

Maria Jolanta Korohoda, Jan Rajmund Paśko

ĆWICZENIA Z ANALIZY I PREPARATYKI ORGANICZNEJ

Skrypt dla studentów kierunku biologii

Wydawnictwo Naukowe WSP - Kraków

Wyższa Szkoła Pedagogiczna
im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie

Maria Jolanta Korohoda, Jan Rajmund Paśko

ĆWICZENIA Z ANALIZY I PREPARATYKI ORGANICZNEJ

Skrypt dla studentów kierunku biologii

Wydanie IV

Kraków 1998
Wydawnictwo Naukowe WSP

Recenzenci

Prof. dr hab. Stanisław Biliński

Prof. dr hab. Jacek Bojarski

Redaktor

Urszula Mićków

ISBN 83-87513-37-7

Wydawnictwo Naukowe WSP Kraków, ul. Karmelicka 41

zam. nr 22/98

Spis treści

Wstęp.....	7
------------	---

Rozdział I – Część teoretyczna

1.1. Budowa związków organicznych w oparciu o elektronową teorię wiązań.....	10
1.1.1. Orbitale atomowe i molekularne	11
1.1.2. Hybrydyzacja	14
1.1.3. Struktura związków aromatycznych	17
1.2. Efekty elektronowe w związkach organicznych.....	19
1.3. Reakcje organiczne	21
1.4. Zasady nomenklatury związków organicznych	26
1.4.1. Nazewnictwo węglowodorów.....	26
1.4.2. Nomenklatura ważniejszych pochodnych węglowodorów	31
1.4.2.1. Związki zawierające fluorowce	33
1.4.2.2. Alkohole, fenole i ich pochodne.....	34
1.4.2.3. Etery	36
1.4.2.4. Aldehydy i ketony	37
1.4.2.5. Kwasy karboksylowe.....	39
1.4.2.6. Aminy.....	40
1.5. Zagadnienia.....	43

Rozdział II – Szkło, aparatura i technika laboratoryjna

2.1. Podstawowe szkło laboratoryjne.....	45
2.2. Podstawowe czynności laboratoryjne.....	50
2.2.1. Ważenie.....	50
2.2.2. Ogrzewanie.....	51
2.2.3. Chłodzenie.....	53
2.2.4. Mieszanie	54
2.2.5. Sączenie	54
2.2.6. Suszenie.....	56
2.2.7. Obliczanie wydajności reakcji.....	56
2.3. Ogólne zasady montażu zestawów laboratoryjnych	59

Rozdział III – Rozdzielanie mieszanin związków organicznych

3.1. Krystalizacja	62
3.2. Destylacja frakcyjna.....	64
3.3. Destylacja z parą wodną.....	67
3.4. Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem.....	69
3.5. Sublimacja.....	70
3.6. Ekstrakcja.....	71
3.7. Wymrażanie	73
3.8. Odwadnianie i oczyszczanie rozpuszczalników organicznych.....	74

Rozdział IV – Identyfikacja związków organicznych

4.1. Oznaczanie charakterystycznych stałych fizycznych substancji.....	77
4.1.1. Oznaczanie temperatury topnienia	77
4.1.2. Oznaczanie temperatury wrzenia.....	78
4.2. Analiza jakościowa związków organicznych	78
4.3. Grupy rozpuszczalności związków organicznych	83
4.4. Identyfikacja jakościowa podstawowych klas związków i grup charakterystycznych metodami chemicznymi	87
4.4.1. Węglowodory	87
4.4.2. Alkohole i fenole	89
4.4.3. Aldehydy i ketony	92
4.4.4. Kwasy karboksylowe.....	96
4.4.5. Aminy.....	98
4.5. Wybrane oznaczenia ilościowe związków organicznych.....	101
4.5.1. Oznaczenie ilościowe tłuszczów	101
4.5.1.1. Oznaczenie liczby zmydlenia	104
4.5.1.2. Oznaczenie liczby jodowej.....	106
4.6. Zagadnienia.....	107

Rozdział V – Preparatyka organiczna

5.1. Reakcje grupy karboksylowej	109
5.1.1. Syntezy pochodnych kwasów karboksylowych	112
5.1.2. Estryfikacja	121
5.1.5. Acylowanie.....	127
5.1.4. Zagadnienia	133
5.2. Reakcje grupy karbonylowej.....	134
5.2.1. Zagadnienia	142
5.3. Podstawienie elektrofilowe w pierścieniu aromatycznym.....	143
5.3.1. Substytucja elektrofilowa w benzenie	143

5.3.2. Wpływ podstawnika w pierścieniu benzenowym na reaktywność pochodnych benzenu i kierunek dalszego podstawienia.....	144
5.3.3. Nitrowanie.....	147
5.3.4. Sulfonowanie.....	154
5.3.5. Chlorowcowanie.....	158
5.3.6. Zagadnienia.....	163
5.4. Reakcje grupy aminowej.....	164
5.4.1. Redukcja nitro związków.....	166
5.4.2. Diazowanie.....	171
5.4.3. Zagadnienia.....	178
5.5. Utlenianie związków organicznych.....	178
5.5.1. Zagadnienia.....	186

Rozdział VI – Spektroskopowe metody badania struktury związków organicznych

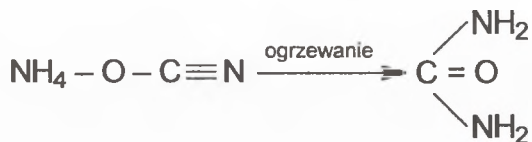
6.1. Widma absorpcyjne.....	187
6.2. Elementy spektroskopii w nadfiolecie.....	191
6.2.1. Podstawowe prawa.....	191
6.2.2. Przejścia elektronowe.....	192
6.2.3. Widma UV a struktura związków organicznych.....	193
6.2.4. Widma UV wybranych grup związków organicznych.....	194
6.2.4.1. Alifatyczne węglowodory nienasycone.....	195
6.2.4.2. Związki karbonylowe.....	196
6.2.4.3. Związki aromatyczne.....	198
6.3. Elementy spektroskopii w podczerwieni.....	201
6.3.1. Rodzaje drgań cząsteczkowych.....	201
6.3.2. Interpretacja widm w podczerwieni.....	202
6.3.3. Widma IR wybranych grup związków organicznych.....	205
6.3.3.1. Węglowodory alifatyczne.....	205
6.3.3.2. Węglowodory aromatyczne.....	207
6.3.3.3. Alkohole i fenole.....	209
6.3.3.4. Aldehydy i ketony.....	211
6.3.3.5. Kwasy karboksylowe.....	212
6.3.3.6. Aminy.....	213
Wykaz piśmiennictwa.....	215
Wykaz ćwiczeń praktycznych.....	216

WSTĘP

Przedmiotem chemii organicznej są związki występujące w organizmach zwierzęcych i roślinnych – stąd nazwa „chemia organiczna” – oraz związki pierwiastka węgla z innymi pierwiastkami otrzymywane syntetycznie. Wspólną i charakterystyczną cechą tych wszystkich połączeń jest występowanie w nich węgla jako pierwiastka podstawowego, stąd chemię organiczną nazywa się chemią związków węgla.

Związki organiczne były znane i otrzymywane już w starożytności i służyły jako produkty użytku codziennego. Aż do XVIII wieku nie zauważono jednak istotnych różnic pomiędzy substancjami mineralnymi, a otrzymywanymi z organizmów żywych. Dopiero Lavoisier (1777 r.) wykrył, że podczas spalania związków pochodzących z organizmów żywych powstaje CO_2 i H_2O , a także stwierdził, iż w związkach takich oprócz węgla i wodoru często występuje azot i fosfor. W XVIII wieku wyizolowano z materiału roślinnego i zwierzęcego wiele związków organicznych takich jak kwasy: winowy, cytrynowy czy jabłkowy, mocznik, glicerynę czy niektóre alkaloidy.

Nazwę „chemia organiczna” nadał w 1807 r. Berzelius nauce zajmującej się związkami pochodzenia naturalnego. Był on równocześnie twórcą teorii filozoficznej, według której związki te powstają w żywych komórkach dzięki tzw. sile życiowej (*vis vitalis*), a synteza ich poza żywym organizmem jest niemożliwa. Teorię tę obalił uczeń Berzeliusa, Wöhler (1828 r.), który otrzymał mocznik przez ogrzewanie cyjanianu amonu, udowadniając w ten sposób, że nie istnieje specjalny rodzaj energii chemicznej warunkującej wytwarzanie związków w organizmach żywych.



Synteza Wöhlera zapoczątkowała burzliwy rozwój syntetycznej chemii organicznej. Znaczny postęp w chemii organicznej nastąpił w latach sześćdziesiątych XIX wieku w wyniku prac Kekulego, Butlerowa i Coupera, którzy ogłosili teorie strukturalnej budowy związków organicznych, a następnie van't Hoffa i Le Bela, twórców teorii budowy przestrzennej tych połączeń. W miarę rozwoju i doskonalenia metod syntetycznych, a co za tym idzie możliwościami uzyskiwania związków o coraz bardziej złożonej budowie, teorie te, jak także zabiegi natury czysto chemicznej, stały się niewystarczające dla określania struktury związków. Koniecznym okazało się zastosowanie różnych metod fizycznych, z których obecnie najczęściej używanymi są:

1. metody dyfrakcyjne (rentgenografia, elektronografia i neutronografia) umożliwiające określanie odległości międzyatomowych i kątów między wiązaniami,

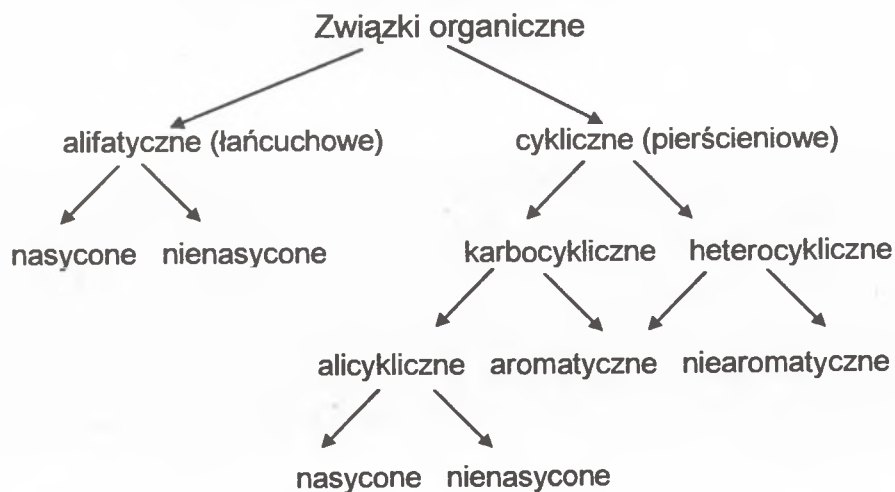
2. metody spektroskopowe oparte na badaniach widm absorpcyjnych związków (spektroskopia w świetle nadfioletowym (UV) i widzialnym, podczerwonym (IR), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), spektroskopia ramanowska oraz masowa),

3. metody chromatograficzne umożliwiające rozdział i oczyszczanie związków (chromatografia kolumnowa, bibułowa, cienkowarstwowa, gazowa i cieczowa).

Związki organiczne odgrywają w życiu współczesnym doniosłą rolę. Ich otrzymywaniem zajmuje się wielki przemysł chemiczny przetwarzający surowce naturalne (ropę naftową, gaz i wosk ziemny, węgiel, drewno, ziemniaki, buraki cukrowe i inne). Z półproduktów dostarczanych przez wielki przemysł chemiczny wytwarza się barwniki, farby, lakiery, środki lecznicze, tworzywa i włókna sztuczne itp. Poza znaczeniem w życiu gospodarczym chemia organiczna przyczyniła się bezpośrednio do rozwoju innych nauk przyrodniczych, głównie biologii, biochemii, medycyny, farmacji i nauk rolniczych.

Skład jakościowy związków organicznych jest bardzo prosty. Poza podstawowym ich składnikiem – węglem zawierają one zwykle w swym składzie tylko kilka pierwiastków: wodór, tlen, azot, siarkę i chlorowce, a tylko wyjątkowo metale lub inne pierwiastki. Przyczyną, dla której istnieje tak wielka liczba i różnorodność związków organicznych, jest zdolność łączenia się ze sobą atomów pierwiastka węgla w łańcuchy lub pierścienie.

Za podstawę klasyfikacji związków organicznych przyjęto związki węgla i wodoru, tj. węglowodory, a wszystkie pozostałe połączenia traktuje się jako ich pochodne tzn. substancje, które można wyprowadzić z węglowodorów przez zastąpienie jednego lub kilku atomów wodoru innymi atomami lub grupami atomów. Zależnie od sposobu połączenia się ze sobą atomów węgla związki organiczne dzielimy następująco:



CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. BUDOWA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W OPARCIU O ELEKTRONOWĄ TEORIĘ WIĄZAŃ

Wiązania chemiczne są to siły oddziaływujące między atomami, które warunkują istnienie trwałych pod względem chemicznym cząsteczek. Wiązania te powstają dzięki oddziaływaniu elektronów znajdujących się na zewnętrznych poziomach energetycznych atomów, czyli tzw. elektronów walencyjnych.

Rozróżnia się dwa zasadnicze typy wiązań chemicznych:

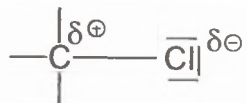
1. elektrowalencyjne, czyli jonowe,
2. kowalencyjne czyli atomowe.

