania</i>   |  |
|---|--|
| <b>1. Podać właściwości otrzymanego roztworu substancji:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Zapach:</li><li>• Odczyn:</li></ul>  |  |
| <b>2. Reakcje charakterystyczne cukrów</b> (opisać przeprowadzoną reakcję, np. zmiana barwy, zapach, wypadający osad, wydzielający się gaz itp., <u>napisać równanie reakcji</u> ): <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>próba Molischa</b></li></ul> Obserwacje: _____ Wnioski: _____  |  |
| <b>3. Właściwości redukujące cukrów</b> (podać przeprowadzone reakcje dające wynik pozytywny i negatywny np. zmiana barwy, zapach, wypadający osad, wydzielający się gaz itp., napisać równanie reakcji).<br><i>Uwaga! Pierwszą wybraną reakcję należy przeprowadzić <u>równocześnie</u> dla analizowanej substancji i wzorca – <b>glukozy</b>.</i> <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>próba Tollensa</b></li></ul> Obserwacje: _____ Wnioski: _____ <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>próba Trommera</b></li></ul> Obserwacje: _____ Wnioski: _____ <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>reakcja z odczynnikiem Fehlinga</b></li></ul> Obserwacje: _____ Wnioski: _____ <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>próba Benedicta</b></li></ul> Obserwacje: _____ Wnioski: _____ |  |
| <b>4. Odróżnianie ketoz od aldoz</b> (podać przeprowadzone reakcje dające wynik pozytywny i negatywny np. zmiana barwy, zapach, wypadający osad, wydzielający się gaz itp., napisać równanie reakcji). <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>próba z wodą bromową</b> (<i>należy równocześnie przeprowadzić ją dla analizowanej substancji i wzorca – <b>glukozy</b></i>)</li></ul> Obserwacje: _____ Wnioski: _____ <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>próba Seliwanowa</b> (<i>należy równocześnie przeprowadzić ją dla analizowanej substancji i wzorca – <b>fruktozy</b></i>)</li></ul> Obserwacje: _____ Wnioski: _____ <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>próba z mocznikiem i chlorkiem cynku</b></li></ul> Obserwacje: _____ Wnioski: _____                                  |  |

**5. Odróżnianie pentoz od heksoz** (podać przeprowadzone reakcje dające wynik pozytywny i negatywny np. zmiana barwy, zapach, wypadający osad, wydzielający się gaz itp., napisać równanie reakcji).

*Uwaga! Pierwszą wybraną reakcję należy przeprowadzić równocześnie dla analizowanej substancji i wzorca negatywnego – **glukozy**.*

- **próba Biała na pentozy**

Obserwacje: Wnioski:

- **reakcja z floroglucyną**

Obserwacje: Wnioski:

- **próba Dischego na deoksyrybozę**

Obserwacje: Wnioski:

**6. Odróżnianie monosacharydów od disacharydów** (podać przeprowadzone reakcje dające wynik pozytywny i negatywny np. zmiana barwy, zapach, wypadający osad, wydzielający się gaz itp., napisać równanie reakcji):

*Uwaga! Pierwszą wybraną reakcję należy przeprowadzić równocześnie dla analizowanej substancji i wzorca – **laktozy**.*

- **reakcja z molibdenianem amonu**

Obserwacje: Wnioski:

- **próba Barfoeda**

Obserwacje: Wnioski:

**7. Wynik analizy** – na podstawie przeprowadzonych reakcji charakterystycznych należy określić czy badany cukier ma właściwości redukujące, jest ketozą czy aldozą, pentozą czy heksozą, monosacharydem czy disacharydem. **Przerysuj i uzupełnij poniższą tabelę** - wstaw w odpowiednie pole „+” lub „-”, odpowiednio dla pozytywnego lub negatywnego wyniku ) Jeżeli wynik analizy wskazuje na disacharyd należy wpisać „**nd**” (nie dotyczy)

| CUKIER REDUKUJĄCY | KETOZA | ALDOZA | PENTOZA | HEKSOZA | MONOSACHARYD | DISACHARYD |
|-------------------|--------|--------|---------|---------|--------------|------------|
|                   |        |        |         |         |              |            |

