

Informacja o zasadach wykonywania ćwiczeń z analizy związków organicznych

UWAGA: Przed rozpoczęciem wykonywania eksperymentów należy zapoznać się z analizą ryzyka dotyczącą mineralizacji próbki i reakcji analitycznych związków organicznych, a podpisane formularze oddać prowadzącemu!

1. Wprowadzenie

Klasyczna analiza organiczna, czyli ustalenie budowy związku w oparciu o wyniki reakcji chemicznych, jest obecnie w coraz większym stopniu zastępowana przez znacznie dokładniejsze spektroskopowe i chromatograficzne metody badania związków. Gdy jednak nie posiadamy bezpośredniego dostępu do odpowiednich aparatów, można stosunkowo szybko i łatwo przeprowadzić przybliżoną analizę nieznanego związku. Czasami potrzebujemy jedynie ogólnych informacji na temat zawartości niektórych pierwiastków w próbce lub istnieje konieczność sprawdzenia obecności określonych grup funkcyjnych. Do tych celów można nadal z powodzeniem stosować metody klasycznej analizy organicznej, których opis zawarty jest podręcznikach¹:

- a) R. Walczyna, J. Sokołowski, G. Kupryszewki *Analiza związków organicznych*, Wyd. Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1996 lub 2005.
- b) Z. Jerzmanowska *Analiza związków organicznych*, PZWL, Warszawa 1975
- c) A. I. Vogel *Preparatyka organiczna*, WNT, Warszawa 1984 lub 2006.

Kolejne etapy **pełnej klasycznej analizy** związku organicznego obejmują:

- a) Pomiar parametrów fizykochemicznych próbki: dla ciała stałego - pomiar temperatury topnienia, a w przypadku cieczy – pomiar temperatury wrzenia i współczynnika załamania światła. Pomiar temperatury wrzenia przeprowadza się metodą Siwołobowa (opisana jest w niebieskim skrypcie, jednak **zaleca się ogrzewanie zlewki z olejem na płytce mieszadła magnetycznego i zamocowanie mikropróbki do sondy termometru**) lub w przypadku większej ilości zanieczyszczonej substancji – metodą destylacyjną.
- b) Obserwację spalania próbki: czy występuje pozostałość nieorganiczna, mogąca świadczyć o obecności kationów metali; wygląd płomienia (kopący płomień świadczy o dużym stopniu nienasyconości związku), czy zachodzi gwałtowny rozkład próbki pod wpływem ogrzewania, mogący świadczyć o obecności grup nitrowych itp.;
- c) Określenie składu pierwiastkowego: mineralizacja próbki w wyniku stapiania z sodem (w płomieniu palnika gazowego!) i analiza otrzymanego roztworu; próba Beilsteina - spalanie związku zawierającego atomy chlorowców na siatce miedzianej (w płomieniu palnika pirusowego!) powoduje intensywne, zielone zabarwienie płomienia (opis obu metod znajduje się w niebieskim skrypcie i podręcznikach analizy związków organicznych); **mineralizacja próbki w wyniku stapiania z sodem jest operacją niebezpieczną i musi być wykonywana pod nadzorem prowadzącego ćwiczenia.**
- d) Badanie rozpuszczalności związku w eterze etylowym, wodzie oraz roztworach kwaśnych i zasadowych, zgodnie z precyzyjnie opracowanym schematem, podanym w podręcznikach do analizy. Operacje te pozwalają zakwalifikować związek do jednej z tzw. grup rozpuszczalności.
- e) Wykrycie grup funkcyjnych obecnych w związku, w oparciu o wyniki reakcji charakterystycznych, opisanych w podanych podręcznikach do analizy.

¹ Podręczniki a) i b) są dostępne w liczbie kilkudziesięciu egzemplarzy w bibliotece Wydziału Chemii, jednak nie wystarczy ich dla każdego ze studentów. Proponuję, aby wypożyczać je np. w jeden na każdą szafkę.