W związkach organicznych spotykamy się przede wszystkim z wiązaniami kowalencyjnymi. Wiązania te mogą być:

a. niespolaryzowane, gdy tworzące je wspólne pary elektronowe należą w jednakowym stopniu do obu atomów; ma to miejsce wtedy, gdy łączą się wiązaniem atomowym atomy tego samego pierwiastka:

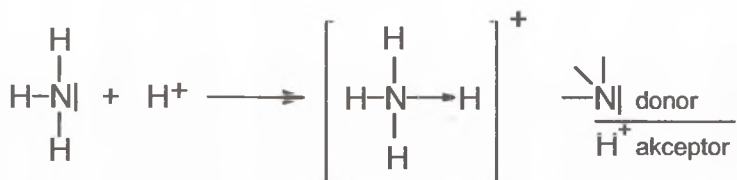


b. spolaryzowane, jeżeli wiązaniem tym łączą się atomy różnych pierwiastków; atomy te różnią się powinowactwem do elektronów i tworzące wiązanie para elektronowa przesunięta jest w kierunku atomu pierwiastka bardziej elektroujemnego;



W przypadku np. wiązania C–Cl przesunięcia to prowadzi do ustalenia się cząstkowego ładunku ujemnego δ^- na atomie chloru i cząstkowego ładunku dodatniego δ^+ na atomie węgla. Polaryzacja wiązania jest tym większa, im większe są różnice w powinowactwie elektronowym atomów tworzących wiązanie.

c. koordynacyjne, które jest szczególnym przypadkiem wiązania atomowego i ma miejsce wówczas, gdy para elektronów tworząca to wiązanie pochodzi od jednego z wiążących się atomów:



Atom lub jon oddający parę elektronową do utworzenia wiązania koordynacyjnego nazywa się donorem, natomiast atom lub jon mający lukę elektronową i wiążący parę elektronową innego atomu nazywa się akceptorem. Wiązanie koordynacyjne nazywa się też donorowo-akceptorowym lub semipolarnym (półpolarnym).

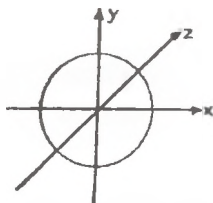
1.1.1. Orbitale atomowe i molekularne

Istota wiązania kowalencyjnego została wyjaśniona przez kwantowo-mechaniczną teorię budowy atomów i cząsteczek. W mechanice kwantowej dla zinterpretowania tej budowy trzeba posługiwać się rachunkiem operatorowym, którego przyswojenie wymagałoby znacznego poszerzenia wiedzy matematycznej. Stąd podana poniżej interpretacja będzie wyłącznie opisowa i uproszczona do niezbędnego minimum.

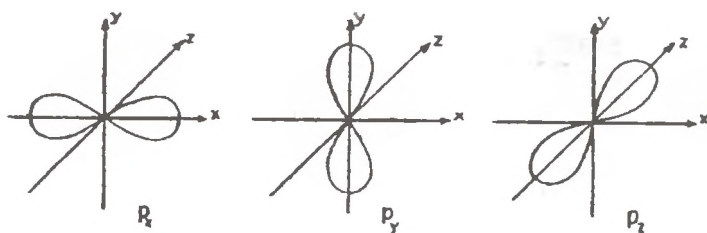
Zgodnie z podstawową zasadą mechaniki kwantowej, tzw. zasadą nieoznaczności Heisenberga, nie można dokładnie oznaczyć położenia elektronu na określonym podpoziomie energetycznym. Możliwe jest tylko określenie prawdopodobieństwa znalezienia się elektronu w różnych kierunkach i odległościach od jądra atomu. Współczesna koncepcja budowy atomu zakłada, że elektrony zachowują się jak fale i wprowadza pojęcie orbitalu atomowego jako pewnej funkcji matematycznej, tzw. funkcji falowej, opisującej stan elektronu. W sensie fizycznym funkcja ta wyraża pierwiastek kwadratowy z prawdopodobieństwa znalezienia elektronu

w danej odległości i kierunku od jądra. Granice takiego orbitalu nie są wyraźne, ponieważ zawsze istnieje prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w dalszej odległości od jądra. Orbitale atomowe różnych podpoziomów różnią się od siebie kształtem, a także energią elektronów.

Orbital podpoziomu s ma symetrię kulistą, co oznacza, że gęstość elektronowa tego orbitalu zmienia się jednakowo we wszystkich kierunkach i że prawdopodobieństwo znalezienia się elektronu zajmującego taki orbital w określonym miejscu przestrzeni w stosunku do jądra jest niezależna od kierunku, a zależy tylko od odległości od jądra.



Elektrony podpoziomów p mogą zajmować trzy kierunkowe, energetycznie równocenne, prostopadłe do siebie orbitale: p_x , p_y i p_z . Mają one kształt ósemek (hantli). Orbitale typu p są antysymetryczne względem płaszczyzny do nich prostopadłej i przechodzącej przez ich środek. W płaszczyźnie tej, zwanej węzłową, prawdopodobieństwo znalezienia się elektronu danego orbitalu jest równe zero.

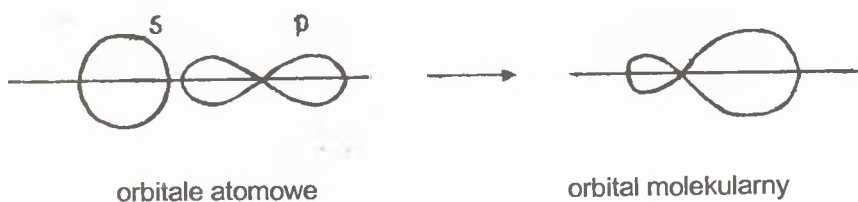


Przy obsadzaniu orbitali atomu przez elektrony obowiązują następujące zasady:

1. Każdy z orbitali może być obsadzony najwyżej przez dwa elektrony o przeciwnie skierowanych spinach (konsekwencja zakazu Pauliego).
2. Każdy następny orbital zajmowany jest dopiero wówczas, gdy zapelnione są orbitale o niższej energii.
3. Zajmowanie orbitali o tej samej energii następuje według reguły Hunda, zgodnie z którą żaden orbital tego typu nie może być zajęty przez dwa elektrony dopóki pozostałe nie uzyskają po jednym elektronie. Np. je-

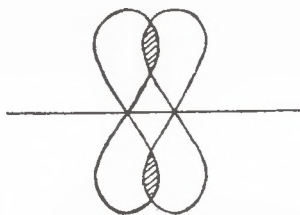
Jeżeli niezapełnione są trzy orbitale p, to każdy z nich najpierw zostanie zajęty przez jeden elektron, przy czym wszystkie elektrony będą mieć jednakowo skierowane spiny.

Jeżeli dwa atomy znajdują się dostatecznie blisko siebie, wówczas w wyniku nakładania się jednoelektronowych orbitali atomowych może powstać nowy dwuelektronowy orbital, wspólny dla obydwu jąder atomowych, zwany orbitalem molekularnym lub cząsteczkowym. Wytwarza się w ten sposób pojedyncze wiązanie kowalencyjne. Powstały orbital molekularny otacza jądra obu atomów, a jego energia jest niższa od sumy energii obu tworzących go orbitali atomowych. Przy tworzeniu się wiązania kowalencyjnego obowiązuje zasada maksymalnego przenikania wzdłuż wzajemnej osi orbitali:



Powstające w wyniku takiego nakładania się orbitali: $s + s$, $s + p$ i $p + p$ wiązanie atomowe nazywamy wiązaniem σ (sigma).

W przypadku, gdy dwa atomy np. węgla są już połączone wiązaniem σ , istnieje możliwość wytworzenia drugiego wiązania między tymi atomami poprzez tzw. nakładanie boczne orbitali p. Dochodzi ono do skutku wówczas, gdy przenikające się orbitale mają wspólną płaszczyznę węzłową:



Powstające w ten sposób wiązanie nazywa się wiązaniem π (pi).

1.1.2. Hybrydyzacja

Izolowany atom węgla ma sześć elektronów, z których cztery znajdują się na poziomie energetycznym L. Konfiguracja walencyjnego poziomu L atomu węgla w stanie podstawowym jest następująca:



Z podanego zapisu wynika, że węgiel powinien być dwuwartościowy (dwa niesparowane elektrony walencyjne). Z danych doświadczalnych wynika jednak, że węgiel we wszystkich swych połączeniach (z wyjątkiem tlenku węgla) jest czterowartościowy. Należy więc założyć, że zanim atom węgla utworzy wiązania kowalencyjne musi nastąpić nowe uporządkowanie się orbitali. Przy pewnym nakładzie energii jeden z elektronów podpoziomu 2s przechodzi na nieobsadzony orbital $2p_z$. Powstały nowy stan elektronowy obrazuje konfigurację poziomu L atomu węgla w stanie wzbudzonym:



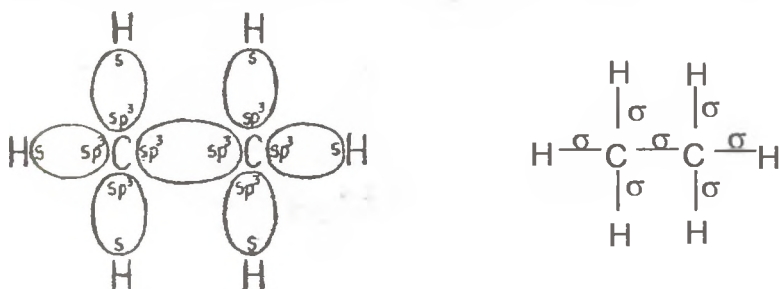
Opisany stan nie tłumaczy jednak stwierdzonej doświadczalnie równocześnie wszystkich czterech wartościowości węgla, ponieważ orbital s ma inny kształt i energię niż orbitale p. Musi więc, przed utworzeniem orbitali cząsteczkowych, nastąpić wymieszanie się orbitali s i p dla uśrednienia ich energii. Jest to tzw. hybrydyzacja. Mianem tym określamy przekształcenie się dwóch lub więcej orbitali tego samego poziomu energetycznego, lecz różnych podpoziomów, w nowe orbitale o tej samej energii i kształcie. Wytworzone orbitale nazywają się shybrydyzowanymi.

Jeżeli w atomie węgla hybrydyzacji ulega orbital 2s i wszystkie trzy orbitale 2p, wówczas każdy z czterech nowych orbitali oznacza się symbolem sp^3 , a hybrydyzację nazywa tetragonalną. Jeżeli w hybrydyzacji uczestniczy orbital 2s i dwa orbitale 2p wtedy trzy nowe orbitale oznacza się jako sp^2 (hybrydyzacja trygonalna). Wreszcie jeżeli hybrydyzacji ulegają jeden orbital 2s i jeden orbital 2p, powstają dwa shybrydyzowane orbitale sp (hybrydyzacja digonalna).

Hybrydyzacja tetragonalna sp^3 jest charakterystyczna dla nasyconych związków organicznych. Konfigurację poziomu L nasyconego atomu węgla po hybrydyzacji tetragonalnej można przedstawić następująco:



Cztery shybrydyzowane orbitale rozmieszczone są symetrycznie w przestrzeni wokół atomu węgla tworząc między sobą kąt $109^\circ 28'$. Są one skierowane ku narożom tetraedru (czworościanu umiarowego). Ponieważ orbitale te są jednoelektronowe, dlatego mogą utworzyć z orbitalami innych atomów cztery równocenne wiązania kowalencyjne. Jeżeli shybrydyzowany orbital sp^3 jednego atomu węgla nałoży się ze shybrydyzowanym orbitalem sp^3 drugiego atomu węgla lub z orbitalem s atomu wodoru powstają wiązania kowalencyjne C–C lub C–H typu σ . Tworzenie takich wiązań jest zobrazowane graficznie na przykładzie cząsteczki etanu:



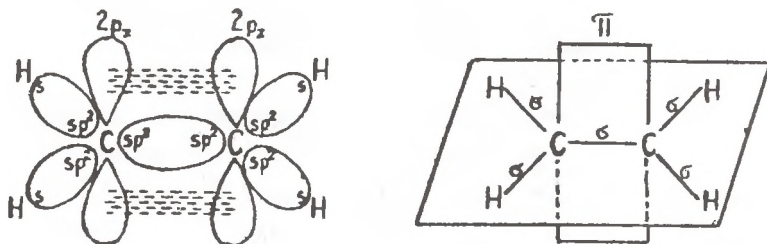
Hybrydyzacja trygonalna sp^2 występuje w związkach nienasyconych o wiązaniach podwójnych. Konfiguracja poziomu L tworzącego wiązanie podwójne atomu węgla po hybrydyzacji trygonalnej przedstawia się następująco:



W hybrydyzacji tej nie bierze udziału orbital $2p_z$, a pozostałe tworzą trzy shybrydyzowane orbitale sp^2 . Orbitale te przedstawiają trygonalny układ płaski, a kąty zawarte między nimi wynoszą po 120° . Oś orbitalu $2p_z$ nie ulegającego hybrydyzacji jest prostopadła do płaszczyzny orbitali sp^2 .

Przykładem związku, w którym występuje opisany rodzaj hybrydyzacji jest eten. W cząsteczce etenu tworzy się jedno wiązanie σ C–C z nałożenia shybrydyzowanych orbitali sp^2 po jednym od każdego atomu węgla oraz cztery wiązania σ C–H z nakrywania się shybrydyzowanych orbitali sp^2 atomów węgla z orbitalami s atomów wodoru. Przez boczne nakładanie się

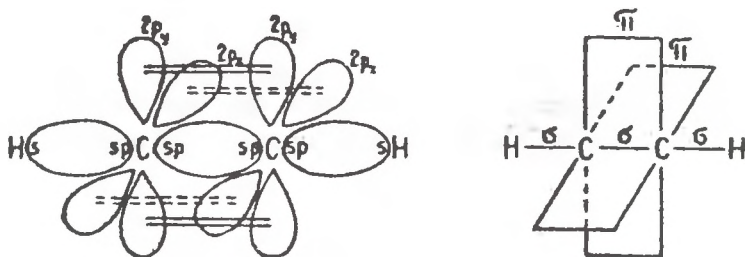
orbitali $2p_z$ obu atomów węgla powstaje drugie wiązanie między atomami węgla, tzn. wiązanie π .