## 8.4. Wzór sprawozdania 3 - Określenie grupy funkcyjnej

| Sprawozdanie z ćwiczenia: określenie grupy funkcyjnej   |
|---|
| <p><b>1. Podać właściwości fizykochemiczne otrzymanej substancji</b></p> <p>Analiza elementarna:</p> <p>Temperatura topnienia (dla ciała stałego):</p> <p>Stan skupienia:</p> <p>Zapach:</p> <p>Barwa:</p> <p>Odczyn:</p>   |
| <p><b>2. Określenie grupy rozpuszczalności</b></p> <p>Podać rozpuszczalniki w kolejności użycia i wynik próby po dodaniu rozpuszczalnika:</p> <p>Grupa rozpuszczalności:</p> <p>Związki organiczne występujące w tej grupie rozpuszczalności:</p>   |
| <p><i>Identyfikacja grup funkcyjnych:</i></p> <p><b>3. Reakcje charakterystyczne ogólne i analityczne pozwalające na wykrycie grup funkcyjnych w określonej grupie</b></p> <p>(szczegółowo opisać wszystkie przeprowadzone próby dające wynik pozytywny i negatywny np. zmiana barwy, zapach, wypadający osad, wydzielający się gaz itp., <u>napisać równanie reakcji</u>)</p> <p>Reakcja:</p> <p>Obserwacje:</p> <p>Wnioski:</p> |
| <p><b>4. Wynik analizy</b> – podać do jakiej grupy chemicznej należy badany związek, jaką ma strukturę np. rzędowność, aromatyczność, podstawniki itp., narysować wzór ogólny</p>   |

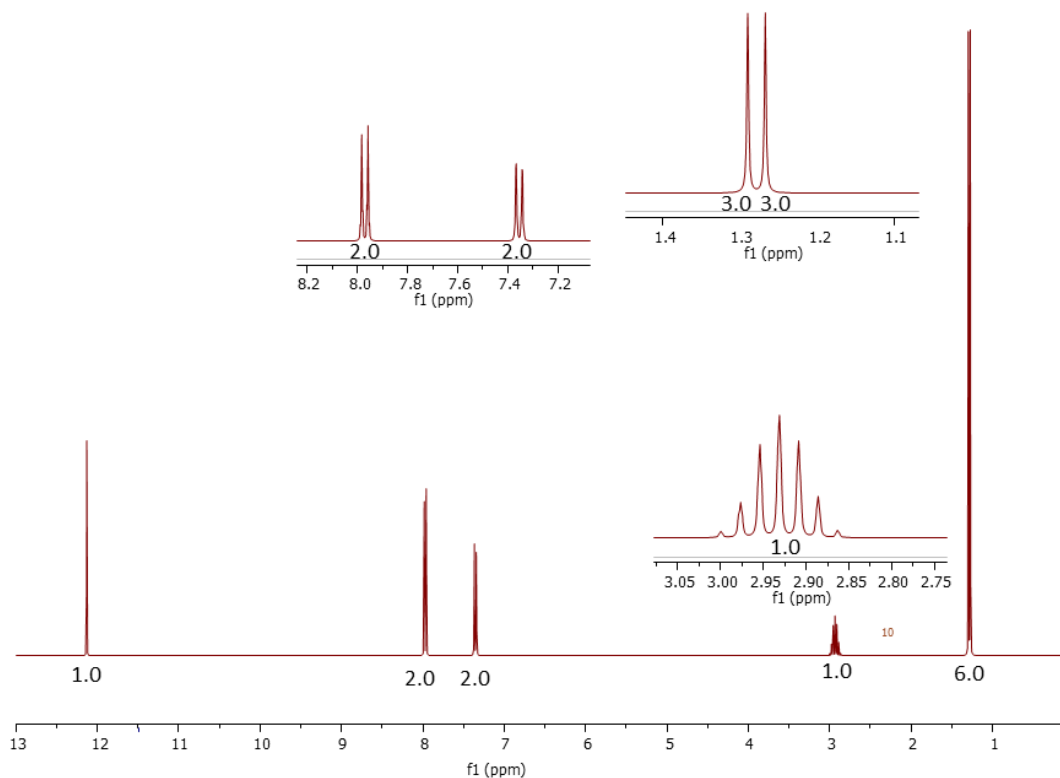
Sprawozdanie należy sporządzić odręcznie w dzienniku laboratoryjnym, z zachowaniem kolejności numeracji poszczególnych części i oddać asystentowi prowadzącemu DO ZALICZENIA.