- f) Klasyfikacja związku (czyli określenie rzędowości aminy, alkoholu itp.) w oparciu o wyniki reakcji charakterystycznych, opisanych w podanych podręcznikach do analizy.
- g) Wstępna identyfikacja próbki polegająca na wyszukaniu związku/związków o określonych wcześniej cechach w zbiorczych tabelach podstawowych związków organicznych znajdujących się na końcu każdego z podręczników do analizy związków organicznych.
- h) Wybór (w oparciu o dane zawarte w wyżej opisanych tabelach) i otrzymanie stałej pochodnej, czyli przekształcenie związku w inne połączenie, które będzie posiadało ściśle określoną temperaturę topnienia i pozwoli odróżnić go od innych związków o podobnych parametrach.

2. Zasady wykonywania uproszczonej analizy metodami klasycznymi

Na dwóch kolejnych pracowniach z chemii organicznej, każdy ze studentów powinien przeprowadzić **uproszczoną klasyczną analizę dwóch próbek** związków organicznych (w tym przynajmniej jednej ciekłej). Ponieważ wykonanie pełnej analizy związków wymaga niejednokrotnie przeprowadzania skomplikowanych i niebezpiecznych operacji, przy użyciu wielu kosztownych i specyficznych odczynników, przeprowadzanie doświadczeń bywa czasochłonne, a ich wyniki nie zawsze są jednoznaczne, w ramach naszej pracowni wykonywanie analizy zostało uproszczone i skorelowane z ustalaniem struktury związku metodami spektroskopowymi. Dopuszczalne różnice w stosunku do klasycznego toku analizy wypunktowano poniżej:

- a) Prowadzący może (ale nie musi☺) udostępnić studentowi zestaw widm dla jednej z próbek jeszcze przed rozpoczęciem wykonywania analizy klasycznej. W takiej sytuacji student ma możliwość poza laboratorium spróbować określić strukturę związku, a następnie zaproponować zestaw doświadczeń pozwalających zweryfikować swoje przypuszczenia. Doświadczenia te powinny obejmować ustalenie składu pierwiastkowego, próby rozpuszczalności, wykonanie reakcji identyfikujących grupy funkcyjne i klasyfikujących związków oraz propozycję otrzymywania stałej pochodnej. Propozycje doświadczeń należy dostosować do odczynników znajdujących się na pracowni (Załącznik 2) i przedyskutować z prowadzącym przed rozpoczęciem ich wykonywania!
- b) Przynajmniej jedna z próbek musi być analizowana zgodnie z klasyczną procedurą (tok analizy przedstawia Załącznik 1). Dopiero na etapie wyszukiwania związku w tabelach i po zaproponowaniu syntezy stałej pochodnej, prowadzący udostępni studentowi zestaw widm dla analizowanej próbki w celu weryfikacji wcześniejszych ustaleń.
- c) Należy pamiętać o racjonalnym planowaniu wykonywaniu reakcji charakterystycznych. Przykładowo, w przypadku zakwalifikowania związku do grupy rozpuszczalności **O**, należy przeprowadzić próby wykrywania grup funkcyjnych **w kolejności**: grupa karbonylowa (reakcja z 2,4-DNP), fenolowa, estrowa, alkoholowa, wiązanie wielokrotne. W przypadku zakwalifikowania związku do grup rozpuszczalności **Kw** warto sprawdzić czy nie jest to związek o charakterze amfoterycznym (rozpuszczalność w r-rze HCl) itp.
- d) Nie ma konieczności przeprowadzania syntezy stałej pochodnej dla obu próbek. Jeśli jednak jest to możliwe i uzasadnione, można przeprowadzić syntezę jednej stałej pochodnej, w celu oswojenia się ze specyfiką przeprowadzania syntezy w skali pół-mikro.
- e) Prowadzący może ograniczyć wykonywanie mineralizacji np. tylko do jednej próbki, podając informację o składzie pierwiastkowym dla próbki drugiej. Ze względów bezpieczeństwa proces mineralizacji może być prowadzony w ramach pokazu przez samego prowadzącego.