Hybrydyzacja digonalna sp ma miejsce w związkach nienasyconych o wiązaniach potrójnych. Tworzący wiązanie potrójne atom węgla ma po hybrydyzacji digonalnej następującą konfigurację poziomą L:



Orbitale $2p_y$ i $2p_z$ nie biorą udziału w tej hybrydyzacji, a $2s$ i $2p_x$ tworzą dwa shybrydyzowane orbitale sp . Przykładem związku, w którym występuje hybrydyzacja digonalna jest etyn (acetylen):



W cząsteczce acetyleny występują: jedno wiązanie C–C typu σ powstałe przez nakładanie się shybrydyzowanych orbitali sp po jednym od każdego atomu węgla oraz dwa wiązania C–H również typu σ utworzone z przenikania się shybrydyzowanych orbitali sp atomów węgla i orbitali s atomów wodoru. Atomy węgla i wodoru leżą na jednej prostej, stąd cząsteczka acetyleny ma układ linearny, a kąt wytworzony między shybrydyzowanymi orbitalami wynosi 180° . Każdy z atomów węgla ma jeszcze dwa nieshybrydyzowane orbitale $2p_y$ i $2p_z$. Przez ich boczne nakładanie się parami w płaszczyznach do siebie prostopadłych powstają dwa wiązania typu π .

Parametrami charakteryzującymi każde wiązanie chemiczne są długość wiązania i jego energia. W etanie długość wiązania C–C wynosi 0,155 nm, a energia tego wiązania jest równa 350 kJ/mol. W wyniku bocznego nakładania się orbitali p i tworzenia wiązań π długość wiązania C–C ulega skróceniu, a wytworzone wiązania wielokrotne charakteryzują się wyższą energią. I tak długość wiązań C=C i C $\equiv$ C i ich energie w etenie i etynie odpowiednio wynoszą 0,134 nm i 607 kJ/mol oraz 0,120 nm i 823 kJ/mol.

1.1.3. Struktura związków aromatycznych

Przedstawicielem związków aromatycznych, które charakteryzują się odmienną budową elektronową niż powyżej opisana, jest benzen o wzorze sumarycznym C₆H₆. Strukturę benzenu po raz pierwszy zaproponował Kekule (1865 r.). Ze względu na to, że benzen i jego pochodne nie ulegają reakcjom addycji charakterystycznym dla związków nienasyconych, Kekule opisał budowę benzenu za pomocą dwóch struktur pierścieniowych o przeciwnym, sprzężonym układzie wiązań pojedynczych i podwójnych:

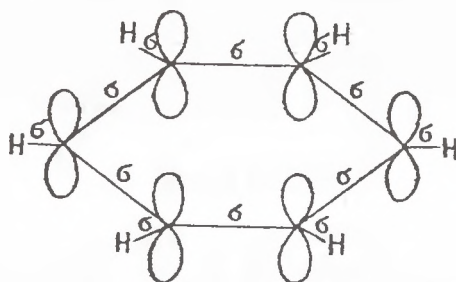


Wzory te tłumaczyły równocześnie wszystkie sześć atomów węgla w pierścieniu i charakter chemiczny benzenu.

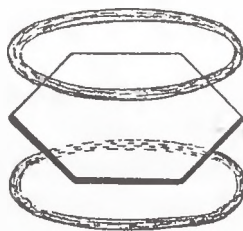
Późniejsze badania rentgenograficzne, elektronograficzne i spektroskopowe wykazały, że cząsteczka benzenu jest płaskim sześciobokiem umiarkowanym o wewnętrznych kątach 120°, w którym odległości między atomami węgla są identyczne i wynoszą po 0,139 nm. Długość wiązania C–C w cząsteczce benzenu jest więc pośrednia między długością wiązania pojedynczego C–C, a podwójnego C=C, co sugeruje, że przyjęta koncepcja par elektronowych tworzących wiązania nie może tu znaleźć zastosowania.

W świetle założeń mechaniki kwantowej przyjmuje się, że w cząsteczce benzenu wszystkie atomy węgla są w stanie hybrydyzacji trygonalnej sp². Każdy z atomów węgla tworzy więc trzy wiązania σ , dwa z sąsiednimi atomami węgla powstałe przez nałożenie się shybrydyzowanych orbitali sp² po jednym od każdego atomu węgla i jedno przez nałożenie się shybrydyzowanego orbitalu sp² atomu węgla z orbitalem s atomu wodoru. W ten sposób w cząsteczce benzenu tworzy się sześć wiązań σ C–C oraz sześć wiązań

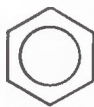
σ C–H. Pozostałe sześć elektronów orbitali $2p_z$ nie biorących udziału w hybrydyzacji są umieszczone w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny pierścienia, a orbitale $2p_z$ są względem siebie równoległe.



Jak widać z rysunku, w wyniku bocznego nakładania się orbitali $2p_z$ nie może dojść do utworzenia wiązań podwójnych, ponieważ orbital $2p_z$ każdego z atomów węgla może w jednakowym stopniu oddziaływać na orbitale $2p_z$ znajdujące się przy sąsiednich atomach węgla. Stąd sześć elektronów π tworzy wspólny dla wszystkich atomów węgla, zdelokalizowany, sześciopięciowy orbital, zwany aromatycznym sekstem elektronowym.



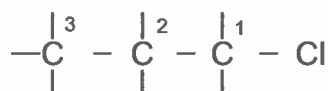
Pierścień benzenowy jest stabilizowany przez delokalizację elektronów π , charakteryzuje się niską energią wewnętrzną, a tym samym dużą trwałością. Dla zaznaczenia delokalizacji elektronów wzór cząsteczki benzenu zapisuje się w formie uproszczonej, w postaci sześcioboku umiarowego z wpisanym wewnątrz kołem:



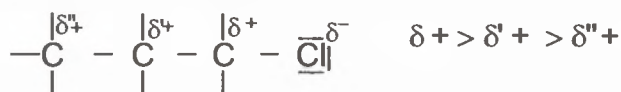
Hückel ustalił regułę, wg której aromatyczny charakter mają tylko te płaskie (koplanarne) pierścieniowe cząsteczki, w których liczba zdelokalizowanych elektronów wynosi $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$).

1.2. EFEKTY ELEKTRONOWE W ZWIĄZKACH ORGANICZNYCH

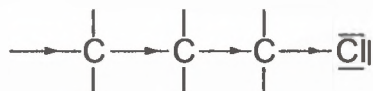
Efekt indukcyjny. Rozdział ładunków elektronowych w obrębie jednego wiązania w cząsteczce może indukować podobny rozdział ładunków w wiązaniu sąsiednim i kolejnych wiązaniach wzdłuż łańcucha węglowego. Taki efekt indukcyjny (transmisyjny) występuje np. w łańcuchu węglowym związanym z atomem chloru:



Elektrony kowalencyjnego wiązania $-\text{C}^1-\text{Cl}$ są przesunięte ku atomowi chloru, który charakteryzuje się większym powinowactwem elektronowym niż węgiel, a zatem wytwarzają się cząstkowe ładunki elektryczne δ^+ przy atomie C^1 i δ^- przy atomie chloru. $\delta^+\text{C}^1$ przyciąga parę elektronów z kowalencyjnego wiązania C^1-C^2 dając na C^2 mniejszy ładunek δ'^+ , co z kolei powoduje polaryzację następnego wiązania C^2-C^3 i jeszcze mniejszy ładunek δ''^+ na C^3 itd. Można to oznaczyć następująco:



lub

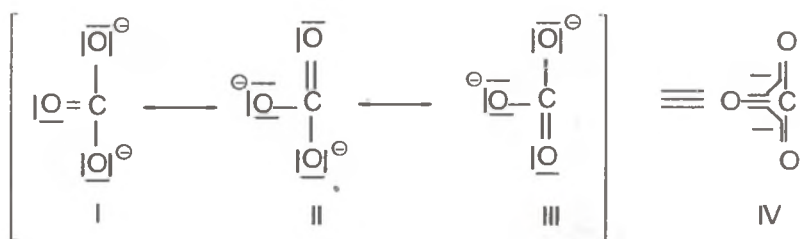


Przesunięcie elektronów wzdłuż łańcucha czyli efekt indukcyjny obrazuje strzałka wewnątrz kreski wiązaniowej. Efekt ten obejmuje tylko kilka atomów węgla, najbliższych atomowi chloru.

Efekt elektromeryczny. Jest to efekt, wynikiem którego jest przesunięcie wspólnej pary elektronowej w pobliże jednego z jąder dwóch atomów związanych wielokrotnie. Występuje pod wpływem reagującego odczynnika i można go przedstawić następująco (zakrzywiona strzałka wskazuje kierunek przesunięcia elektronów):



Rezonans. Teoria rezonansu została sformułowana w latach trzydziestych naszego stulecia przez Paulinga, Ingolda i Whelanda. Zjawisko rezonansu dotyczy tych wszystkich cząsteczek lub złożonych jonów, które można przedstawić za pomocą dwóch lub więcej struktur, zawierających w przybliżeniu równe ilości energii, a różniących się tylko położeniem elektronów. Prostim przykładem ilustrującym rezonans są struktury jonu węglanowego.



Wzory (I, II, III) mają takie same ułożenie atomów węgla i tlenu, a różnią się rozkładem elektronów. We wzorach tych dowolny z trzech atomów tlenu może być związany z atomem węgla wiązaniem podwójnym, a dowolne dwa atomy tlenu mogą mieć ładunek ujemny. Zgodnie z zasadą rezonansu ładunki ujemne jak i wiązania podwójne rozłożone są równomiernie między trzy atomy tlenu (wzór IV). Rzeczywistego stanu jonu węglanowego nie można więc przedstawić żadnym z wzorów (I, II, III), w których kreska oznacza parę elektronową. Stan ten jest reprezentowany przez hybrydę przejściową (hybrydę rezonansową), której stan elektronowy w przybliżeniu opisuje wzór IV. W celu zobrazowania, że w określeniu stanu hybrydy rezonansowej biorą udział różne struktury, które można napisać dla danej cząsteczki, łączy się te wzory strzałkami o dwóch przeciwnie skierowanych grotach. Struktury te nazywa się granicznymi.

Potwierdzenie rezonansu stanowią badania rentgenograficzne, na podstawie których stwierdzono, że w jonie węglanowym wszystkie atomy tlenu są równoodległe od atomu węgla (0,131 nm), podczas gdy długość kowalencyjnego wiązania pojedynczego C–O wynosi 0,143 nm, natomiast długość podwójnego wiązania C=O jest równa 0,122 nm. Badania te są potwierdzeniem koncepcji, że jon węglanowy jest hybrydą rezonansową.

Liczne związki organiczne są hybrydami rezonansowymi współdziałających struktur granicznych. Np. omówiona w rozdziale 1.1.3. budowa cząsteczki benzenu wskazuje, że wzory:



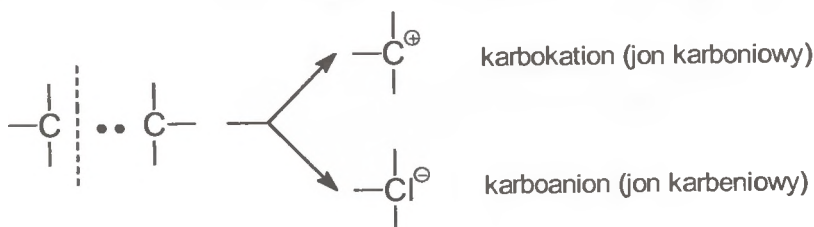
są strukturami granicznymi benzenu, a rzeczywisty stan jego cząsteczki jest przedstawiony przez stan pośredni, czyli hybrydę rezonansową.

1.3. REAKCJE ORGANICZNE

Reakcje organiczne są bardzo zróżnicowane. Zachodzą w fazie gazowej, ciekłej lub stałej, na powierzchni katalizatorów, w temperaturze od -70°C do 900°C , przy ciśnieniu od kilku hP do setek tysięcy hP, w czasie od ułamków sekundy do kilku lat.

Reakcja chemiczna polega na tworzeniu się nowego wiązania, co wiąże się z rozerwaniem starego. Proces ten w chemii organicznej zachodzi głównie przy atomie węgla. W zależności od sposobu tworzenia się nowego wiązania reakcje dzielimy na heterolityczne i homolityczne.

Reakcje heterolityczne to takie reakcje, w których rozerwanie wiązania następuje na drodze jonowej. Jest to rozerwanie niesymetryczne, ponieważ oba elektrony tworzące wiązanie pozostają przy jednym z atomów węgla:



W wyniku takiego rozerwania powstają dwa jony: obdarzony ładunkiem dodatnim na atomie węgla nazywa się karbokationem, obdarzony ładunkiem ujemnym – karboanionem.

Reakcje heterolityczne zachodzą zwykle w roztworach lub na powierzchni stałych polarnych katalizatorów (np. AlCl_3). Mogą być katalizowane przez kwasy i zasady, a ich szybkość zależy w znacznym stopniu od polarności rozpuszczalnika stanowiącego środowisko reakcji.