### 8.5. Wzór sprawozdania 4 - Wzór sprawozdania z identyfikacji związku organicznego

1. Imię i Nazwisko: .....
2. Wygląd badanej substancji: .....
3. Temperatura topnienia lub wrzenia.....°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 .....°C.
10. Przedstawienie danych literaturowych badanego związku (dla porównania temperatura topnienia lub wrzenia).
11. Wzór i nazwa zidentyfikowanej substancji .....
12. Interpretacja otrzymanego widma  $^1\text{H}$  NMR identyfikowanej substancji, w celu potwierdzenia ustalonej struktury badanego związku.

#### Przykładowa interpretacja widma $^1\text{H}$ NMR:

Związek o wzorze sumarycznym  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$  posiada widmo  $^1\text{H}$  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 $\delta$ odczytana z widma(ppm) | Multipletowość | Liczba protonów | Wzór związku  |
|----------------|---|----------------|-----------------|---|
| H <sub>A</sub> | 12,1                                    | singlet        | 1               |  |
| H <sub>B</sub> | 2,9                                     | septet         | 1               |   |
| H <sub>C</sub> | 7,9                                     | dublet         | 2               |   |
| H <sub>D</sub> | 8,0                                     | dublet         | 2               |   |
| H <sub>E</sub> | 1,2                                     | dublet         | 6               |   |

## 9. LITERATURA

- Praca zbiorowa (opracowana przez pracowników Katedry i Zakładu Chemii Organicznej UM we Wrocławiu: „Skrypt do ćwiczeń z chemii organicznej”.
- Praca zbiorowa pod redakcją Zenona Chabudzińskiego *Skrypt do ćwiczeń z Chemii Organicznej Część III Analiza Jakościowa Związków Organicznych* Wrocław 1972 r.
- Zofia Jerzmanowska, *Analiza Jakościowa Związków Organicznych* PZWL Warszawa 1967 r.
- Jerzy Woliński, Jacek Terpiński *Organiczna Analiza Jakościowa* PWN Warszawa 1973 r.
- K. H. Bauer *Analiza Związków Organicznych* PWT Warszawa 1957 r.
- Barbara Dróżdż *Analiza jakościowa Związków Organicznych* Wyd. Collegium Medicum UJ Kraków 2013
- Renata Siedlecka , Artur Mucha *Analiza Jakościowa Związków Organicznych* Wyd. PWr Wrocław 2018 r.
- Mohan Rao Gangula *Qualitative Analysis of Organic Compounds (Systematic Approach)* <https://www.researchgate.net/publication/356748750> December 2021 r.
- A. I. Vogel *Preparatyka Organiczna* WNT Warszawa 2006 r.
- <https://www.chemistrylearner.com/hinsberg-test.html>
- R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 2007.
- R. T. Morrison, R. N. Boyd *Chemia organiczna* wyd. II, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1960.
- John McMurry, *Chemia organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2007.
- R. Walczyna, J. Sokołowski, G. Kupryszewski - *Analiza związków organicznych* - Wyd. Uniw. Gdanskiego, 1996.
- B. Bobrański - *Analiza ilościowa związków organicznych* wyd. PWN 1970.