- f) W celu usprawnienia pracy, można uzyskać informację, czy zmiana stanu skupienia danego związku zachodzi w niskiej (np. poniżej 150°C) czy w wysokiej temp. (np. powyżej 100°C). Poprawnie oznaczona temp. przemiany fazowej nie powinna się różnić od wartości tablicowych o więcej niż 5°C.
- g) Próbki przeznaczone do analizy są wybrane z ograniczonego zbioru związków organicznych. Dokonując analizy można przyjąć, że próbka należy do jednej z poniższych klas:
- węglowodory
 - alkohole lub fenole
 - etery lub tioetery (sulfidy) - w tym układy heterocykliczne; sulfony i sulfotlenki
 - aldehydy lub ketony
 - kwasy karboksylowe lub sulfonowe
 - estry kwasów karboksylowych (sporadycznie również amidy i nityle)
 - aminy (I-, II- oraz III-rzędowe - w tym układy heterocykliczne)
 - dowolne kombinacje ww. grup funkcyjnych (w tym np. aminokwasy)
 - nitro- oraz chlorowcopochodne ww. klas związków

3. Sprawozdanie

O ile prowadzący nie zaleci inaczej, sprawozdanie z ćwiczenia analitycznego powinno obejmować następujące punkty:

- a) Zwięzły opis wykonywanych eksperymentów, obserwacji i wniosków, np. w formie tabelaryzowanej, zgodnie z poniższym wzorem:

| próbka K-6 | czynności i obserwacje | wnioski |
|--|--|--|
| własności fizyczne: | żółtawa ciecz o nieprzyjemnym zapachu tw= 154-6°C | |
| spalanie | całkowite jasny płomień, nie kopci | nie zawiera pierw. met. mały stopień nienasycenia |
| próba Lassaigne'a | przesącz+Fe ⁺⁺ +H ⁺ (Δ): niebieskie zabarwienie roztworu (bez widocznego osadu) | tworzy się Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ , co świadczy o obecności N |
| | przesącz + r-r Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]: różowe zabarwienie | brak siarki |
| | przesącz po zakwaszeniu HNO ₃ i wygotowaniu + AgNO ₃ : brak widocznego osadu | brak chlorowców |
| próba Beilsteina | krótkotrwałe, zielonkawe zabarwienie płomienia | potwierdza brak chlorowców |
| rozpuszczalność | próbka rozpuszcza się we wodzie i r-rze NaOH tylko nieznacznie, natomiast całkowicie w r-rze HCl | grupa rozpuszczalności Z , prawdop. amina o małej cząsteczce |
| reakcje charakterystyczne | aby określić rzędowość grupy aminowej przeprowadzono próbę z kwasem azotawym: nawet mały dodatek NaNO ₂ powodował, że r-r barwił papierek jodoskrobiowy; sam roztwór pozostawał klarowny i nie zmieniał barwy | jest to amina III-rzędowa, alifatyczna lub heterocykliczna |
| porównanie z tabelami (podać źródło lit.) i wybór stałej pochodnej | tripropyloamina tw=156°C ⇒ pikrynian tt=117°C 2,4-lutydyna tw=159°C ⇒ - - - tt=150°C 2,5-lutydyna tw=160°C ⇒ - - - tt=183°C | Synteza pikrynianu próbki pozwoli rozpoznać, którym związkiem była analizowana substancja |
| synteza stałej pochodnej | przeprowadzono reakcję badanej próbki z alkoholowym r-rem kwasu pikrynowego; wydzielone żółto-pomarańczowe kryształy odsączono, przemyto etanolem i wysuszono - tt=114-6°C | badanym zw. jest tripropyloamina $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$ |