Reakcje homolityczne to reakcje, w których rozerwanie wiązania jest symetryczne tak, że przy każdym atomie węgla pozostaje jeden elektron:



Ponieważ produktami pośrednimi tych reakcji są wolne rodniki, stąd reakcje homolityczne noszą również nazwę wolnorodnikowych. Katalizatorami tych reakcji są: światło, wysoka temperatura oraz substancje łatwo rozkładające się z wytworzeniem wolnych rodników.

W reakcjach organicznych substancję, która działa na związek organiczny (substrat) nazywamy zwykle odczynnikiem lub reagentem, a powstający w wyniku reakcji związek – produktem:



Odczynniki reakcji organicznych dzielimy na:

1. odczynniki nukleofilowe (anionoidy), które dają swą parę elektronową na połączenie się z atomem węgla. Należą tu aniony oraz obojętne cząsteczki, które zawierają atomy z wolnymi parami elektronów, np.:



2. odczynniki elektrofilowe (kationoidy), które charakteryzują się niedoborem elektronów i szukają w substracie miejsca bogatego w elektrony. Mogą być nimi kationy oraz obojętne cząsteczki, w skład których wchodzi atomy mające zdolność tworzenia kompleksów, np.:



3. odczynniki wolnorodnikowe, które posiadają niesparowany elektron. Odczynniki te mogą być: chlor atomowy $\text{Cl}^\bullet$, dirodnik tlenu $\bullet\text{O}-\text{O}\bullet$ lub substancje łatwo rozkładające się z wytworzeniem wolnych rodników, np. nadtlenki organiczne $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$.

Jeżeli jako kryterium podziału reakcji organicznych weźmiemy pod uwagę różnice w strukturze między substratem a produktem, wówczas reakcje te możemy podzielić na:

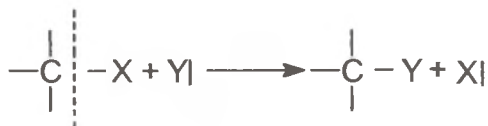
- reakcje substytucji (podstawienia)
- reakcje addycji (przyłączenia)
- reakcje eliminacji
- reakcje przegrupowania.

Reakcja podstawienia jest to reakcja, w której atom lub grupa atomów w cząsteczce zostaje zastąpiona przez inny atom lub grupę atomów. Przebiega wg ogólnego schematu:



W zależności od struktury elektronowej czynnika atakującego (odczynnika) reakcje podstawienia mogą przebiegać jako:

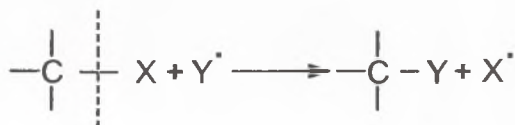
1. Substytucja nukleofilowa S_N , gdzie grupa atakująca Y ma wolną parę elektronową i grupa wyparta X odszczepia się także z parą elektronów:



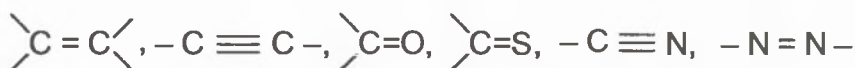
2. Substytucja elektrofilowa S_E , gdzie grupa atakująca Y ma deficyt elektronów i grupa wyparta X odszczepia się bez pary elektronów:



3. Substytucja rodnikowa S_R , w której grupa atakująca Y dysponuje jednym niesparowanym elektronem i grupa wyparta X odszczepia się również z jednym, wolnym elektronem:



Reakcja przyłączania jest charakterystyczna dla związków nienasyconych i polega na tym, że do cząsteczki, w której znajdują się wiązania wielokrotne przyłączają się przynajmniej dwa podstawniki, a wiązania typu π przekształcają się w wiązania typu σ . Zachodzi najczęściej w cząsteczkach, które zawierają następujące układy:

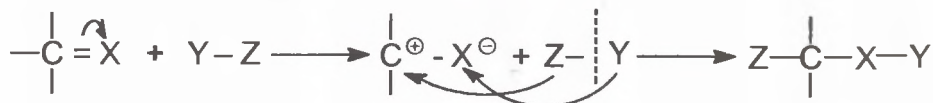


W zależności od tego, czy z układem nienasyconym wiąże się w pierwszej kolejności odczynnik nukleofilowy, elektrofilowy czy rodnikowy, reakcja przyłączenia może przebiegać jako:

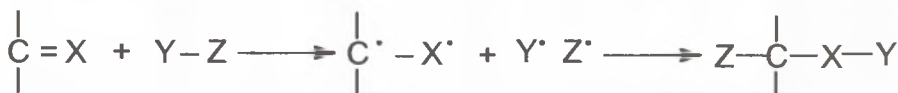
1. Addycja nukleofilowa A_N , w której jako pierwsza atakuje grupa bogata w elektrony:



2. Addycja elektrofilowa A_E , w której w pierwszej kolejności atakuje grupa uboga w elektrony:



3. Addycja rodnikowa A_R , w której zarówno wiązanie π w substracie jak i wiązanie $Y-Z$ w odczynniku ulega symetrycznemu rozerwaniu:



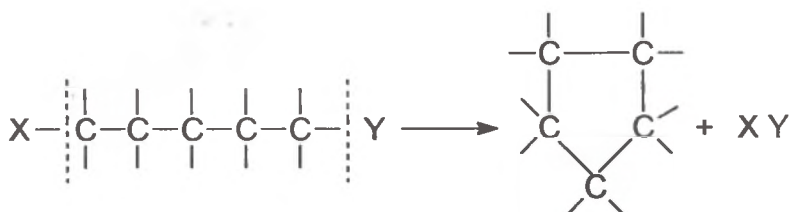
Reakcja eliminacji polega na oderwaniu się od cząsteczki substratu dwóch podstawników. Jeżeli odszczepieniu ulegają podstawniki od

sąsiadujących ze sobą atomów w cząsteczce, wtedy wytwarza się wiązanie wielokrotne i eliminacja jest reakcją odwrotną do addycji. Taki rodzaj reakcji nazywa się β -eliminacją:



Rzadziej ma miejsce innego rodzaju odszczepienie, gdy dwa podstawniki odrywają się od tego samego atomu w cząsteczce substratu. Reakcja taka zwie się α -eliminacją.

Reakcje eliminacji mogą również przebiegać w ten sposób, że odszczepieniu ulegają dwa podstawniki od atomów nie sąsiadujących ze sobą w cząsteczce substratu, często są to np. atomy skrajne w łańcuchu węglowym. Produktami takich reakcji są związki cykliczne:



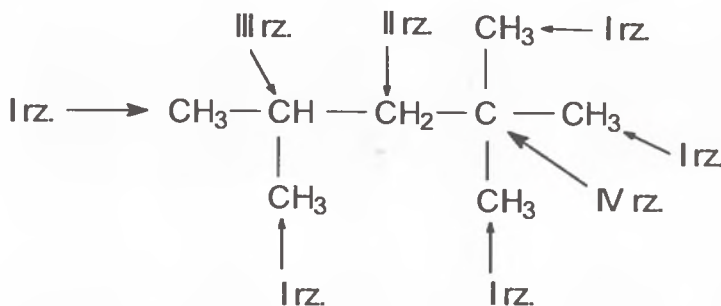
Reakcje przegrupowania polegają na przemieszczeniu się podstawnika (grupy atomów) od jednego do drugiego atomu. Jeżeli takie przegrupowania zachodzi w obrębie jednej cząsteczki nazywa się wewnątrzcząsteczkowym, jeżeli zaś grupa atomów odrywa się z jednej cząsteczki i przechodzi do drugiej, wówczas przegrupowanie zwie się międzycząsteczkowym. Najczęściej spotykanymi są przegrupowania nukleofilowe (anionotropowe), w których przemieszczająca się grupa odchodzi od atomu z wiązanową parą elektronów.

1.4. ZASADY NOMENKLATURY ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

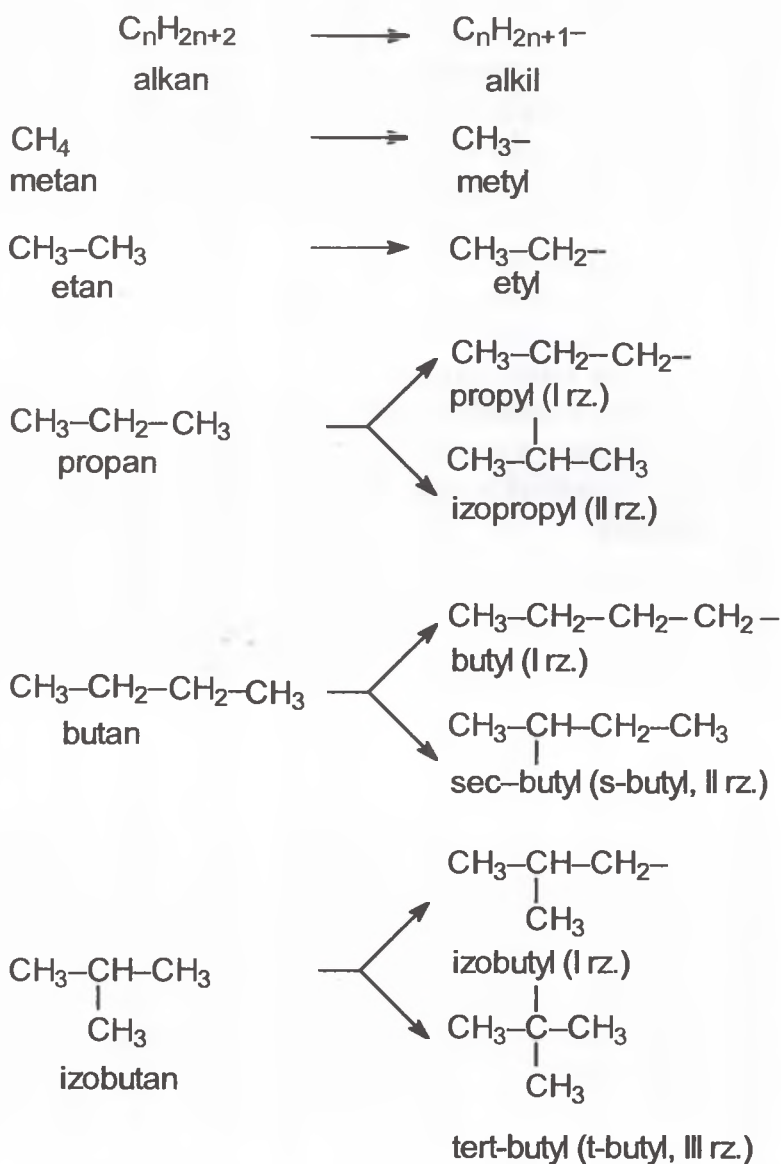
W miarę rozwoju syntetycznej chemii organicznej koniecznymi stały się pewne międzynarodowe ustalenia prowadzące do ujednolicenia nazewnictwa związków organicznych. Pierwszą próbą w tym kierunku była konferencja w Genewie (1882 r.), a jej rezultatem była tzw. nomenklatura genewska, której pewne podstawowe ustalenia obowiązują do dziś. Konferencje takie odbywały się w miarę potrzeb co pewien czas, aż w 1957 r. została powołana Międzynarodowa Komisja Nomenklaturowa, która ustaliła i ustala nadal obecnie obowiązujące zasady. Nazewnictwo wprowadzone przez tę Komisję nazywa się nomenklaturą IUPAC i jest skrótem pochodzącym od angielskiej nazwy: International Union of Pure and Applied Chemistry (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej).

1.4.1. Nazewnictwo węglowodorów

Podstawową definicją, którą posługujemy się przy określaniu nazw węglowodorów, grup alkilowych oraz pochodnych węglowodorów jest pojęcie rzędowości węgla. Rzędowość węgla zależy od liczby atomów węgla bezpośrednio z nim związanych. I tak pierwszorzędowym jest atom węgla, który wiąże się tylko z jednym atomem węgla, a drugorzędowy, trzeciorzędowy i czwartorzędowy atom węgla wiążą się odpowiednio z dwoma, trzema i czterema atomami węgla:



Pojęciem pomocniczym przy wyprowadzaniu nazw jest tzw. grupa lub reszta alkilowa. Jest to jednowartościowa grupa powstająca z cząsteczki alkanu przez odjęcie jednego atomu wodoru. We wzorach ogólnych oznacza się ją literą R.



Przy tworzeniu nazw węglowodorów nasyconych (alkanów) obowiązują następujące główne reguły:

1. Związek o łańcuchu rozgałęzionym należy uważać za pochodną alkilową takiego węglowodoru, który odpowiada najdłuższemu łańcuchowi węglowemu w tym związku. Nazwa takiego węglowodoru normalnego stanowi rdzeń całej nazwy związku.

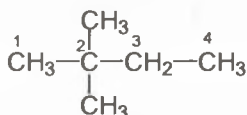
2. W celu określenia miejsca podstawienia alkilu lub alkilów numeruje się kolejno cyframi arabskimi atomy węgla łańcucha normalnego w ten sposób, aby uzyskać możliwe najmniejsze wskaźniki cyfrowe (aby suma liczb określających położenie podstawników była jak najmniejsza).

3. Numer określający miejsce podstawienia alkilu w łańcuchu normalnym stawia się przed jego nazwą i oddziela kreską.

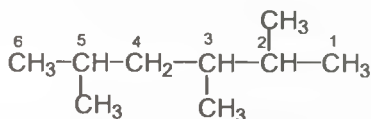
4. Jeśli mamy do czynienia z większą liczbą jednakowych grup alkilowych, to ich numery umieszcza się razem oddzielając je przecinkami. Kreskę umieszcza się między ostatnią cyfrą a właściwym przedrostkiem di-, tri-, tetra- itd. wskazującym, z jaką liczbą identycznych grup mamy do czynienia.

5. Jeżeli występuje kilka różnych podstawników, to najczęściej umieszcza się je w nazwie w kolejności alfabetycznej (kolejność tę ustala się bez uwzględnienia przedrostków di-, tri- itd.).

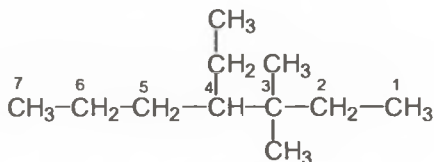
Zastosowanie powyższych reguł ułatwi uważne zapoznanie się z konkretnymi przykładami:



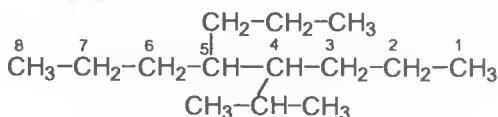
2,2-dimetylobutan



2,3,5-trimetyloheksan
(nie 2,4,5-trimetyloheksan)



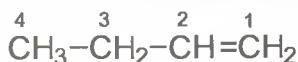
4-etylo-3,3-dimetyloheptan
(nie 3,3-dimetylo-4-etyloheptan)



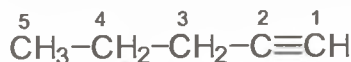
4-izopropylo-5-propylooktan

W nazewnictwie węglowodorów nienasyconych: alkenów (o jednym wiązaniu podwójnym) i alkinów (o jednym wiązaniu potrójnym) stosuje się te same zasady co u alkanów z tym, że jako łańcuch podstawowy służący do określenia rdzenia nazwy wybiera się najdłuższy łańcuch zawierający wiązanie wielokrotne. Numerację łańcucha zaczyna się od końca bliższego wiązaniu wielokrotnemu, a położenie tego wiązania zaznacza się w nazwie odpowiednią cyfrą.

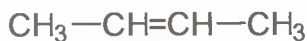
Przykłady nazewnictwa alkenów i alkinów:



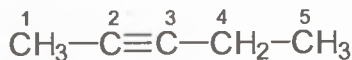
1-buten



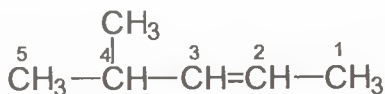
1-pentyn



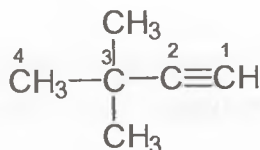
2-buten



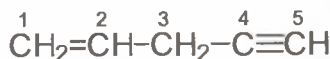
2-pentyn



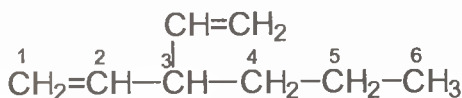
4-metylo-2-penten



3,3-dimetylo-1-butyń



1-penten-4-yn

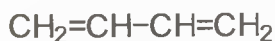


3-winylo-1-heksen
(3-etenilo-1-heksen)

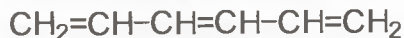


Jeżeli w cząsteczce związku występuje wiązanie podwójne i potrójne, łańcuch numeruje się dając pierwszeństwo wiązaniu podwójnemu.

W przypadku, gdy w alkenach występuje więcej niż jedno wiązanie podwójne, wówczas końcówkę „an” w nazwie macierzystego alkanu zmienia się na przyrostek „adien”, „atrien”, np.:

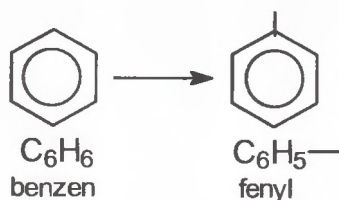


1,3-butadien

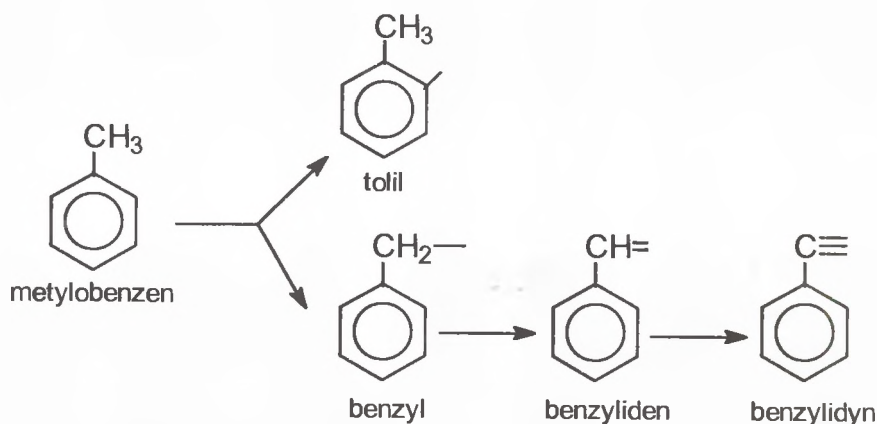


1,3,5-heksatrien

Podstawowe węglowodory aromatyczne (areny). Z wzoru benze-
nu można wyprowadzić jednowartościową grupę przez odjęcie jednego
atomu wodoru. Grupa ta nazywa się fenylem.

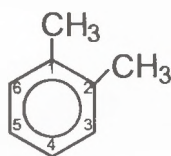


Najbliższym homologiem benzeny jest metylobenzen (toluen). Z jego wzoru
można wyprowadzić wzory dwóch grup: tolilu i benzylu:

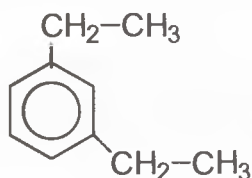


Ogólnie: jednowartościowe grupy wyprowadzane z wzorów węglowodorów
aromatycznych przez odjęcie atomu wodoru od węgla pierścienia nazywa się
arylami (Ar). Z wyżej wymienionych arylami są: fenyl i tolil.

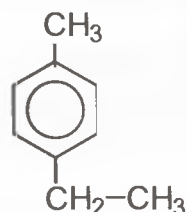
Położenie podstawników w pierścieniu oznacza się cyfrowo z wyjąt-
kiem dipodstawionych pochodnych, dla których zamiast numeracji 1,2-, 1,3-
i 1,4- można stosować określenie orto (o-), meta (m-) i para (p-).



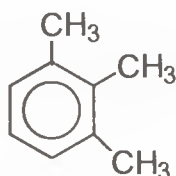
1,2-dimetylobenzen
o-dimetylobenzen



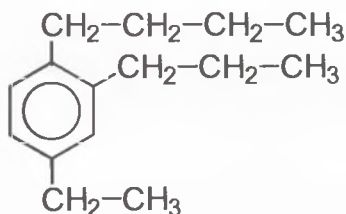
1,3-dietylobenzen
m-dietylobenzen



4-etylo-1-metylobenzen
p-etylometylobenzen

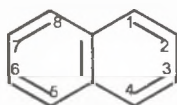


1,2,3-trimetylobenzen

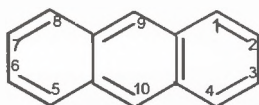


1-butylo-4-etylo-2-propylobenzen

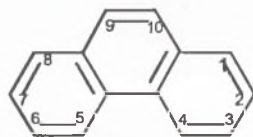
W układach aromatycznych o pierścieniach skondensowanych obowiązuje następująca numeracja atomów węgla:



naftalen



antracen



fenantren

Zasady nazewnictwa pochodnych tych węglowodorów są takie same jak pochodnych benzenu. Położenie podstawników zaznacza się wyłącznie cyfrowo.

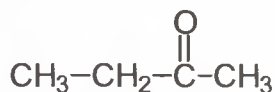
1.4.2. Nomenklatura ważniejszych pochodnych węglowodorów

Pochodne węglowodorów zawierają w swym składzie tzw. grupy charakterystyczne (funkcyjne). Grupami charakterystycznymi mogą być zarówno pojedyncze atomy jak: fluorowce, $=O$, $\equiv N$, jak także grupy atomów: $-OH$, $-NH_2$, $-C\equiv N$, $-COOH$, $=C=X$ ($X = O, S, NH$). Nie stosuje się określenia „grupa funkcyjna” dla grup alkilowych R (np. metylu) i arylowych Ar (np. fenylu).

Istnieją dwa zasadnicze systemy nomenklatury pochodnych węglowodorów:

1. nomenklatura podstawnikowa (preferowana)
2. nomenklatura grupowo-funkcyjna (dopuszczana).

Nomenklatura podstawnikowa umożliwia wskazanie grup charakterystycznych w postaci przedrostków bądź przyrostków, natomiast nomenklatura grupowo-funkcyjna charakteryzuje się tym, że oddzielny wyraz oznaczający główną grupę jest skojarzony z nazwami grup określającymi pozostałą część struktury. Grupy charakterystyczne, które przy zastosowaniu nomenklatury podstawnikowej wskazuje się za pomocą przyrostków, nie muszą być identyczne z grupami przewidzianymi dla funkcyjnych nazw związków stosowanych w nomenklaturze grupowo-funkcyjnej, np.:



butanon (nomenklatura podstawnikowa, gdzie przyrostek -on oznacza =O)
keton etylowo-metylowy (nomenklatura grupowo-funkcyjna, gdzie słowo keton oznacza grupę =C=O).

Oprócz w/w wym. systemów w niektórych grupach związków (np. kwasy karboksylowe) najczęściej stosowanymi i dopuszczonymi przez nomenklaturę IUPAC są nazwy zwyczajowe.

Jeżeli w cząsteczce związku występuje więcej niż jedna grupa charakterystyczna, należy po ustaleniu struktury macierzystej (łańcuch główny, podstawowy układ cykliczny) określić, która z grup zostaje przyjęta za główną. Tylko jeden rodzaj grupy charakterystycznej może być użyty jako podstawa przyrostka lub funkcyjnej nazwy klasy związku. Pozostałe podstawniki muszą być wymienione w postaci przedrostków. Ustalono następujące uszeregowanie ważniejszych klas związków w kolejności pierwszeństwa grup charakterystycznych przy wyborze grupy głównej:

1. Kwasy karboksylowe i sulfonowe.
2. Pochodne kwasów w kolejności: bezwodniki, estry, chlorki kwasowe, amidy kwasowe.
3. Nitryle i izonitryle.
4. Aldehydy i ich pochodne.
5. Ketony i ich pochodne.
6. Alkohole i fenole.

7. Aminy i iminy.

8. Etery.

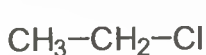
Podana kolejność oznacza, że jeżeli w cząsteczce związku znajduje się np. grupa karboksylowa COOH i grupa hydroksylowa OH, to nazwę urabiamy traktując ten związek jako hydroksylową pochodną kwasu karboksylowego, a nie jako karboksylową pochodną alkoholu.

Poniżej zestawiono przykłady nazewnictwa dla ważniejszych klas pochodnych węglowodorów. Uważne ich przestudiowanie ułatwi praktyczne zastosowanie obowiązujących reguł i pozwoli na właściwe formułowanie nazw związków będących substratami i produktami reakcji opisanych w skrypcie oraz zawartych w problemach do samodzielnego rozwiązywania.

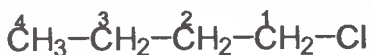
1.4.2.1. Związki zawierające fluorowce

Nazwy podstawnikowe związków zawierających fluorowce tworzy się dodając do nazwy związku macierzystego (węglowodoru) przedrostki: „fluoro”, „chloro”, „bromo” lub „jodo”, natomiast nazwy grupowo-funkcyjne tworzy się poprzedzając nazwę grupy organicznej słowem: fluorek, chlorek, bromek lub jodek.

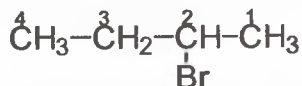
Rzędowość pochodnych węglowodorów jest określona przez rzędowość atomu węgla, z którym wiąże się grupa charakterystyczna.



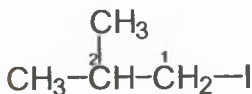
chloroetan
chlorek etylu



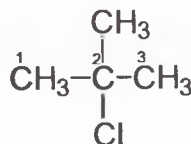
1-chlorobutan
chlorek n-butyłu (I rz.)



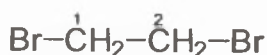
2-bromobutan
bromek s-butyłu (II rz.)



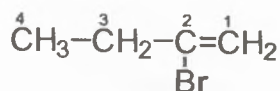
1-jodo-2-metylopropan
jodek izobutyłu (I rz.)



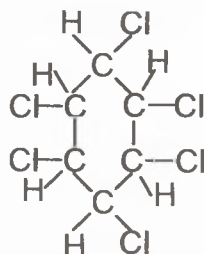
2-chloro-2-metylopropan
chlorek t-butyłu (III rz.)



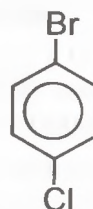
1,2-dibromoetan
dibromek etylenu



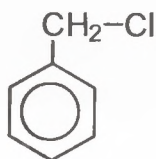
2-bromo-1-buten



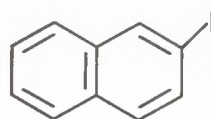
1,2,3,4,5,6-heksachloro-
cykloheksan



1-bromo-4-chlorobenzen
p-bromochlorobenzen



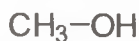
chlorofenylometan
chlorek benzylu



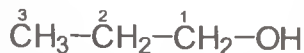
2-jodonaftalen

1.4.2.2. *Alkohole, fenole i ich pochodne*

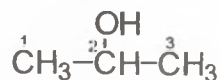
W nomenklaturze podstawnikowej alkoholi grupę OH jako główną wskazuje się dodając do nazwy związku macierzystego przyrostek „ol”. W nazewnictwie grupowo-funkcyjnym nazwy alkoholi składają się z dwóch słów: nazwy grupy organicznej (w formie przymiotnikowej) wywodzącej się ze związku macierzystego oraz słowa alkohol umieszczonego przed tą nazwą.