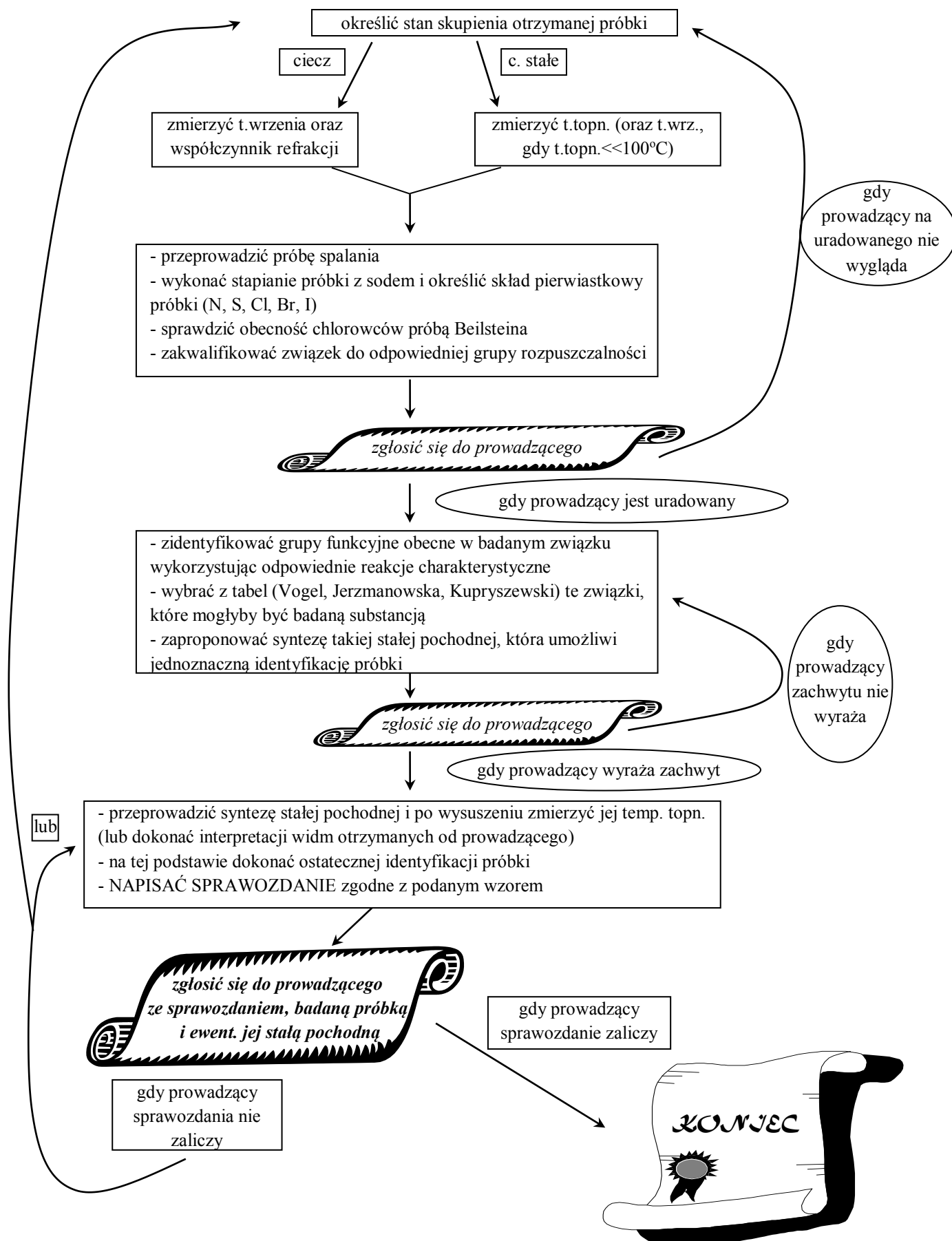
- b) **Zapis równań wszystkich przeprowadzonych reakcji, posługując się konkretnym wzorem strukturalnym analizowanego związku.** Jeśli stałej pochodnej nie otrzymano, to podać zapis równania reakcji, która powinna być przeprowadzona w celu jednoznacznej identyfikacji próbki.