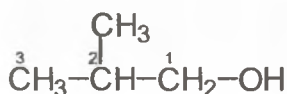
metanol
alkohol metylowy



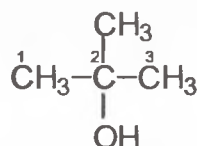
1-propanol
alkohol n-propylowy (I rz.)



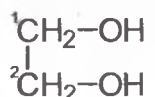
2-propanol
alkohol izopropylowy (II rz.)



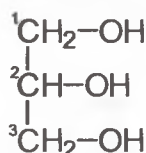
2-metylo-1-propanol
alkohol izobutylový (I rz.)



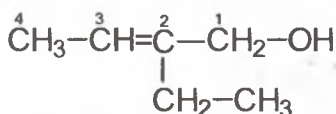
2-metylo-2-propanol
alkohol t-butylový (III rz.)



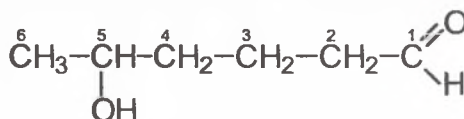
1,2-etanodiol
glikol



1,2,3-propanotriol
gliceryna=glicerol

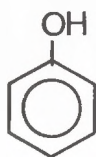


2-etylo-2-buten-1-ol

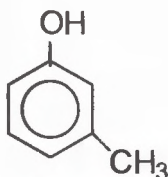


5-hydroksyheksanal
(zgodnie z kolejnością podaną
na str. 32 grupę aldehydową
COH należy uznać za główną)

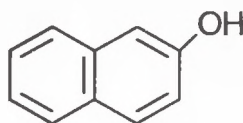
Nomenklatura IUPAC utrzymuje m.in. następujące nazwy zwyczajowe aromatycznych związków hydroksylowych:



fenol
hydroksybenzen

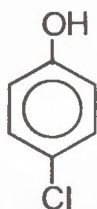


krezol (izomer meta)
3-metylo-1-hydroksybenzen

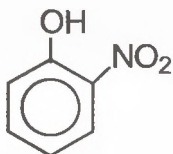


naftol (izomer 2-),
2-hydroksynaftalen

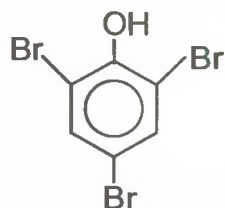
Stąd pochodne hydroksyzwiązków aromatycznych zawierające obok grupy OH inne podstawniki mogą być traktowane w ten sposób, że rdzeniem nazwy jest zwyczajowa nazwa podstawowego układu pierścieniowego (tzn. fenolu czy naftolu):



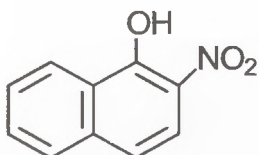
p-chlorofenol
4-chloro-1-hydroksy-
benzen



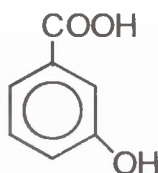
o-nitrofenol
2-nitro-1-hydroksy-
benzen



2,4,6-tribromofenol
2,4,6-tribromo-1-hy-
droksybenzen



2-nitro-1-naftol
2-nitro-1-hydroksynaftalen



kwas m-hydroksybenzoesowy
kwas 3-hydroksy-1-benzenokarboksylowy
(pierwszeństwo grupy COOH przed OH)

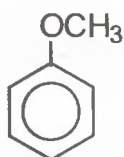
1.4.2.3. Etery

Są to związki o wzorze ogólnym R^1-O-R^2 . Przy wyprowadzeniu nazw podstawnikowych eterów konieczną jest znajomość nazwy grupy $R-O-$ zwanej alkoksylową:

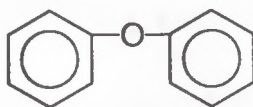
CH_3-O-	grupa metoksy-
CH_3-CH_2-O-	etoksy-
$CH_3-CH_2-CH_2-O-$	propoksy-
C_6H_5-O-	fenoksy-

Nazwy podstawnikowe eterów tworzy się przez dodanie nazwy prostszej grupy R^1-O w postaci przedrostka do nazwy węglowodoru odpowiadającego drugiej grupie R^2 . Nazwy grupowo-funkcyjne tworzy się wymieniając nazwy grup R^1 i R^2 w formie przymiotnikowej, poprzedzone słowem „eter”.

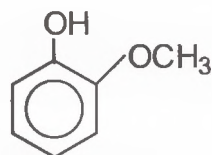
$CH_3-O-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-O-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH_2}-Cl$
metoksyetan	etoksyetan	1-chloro-2-etoksyetan
eter etylowo-metylowy	eter dietylowy	



metoksybenzen
eter fenylowo-metylowy



fenoksybenzen
eter difenylowy

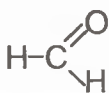


o-metoksyfenol
2-metoksy-1-hydroksybenzen

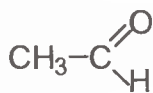
1.4.2.4. Aldehydy i ketony

Nazwy aldehydów alifatycznych tworzy się przez dodanie przyrostka „al” do nazwy węglowodoru o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Przy numeracji łańcucha węgiel grupy COH oznaczany jest zawsze cyfrą 1. Oprócz nazw nomenklaturowych powszechnie stosowane są nazwy zwyczajowe aldehydów pochodzące od nazw zwyczajowych kwasów karboksylowych, do których utleniają się aldehydy.

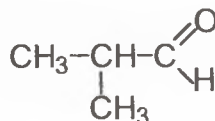
Nazwy aldehydów aromatycznych tworzy się od nazw odpowiednich węglowodorów aromatycznych traktując grupę COH jako podstawnik, przy czym nosi ona nazwę grupy formylowej. Aldehydy aromatyczne posiadają także powszechnie używane nazwy zwyczajowe.



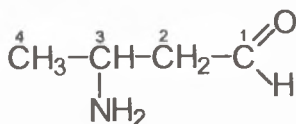
metanal
aldehyd mrówkowy
formaldehyd



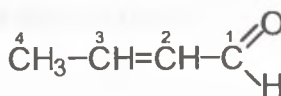
etanal
aldehyd octowy
acetaldehyd



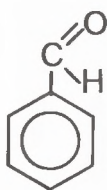
2-metylopropanal
aldehyd izomasłowy



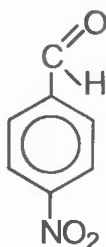
3-aminobutanal



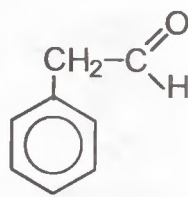
2-buten-1-al



aldehyd benzoesowy
benzaldehyd
formylobenzen

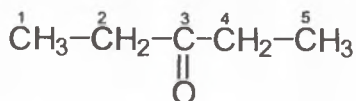


aldehyd p-nitro-
benzoesowy

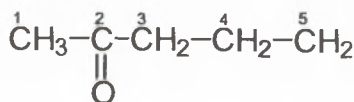


fenyloetanal
aldehyd fenylooctowy

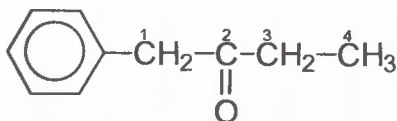
Nazewnictwo ketonów może być podstawnikowe lub grupowo-funkcyjne. Nazwy podstawnikowe tworzymy przez dodanie końcówki „on” do nazwy węglowodoru o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce zaznaczając cyfrowo (jeśli to konieczne) położenie atomu tlenu w łańcuchu. Nazwy grupowo-funkcyjne ketonów tworzymy z nazw grup wiązanych przez grupę $=C=O$ z dodatkiem słowa „keton”.



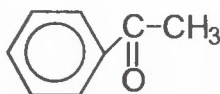
3-pentanon
keton dietylowy



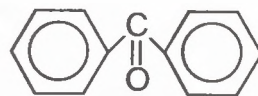
2-pentanon
keton metyloowo-propylowy



1-fenylo-2-butanon
keton benzyloowo-etylowy

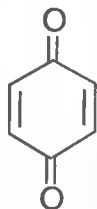


acetofenon
keton fenyloowo-metylowy

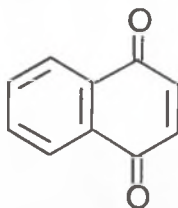


benzofenon
keton difenyloowy

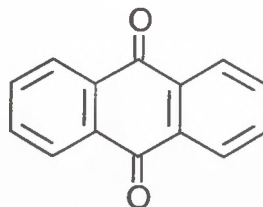
Specjalną klasę ketonów stanowią chinony, w których atom węgla grupy $=C=O$ jest ogniwnem pierścienia.



p-benzochinon



1,4-naftochinon



9,10-antrachinon

1.4.2.5. Kwasy karboksylowe

Dla kwasów karboksylowych najczęściej stosuje się nazwy zwyczajowe. Nazwy nomenklaturowe tworzy się przez dodanie końcówki „owy” do nazwy macierzystego węglowodoru poprzedzając tak utworzoną nazwę słowem „kwas”. Alternatywne nazwy można utworzyć wg nomenklatury podstawnikowej traktując kwasy jako karboksylowe pochodne alkanów (z wyjątkiem kwasu mrówkowego traktowanego jako karboksylowa pochodna cząsteczki wodoru).

HCOOH – kwas mrówkowy, metanowy, wodorokarboksylowy

CH₃COOH – kwas octowy, etanowy, metanokarboksylowy

CH₃CH₂COOH – kwas propionowy, propanowy, etanokarboksylowy

CH₃(CH₂)₂COOH – kwas masłowy, butanowy, propanokarboksylowy

CH₃(CH₂)₃COOH – kwas walerianowy, pentanowy, butanokarboksylowy



kwas szczawiowy

kwas etanodiowy



kwas malonowy

kwas propanodiowy

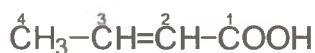
kwas metanodikar-
boksylowy



kwas akrylowy

kwas propenowy

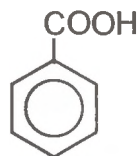
kwas etenokarboksy-
lowy



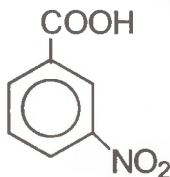
kwas krotonowy

kwas 2-butenowy

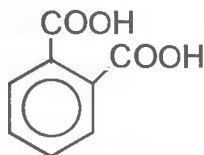
kwas 2-propeno-1-karboksylowy



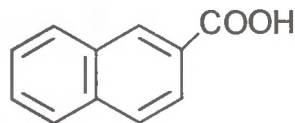
kwas benzoesowy
kwas benzenokarboksylowy



kwas m-nitrobenzoesowy
kwas 3-nitro-1-benze-
nokarboksylowy



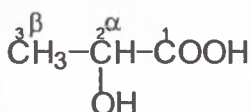
kwas ftalowy
kwas 1,2-benzeno-
dikarboksylowy



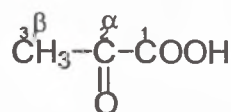
kwas 2-naftoesowy
kwas 2-naftaleno-
karboksylowy

Z biologicznego punktu widzenia ważne są pochodne kwasów karboksylowych zawierające takie grupy funkcyjne jak: $-\text{OH}$, $=\text{O}$, $-\text{NH}_2$, a więc hydroksykwasy, oksokwasy (ketonokwasy) i aminokwasy.

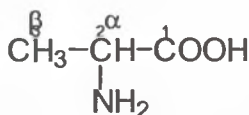
Ich nomenklatura jest zgodna z poprzednio podanymi regułami – grupa karboksylowa w stosunku do wyżej podanych jest zawsze grupą główną. Należy zwrócić uwagę, że u wymienionych pochodnych alifatycznych kwasów karboksylowych stosowany jest także (głównie w podręcznikach z biochemii) inny rodzaj nomenklatury, polegający na oznaczeniu literami greckiego alfabetu atomów węgla w łańcuchu węglowym, przy czym węglem α jest atom węgla związany z grupą COOH . Przy takim systemie zwykle podawana jest nazwa zwyczajowa kwasu karboksylowego.



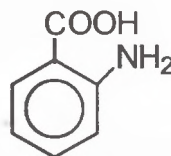
kwas mlekowy
kwas 2-hydroksypropanowy
kwas α -hydroksypropionowy



kwas pirogronowy
kwas 2-oksopropanowy
kwas α -ketopropionowy



alanina
kwas 2-aminopropanowy
kwas α -aminopropionowy



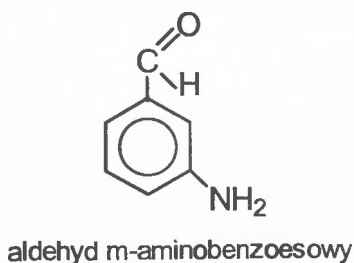
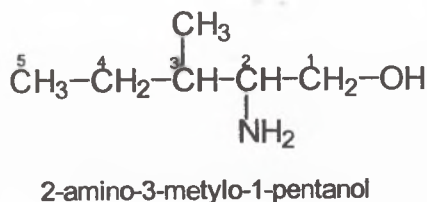
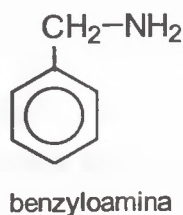
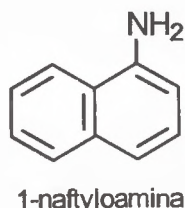
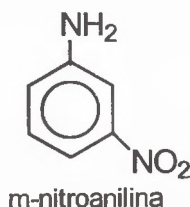
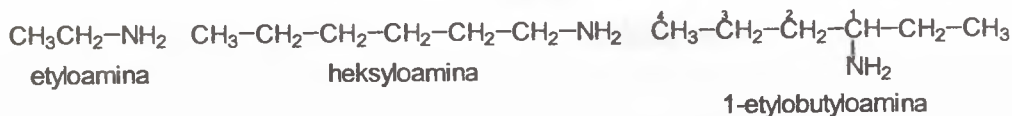
kwas antranilowy
kwas o-aminobenzoesowy
kwas 2-amino-1-benzeno-
karboksylowy

1.4.2.6. *Aminy*

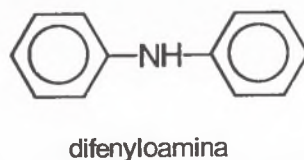
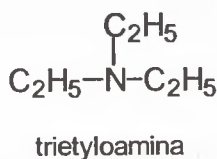
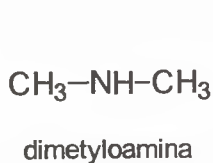
Terminem ogólnym amina określa się związki RNH_2 , RNHR^1 i $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{RNR}^1 \end{array}$

i nazywa się je odpowiednio aminami pierwszo- drugo- i trzeciorzędowymi (uwaga! określenie rzędowości amin różni się od definicji rzędowości innych pochodnych węglowodorów, ponieważ rzędowość amin zależy od liczby grup alkilowych lub arylowych, które wiąże atom azotu).

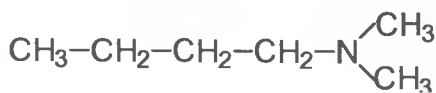
Nazwy pierwszorzędowych amin RNH_2 tworzy się dodając przyrostek „amina” do nazwy grupy R. Jeżeli grupa NH_2 nie jest grupą główną, wskazuje się ją przy pomocy przedrostka „amino”.



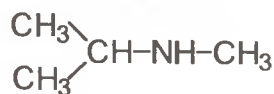
Nazwy symetrycznych amin drugo- i trzeciorzędowych tworzy się dodając do nazwy grupy R odpowiednio przedrostek „di” lub „tri” oraz przyrostek „amina”



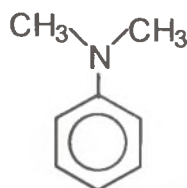
Niesymetryczne drugo- i trzeciorzędowe aminy nazywa się jako N-podstawione pochodne amin pierwszorzędowych. Jako podstawę nazwy macierzystej aminy pierwszorzędowej wybiera się najbardziej złożoną spośród grup R.



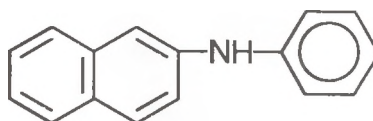
N,N-dimetylobutyloamina



N-metyloizopropyloamina

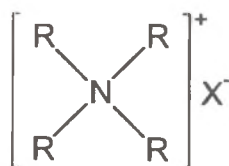


N,N-dimetyloanilina



N-fenyl-2-naftyloamina

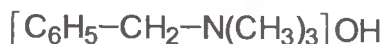
Sole i wodorotlenki zawierające czterowiązalny atom azotu:



w których R reprezentuje takie same lub różne grupy, nazywamy dodając do nazwy podstawników związanych z atomem azotu przyrostek „amoniowy” i umieszczając nazwę anionu na początku jako oddzielne słowo.

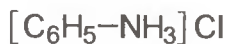


jodek tetrametyloamoniowy



wodorotlenek benzylotrimetyloamoniowy

W przypadkach, gdy związek pochodzi od zasady, której nazwa nie kończy się na „amina”, czwartorzędowy charakter związku określa się dodając końcówkę „iowy” do nazwy zasady.

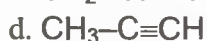


chlerek aniliniowy

(nazwę tę zaleca się zamiast: chlorowodorek aniliny)

1.5. ZAGADNIENIA

1. Określ hybrydyzację wszystkich atomów węgla w następujących związkach:



2. Zastanów się, czy i jak zmienia się hybrydyzacja atomu węgla, na którym zachodzi reakcja:

a. substytucji,

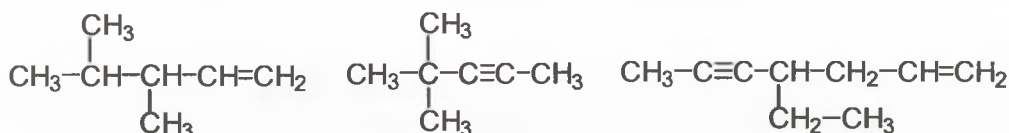
b. addycji,

c. β -eliminacji.

3. Napisz wzór półstrukturalny następującego węglowodoru i określ rzędowość wszystkich występujących w jego cząsteczce atomów węgla:

4-etylo-4,5-dimetylooktan

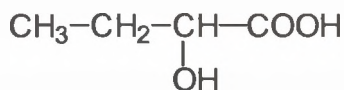
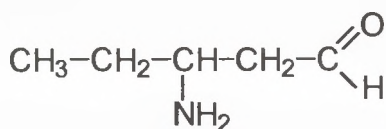
4. Podaj prawidłowe nazwy (IUPAC) następujących związków:

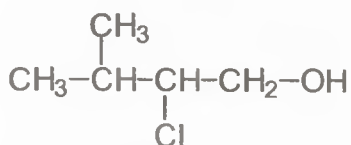
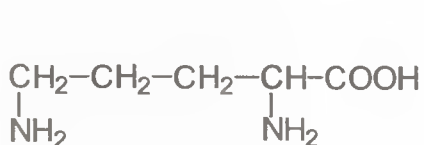


5. Napisz wzory dla poniżej podanych nazw i określ rzędowość każdego alkoholu:

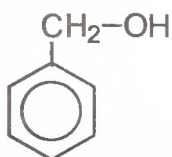
3-metylo-1-butanol, 4-metylo-3-heksanol, 3-metylo-3-pentanol.

6. Jaką regułą będziesz się kierować nazywając następujące związki? (podaj nazwy)

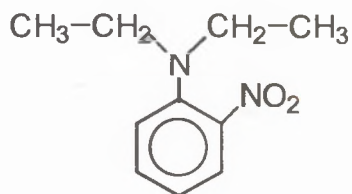
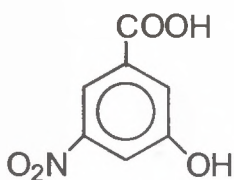
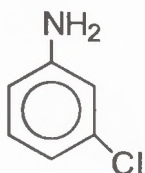
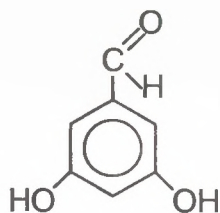
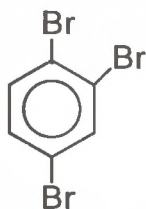
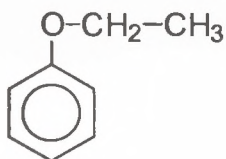




7. Odróżnij w nazwie poniższe związki i podaj nazwy węglowodorowych grup charakterystycznych występujących w ich cząsteczkach:



8. Podaj nazwy niżej podanych połączeń aromatycznych:



9. Napisz wzory następujących połączeń:

N,N-dimetylopropyloamina, keton etylowo-fenyłowy, 2,4,6-trinitrofenol, kwas p-metoksybenzoesowy, 1-amino-2-naftol, 9,10-dihydrofenantren.

Rozdział II

SZKŁO, APARATURA I TECHNIKA LABORATORYJNA

2.1. PODSTAWOWE SZKŁO LABORATORYJNE

W laboratorium chemicznym spotykamy się z różnorodnym szkłem laboratoryjnym. Prawidłowy dobór szkła do wykonywanego ćwiczenia jest konieczny dla uzyskania pozytywnych wyników oraz zapewnia bezpieczeństwo pracy. Używanie szkła uszkodzonego, z widocznymi skazami grozi zniszczeniem otrzymywanego preparatu, a w przypadku roztworów gorących i żrących – poparzeniem.

Szkło laboratoryjne produkowane jest obecnie w kształtach i pojemnościach znormalizowanych. Wszystkie naczynia laboratoryjne, w których przeprowadza się reakcje chemiczne (z wyjątkiem probówek) mają na zewnątrz wytrawioną pojemność własną.

Szkło używane w laboratorium można podzielić na miarowe i niemiarowe. Szkło miarowe używane jest wyłącznie do odmierzania określonych objętości cieczy i jest ono kalibrowane dla danej temperatury.

W analizie i preparatyce organicznej posługujemy się najczęściej szkłem niemiarowym.

Probówki (Rys. 1) są produkowane z kołnierzykiem u góry lub bez i mają pojemność około 20 cm^3 . Służą do przeprowadzania reakcji z małymi ilościami substancji na zimno lub na gorąco pod warunkiem, że ogrzewanie roztworów nie trwa zbyt długo (parowanie rozpuszczalnika). Probówki ogrzewa się bezpośrednio płomieniem palnika.

Zlewki niskie (Rys. 2) i wysokie (Rys. 3) mogą mieć następujące pojemności: 25, 50, 100, 150, 250, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2000 i 3000 cm^3 . Służą do przeprowadzania reakcji na zimno lub na gorąco. Podczas ogrzewania w zlewkach należy reakcję prowadzić w temperaturze

niższej niż temperatura wrzenia rozpuszczalnika i nakryć zlewkę szkiełkiem zegarkowym. Zlewki ogrzewa się zawsze poprzez siatkę ceramiczną.

Najbardziej zróżnicowane pod względem kształtu są kolby (Rys. 4–12). Szyje kolb mogą być krótkie lub długie, szerokie lub wąskie, wewnątrz gładkie lub ze znormalizowanym szlifem. Ze względu na kształt naczynia kolby możemy podzielić na stożkowe (Erlenmeyera) lub kuliste płaskodenne i okrągłodenne. Produkowane są najczęściej w następujących pojemnościach: 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 i 3000 cm³. Kolby stożkowe (Rys. 4) i płaskodenne (Rys. 5 i 6) służą do przeprowadzania reakcji na zimno lub w niewysokich temperaturach, natomiast kolby okrągłodenne (Rys. 7) znajdują zastosowanie przede wszystkim do wykonywania reakcji w wysokiej temperaturze. Kolby dwu- i trójszyjne (Rys. 8 i 9) stosowane są wówczas, gdy do przeprowadzenia reakcji wymagane jest zamontowanie kilku elementów, np. chłodnicy, mieszałki i wkraplacza. Kolby destylacyjne (Rys. 10) mają w szyi rurkę boczną, która może się znajdować na różnej wysokości. Służą do destylacji zwykłej i frakcyjnej, podczas gdy kolby Claisena (Rys. 11) stosuje się do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Inne przeznaczenie mają kolby ssawkowe zwane też kolbami z tubusem (Rys. 12). Są one wykonane z grubego, nieodpornego na działanie wyższej temperatury szkła i stosowane są wyłącznie do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

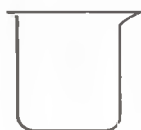
W przypadku montowania bardziej złożonych zestawów ze szkła szlifowego zachodzi często potrzeba używania dodatkowych elementów szklanych łączących poszczególne części zestawu. Elementy te nazywamy reduktorami (Rys. 13). Pozwalają one na łączenie ze sobą otworów szlifowych o różnych średnicach. Nieco inną rolę spełniają łączniki. Np. przy pomocy łącznika do destylacji (Rys. 14) czy nasadki Claisena (Rys. 15) można zastąpić kolbę destylacyjną czy kolbę Claisena zwykłą kulistą kolbą ze szlifem. Stosowanie różnego rodzaju łączników pozwala na łatwiejsze montowanie złożonych zestawów i czyni dogodniejszym mycie szkła laboratoryjnego.

Chłodnice (Rys. 16–19) różnią się między sobą kształtem rury chłodzącej i długością. Chłodnice powietrzne (Rys. 16) i wodne zwane też chłodnicami Liebiga (Rys. 17) mogą służyć w zależności od potrzeb jako zwrotne lub destylacyjne. Chłodnice powietrzne stosuje się tylko w przypadkach skraplania cieczy wrzących znacznie powyżej 100°C. Natomiast chłodnic kulkowych (Rys. 18) i spiralnych (Rys. 19) używa się wyłącznie

jako zwrotnych, przy czym te ostatnie znajdują zastosowanie w przypadku długotrwałego ogrzewania cieczy bardzo łatwo lotnych.