- c) Pełną, logiczną analizę otrzymanych widm (najlepiej, gdy przedstawiony jest tok rozumowania prowadzący do zaproponowania struktury związku). Pełna interpretacja musi zawierać:
- **MS**: wskazanie pików molekularnego, podstawowego i pików izotopowych; podanie równań dróg rozpadów odpowiedzialnych za pojawienie się pików o największej intensywności.
 - **IR**: przypisanie wszystkich charakterystycznych sygnałów drganiom określonych wiązań w cząsteczce; uzasadnienie wyboru określonej grupy funkcyjnej w związku. (np. stwierdzenie: „*pasmo przy 1705 cm⁻¹ – grupa aldehydowa*” jest zbyt uproszczone; pełny opis to np. „*pasmo przy 1705 cm⁻¹ – drgania rozcz. wiązania C=O; dwa pasma przy 2720 oraz 2820 cm⁻¹ – prawdopodobnie drgania rozcz. wiązania H-C=O; na tej podstawie można przypuszczać, że związek zawiera grupę aldehydową*”)
 - **¹H NMR**: określenie położenia, multipletowości (i stałych sprzężeń – jeśli można odczytać ją z widma) oraz kształtu (np. szeroki singlet może świadczyć o obecności grupy NH₂ lub –OH) **każdego z sygnałów** widocznych na widmie; zidentyfikowanie sygnałów resztkowych rozpuszczalnika i wzorca; jednoznaczne przypisanie sygnałów poszczególnym grupom nierównocennych protonów w cząsteczce; w razie wątpliwości należy dokonać stosownych wyliczeń przesunięć na podstawie tablic inkrementów.
 - **¹³C NMR**: określenie położenia **każdego z sygnałów** widocznych na widmie; zidentyfikowanie sygnałów resztkowych rozpuszczalnika i wzorca; jednoznaczne przypisanie sygnałów poszczególnym grupom nierównocennych atomów w cząsteczce; w razie wątpliwości należy dokonać stosownych wyliczeń przesunięć na podstawie tablic inkrementów.
- d) W przypadku rozbieżności między wynikami analizy klasycznej i spektroskopowej należy podać próbę wyjaśnienia, co jest prawdopodobną przyczyną błędów w analizie klasycznej.

Jeśli analizę próbki rozpoczęto od ustalenia struktury metodami instrumentalnymi, to układ sprawozdania powinien to uwzględniać i obejmować kolejno:

- a) Pełną, logiczną analizę widm, zgodnie z podanym wcześniej opisem.
- b) Propozycję wybranych eksperymentów, które mogły potwierdzić wcześniejsze ustalenia wraz z uzasadnieniem.
- c) Opis wykonanych doświadczeń, obejmujący obserwacje, wnioski i równania przeprowadzonych doświadczeń
- d) W przypadku rozbieżności między wynikami analizy klasycznej i spektroskopowej należy podać próbę wyjaśnienia, co jest prawdopodobną przyczyną błędów w analizie klasycznej lub spektroskopowej.
- e) Jeśli stałej pochodnej nie otrzymano, to podać zapis równania reakcji, która powinna być przeprowadzona w celu jednoznacznej identyfikacji próbki.

Załącznik 1. Tok analizy klasycznej.



Załącznik 2. Odczynniki udostępnione do wykonywania zadań analitycznych.

| | | | | | | |
|---|--|--|------------------------------|---|----------------------------|------------------------------------|
| NaOH 20% | NaNO₂ | woda bromowa | sacharoza | HCl 10% | FeSO₄ | chlorowodorek hydroksyloaminy |
| NaOH 5% | roztwór Fehlinga I (CuSO₄ 5%) | roztwór Br₂ w CHCl₃ | oranż metylowy | HCl 5% | FeCl₃ 2% | chlorowodorek semikarbazydu |
| NaHCO₃ 5% | roztwór Fehlinga II | r-r 2,4-DNP (2,4-dinitro-fenylohydrazyny) | fenoloftaleina | H₂SO₄ 10% | AlCl₃ | chlorek <i>p</i> -toluenosulfonylu |
| NH₃ 5% | AgNO₃ 5% | <i>m</i>-dinitrobenzen | KMnO₄ 0,1% | HNO₃ 10% | odczynnik cerowy | |
| (NH₄)₂CO₃ | Na oraz odpady Na (lub w pokoju przygot.) | metanol (do siatek, u prowadzącego) | ninhydryna r-r 0,3% | odczynnik Lucasa (ZnCl₂ w 36 % HCl) | | |

Pozostałe odczynniki potrzebne do analizy znajdują się w innym miejscu sali lub są w przygotowaniu:

- sala – *dygestorium*: H₂SO₄ 95%, HCl 35%, HNO₃ 65%, H₃PO₄ 85%, NH₃aq 25%
- sala – *szafa z odczynnikiem*: NaOH, KOH, Na₂CO₃, Zn, 2-naftol
- *pokój B2-02* – eter dietylowy
- *pokój przygotowawczy*: Sn, FeCl₃, oleum, nitroprusydek sodu (lub u prowadzącego), pirydyna, chlorek benzoilu, chlorek acetylu, kwas octowy lod., bezwodnik octowy, chlorek tionylu, PCl₅