Rys. 1
Probówka



Rys. 2
Zlewka niska



Rys. 3
Zlewka wysoka



Rys. 4
Kolba stożkowa
(erlenmajerka)



Rys. 5
Kolba płaskodenna
z długą szyją



Rys. 6
Kolba płaskodenna
z szeroką szyją



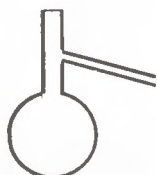
Rys. 7
Kolba okrągłodenna z
krótką szyją



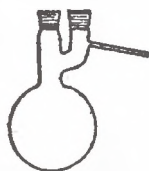
Rys. 8
Kolba dwuszyjna



Rys. 9
Kolba trójszyjna



Rys. 10
Kolba destylacyjna



Rys. 11
Kolba Claisena



Rys. 12
Kolba z tubusem



Rys. 13
Reduktory



Rys. 14
Łącznik do destylacji



Rys. 15
Nasadka Claisena



Rys. 16
Chłodnica
powietrzna



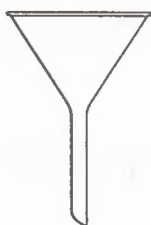
Rys. 17
Chłodnica Liebiga
(wodna)



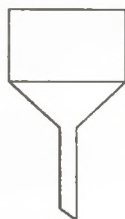
Rys. 18
Chłodnica kulkowa



Rys. 19
Chłodnica spiralna



Rys. 20
Lejek szklany



Rys. 21
Lejek Büchnera (nucza)



Rys. 22
Wkrapłacz cylindryczny z nóżką szlif



Rys. 23
Wkrapłacz gruszkowy



Rys. 24
Kolbka i nasadka tryskawki



Rys. 25
Termometr z nóżką bez szlif



Rys. 26
Termometr z nóżką szlif



Rys. 27
Menzurka



Rys. 28
Pipeta



Rys. 29
Moździerz z tłuczkiem



Rys. 30
Parownica

Lejki szklane (Rys. 20) służą do sączenia roztworów na zimno i na gorąco, podczas gdy porcelanowe lejki Büchnera (nucze) (Rys. 21) stosuje się do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem w zestawie z kolbą ssawkową. Lejki są produkowane w różnych wielkościach, o średnicy od kilku do kilkudziesięciu centymetrów.

Wkraplacze i rozdzielacze mogą mieć kształt cylindryczny (Rys. 22) lub gruszkowy (Rys. 23). Produkowane są w pojemnościach od 50 do 2000 cm³, przy czym mniejsze mogą mieć nóżkę zakończoną szlifem, natomiast większe posiadają z reguły nóżki bezszlifowe. Górna szyjka wkraplaczy może być zaopatrzona w korek szlifowy z kanałem odpowietrzającym. Zastosowanie omawianych naczyń jest dwojakie: służą do wkrapiania cieczy do środowiska reakcji lub umożliwiają rozdzielenie od siebie dwóch cieczy niemieszających się za sobą.

Tryskawki (Rys. 24) składają się z kolby płaskodennej i nasadki (szlif). Służą do splukiwania osadów silnym strumieniem rozpuszczalnika ze ścian naczyń. W praktyce laboratoryjnej tryskawki mogą również spełniać rolę płuczek.

Termometry stosuje się do pomiaru temperatury. Zależnie od warunków reakcji dobiera się termometr o odpowiednim zakresie temperatury, a w zależności od rodzaju stosowanego szkła termometr o dłuższej lub krótszej nóżce gładkiej (Rys. 25) lub szlifowej (Rys. 26).

W laboratorium chemii organicznej najczęściej spotykamy się ze szkłem miarowym w postaci menzurek i pipet.

Menzurki (Rys. 27) zwane też cylindrami miarowymi są mało dokładnymi naczyniami cylindrycznymi służącymi do odmierzania potrzebnej objętości cieczy. Na ścianach menzurki umieszczona jest podziałka, na której odczytuje się żadaną objętość biorąc za podstawę odczytu menisk dolny dla cieczy bezbarwnych, a górny dla barwnych. Najczęściej spotykanymi pojemnościami menzurek są: 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500 i 1000 cm³.

Znaczenie dokładniejszymi naczyniami miarowymi są pipety (Rys. 28). Mogą być one kalibrowane tylko na jedną pojemność, np. 25 cm³ lub też mieć podziałkę. W przypadku odmierzania cieczy pipetą z podziałką lub menzurką należy tak dobrać pojemność naczynia, aby błąd odczytu był możliwie jak najmniejszy. Np. jeżeli mamy odmierzyć objętość cieczy równą 7,5 cm³ używamy do tego celu naczynia miarowego o pojemności 10 cm³.

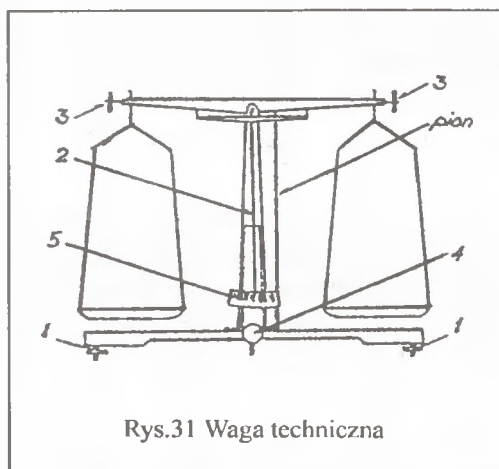
Na zakończenie omawiania szkła laboratoryjnego należy wspomnieć o najczęściej używanych w preparatyce organicznej naczyniach wyrabianych z porcelany, tj. moździerzach i parownicach. Moździerz i tłuczek (Rys. 29) służą do rozdrabniania i proszkowania substancji stałych. Do prac specjalnych używane są moździerze wykonane z innych materiałów, np. z agatu. Moździerz jest naczyniem grubościennym, którego powierzchnia wewnętrzna jest gęsto rowkowana, co ułatwia ucieranie. Natomiast pa-

rownice (Rys. 30) są glazurowanymi naczyniami cienkościennymi o średnicy od kilku do kilkudziesięciu centymetrów, służącymi do zagęszczania roztworów na łaźni wodnej.

2.2. PODSTAWOWE CZYNNOŚCI LABORATORYJNE

Najczęściej występującymi podstawowymi czynnościami w czasie wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych są: ważenie, ogrzewanie, chłodzenie, mieszanie, sączenie i suszenie.

2.2.1. Ważenie



Rys.31 Waga techniczna

Odważanie substancji chemicznych do celów preparatywnych wykonuje się najczęściej na wagach technicznych (Rys. 31). Przed rozpoczęciem ważenia należy wagę wypoziomować przy pomocy pokręteł 1, a następnie wytarować, tzn. doprowadzić do takiego stanu, aby po odaretowaniu pokrętłem 4 wskazówka 2 pokrywała się ze środkową kreską skali 5. W tym celu przemieszcza się ciężarki tarujące 3 przez pokręcanie.

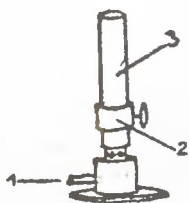
Na tak przygotowanej wadze przystępuje się do ważenia. Najpierw należy odważyć naczynie, w którym umieszcza się substancję (ciężar naczynia można też zrównoważyć przy pomocy kulek ołowianych). Ciało ważone zawsze kładzie się na lewej szalce, natomiast odważniki na prawej. Wszystkie czynności jak nakładanie odważników, dodawanie czy odejmowanie substancji ważonej, dokonuje się przy zamkniętym aretażu. Odważniki nakłada się przy pomocy pęsety. Substancje będące ciałami stałymi można ważyć na krążku bibuły. Odpada wtedy czynność ważenia naczynia, ale należy pamiętać o położeniu identycznego krążka bibuły na szalce z odważnikami.

Ciecze można, a nawet należy odmierzać zamiast odważać, używając do tego celu cylindrów miarowych. Wcześniej należy pamiętać o przeliczeniu masy na objętość zgodnie z zależnością $d = \frac{m}{V}$, gdzie: d – gęstość cieczy, m – masa danej cieczy, V – jej objętość.

Przykład: Mamy odważyć 13,8 g aniliny. Gęstość aniliny wynosi 1,022 g·cm⁻³. Z przekształconego wzoru otrzymujemy $V = \frac{m}{d}$; po podstawieniu naszych danych wyliczymy: $V = \frac{13,8}{1,022} = 13,5 \text{ cm}^3$. Do odmierzenia tej objętości użyjemy cylindra miarowego o pojemności 25 cm³.

2.2.2. Ogrzewanie

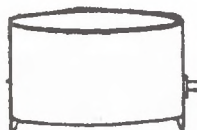
W technice laboratoryjnej zachodzi bardzo często potrzeba ogrzewania naczyń z reagentami. Jako źródła energii cieplnej używa się: palników gazowych (Rys. 32), łaźni wodnych (Rys. 33), łaźni olejowych (Rys. 34) oraz specjalnych płaszczy grzejnych (Rys. 35).



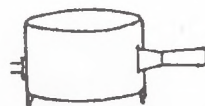
Rys. 32
Palnik gazowy



Rys. 33
Łaźnia wodna



Rys. 34
Łaźnia olejowa



Rys. 35
Płaszcz grzejny

Palnik gazowy wymaga umiejętnego obchodzenia się z nim, aby nie stanowił zagrożenia bezpieczeństwa. Gaz do palnika jest doprowadzany węzłem gumowym przez wlot 1 (wąż nie może być popękany, nadtopiony, ani zetlały). W dolnej części kominka 3 znajduje się pokrętło 2, przy pomocy którego reguluje się dopływ powietrza w czasie spalania gazu. Palnik zapala się przy całkowicie zamkniętym dopływie powietrza. Po zapaleniu zapalaki przykładą się ją z boku około 5 mm nad wylotem kominka, a następnie otwiera dopływ gazu. Temperaturę płomienia zwiększa się poprzez dopusz-

czanie powietrza, natomiast wysokość płomienia reguluje się najczęściej przez odpowiednie ustawienie kurka doprowadzającego gaz sieci.

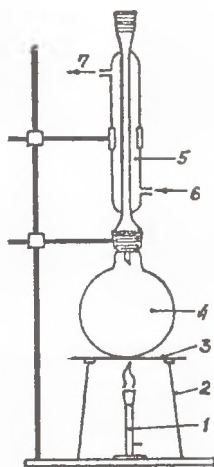
Małe ilości substancji ogrzewa się w probówce bezpośrednio płomieniem palnika. W czasie ogrzewania w probówce roztworów należy nią energicznie wstrząsać, aby nie doprowadzić do przegrzania cieczy (wylot probówki nie może być skierowany na siebie ani na osoby sąsiadujące). Przy dłuższym ogrzewaniu probówkę trzyma się w drewnianej łapce (Rys. 36).



Rys. 36.
Łapka drewniana

Większe ilości substancji ogrzewa się w zlewkach lub kolbach pamiętając, że nigdy naczyń takich nie umieszcza się bezpośrednio nad płomieniem palnika, tylko ogrzewanie prowadzi się poprzez siatkę ceramiczną.

Substancje łatwopalne ogrzewa się wyłącznie na łaźni elektrycznej wodnej, olejowej lub płaszczem grzejnym. Płaszczce grzejne są kształtem dopasowane do kolb o pojemności 250, 500, 1000 i 2000 cm³. Jeżeli do ogrzewania stosuje się łaźnię olejową lub płaszcz grzejny, to należy zapewnić wtedy regulację temperatury, co czyni się włączając urządzenie grzejne poprzez autotransformator.



Rys. 37

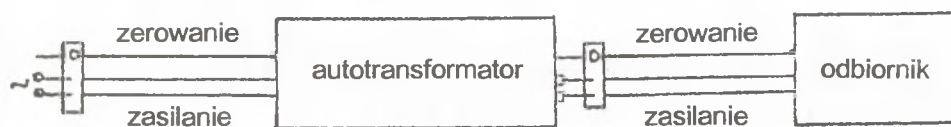
Zestaw do ogrzewania substancji niepalnych. 1 – palnik, 2 – trójnóg metalowy, 3 – siatka ceramiczna, 4 – kolba okrągłodenna, 5 – chłodnica

Ogrzewanie prowadzi się zawsze w kolbach okrągłodennych (na łaźniach wodnych można w stożkowych), zaopatrzonych w chłodnice zwrotne. Zadaniem chłodnicy zwrotnej jest skraplanie i zawracanie par wydobywających się ze środowiska reakcji. Ogrzewanie przeprowadza się w następujący sposób: W kolbie umieszcza się reagujące substancje i kilka kamyczków wrzennych (aby nie nastąpiło przegrzanie cieczy, co może spowodować wyrzucenie jej poza zestaw), a następnie na kolbę zakłada się chłodnicę zwrotną (Rys. 37). W przypadku, gdy chłodnicą zwrotną jest chłodnica wodna należy pamiętać o podłączeniu wody. Wodę doprowadza się węzem gumowym do dolnego wlotu 6, a odprowadza do zlewu również węzem gumowym przez wylot górny 7. Ogrzewanie płomieniem palnika można rozpocząć dopiero po założeniu chłodzenia.

W przypadku stosowania łaźni wodnej lub olejowej ogrzewanie rozpoczyna się wcześniej, gdyż urządzenia te potrzebują więcej czasu do nagrzania się. Przed włączeniem łaźni wodnej należy sprawdzić, czy znajduje się w niej odpowiednia ilość wody, ponieważ jej brak może spowodować przepalenie się urządzenia.

UWAGA! Wszystkie urządzenia elektryczne wymagają zerowania (wtyczka oprócz dwóch bolców posiada otwór na bolec zerujący). Urządzenia te należy włączać tylko do gniazdek zerujących (gniazdo wtykowe z bolcem).

W przypadku łączenia poprzez autotransformator może zaistnieć konieczność zerowania dodatkowym przewodem. Autotransformator jest zawsze włączony pomiędzy gniazdko sieciowe a urządzenie odbiorcze (płaszcz grzejny, mieszadło, łaźnia itp.) (Rys. 38).



Rys. 38. Podłączenie odbiornika do sieci poprzez autotransformator

2.2.3. Chłodzenie

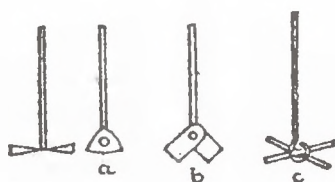
Niektóre reakcje należy prowadzić w niskiej temperaturze ze względu na nietrwałość otrzymywanych produktów lub gwałtowny przebieg związany z wydzielaniem dużych ilości ciepła. Jeżeli produkty reakcji nie reagują z wodą i otrzymuje się je w postaci wodnego roztworu lub osadu, a reakcja przebiega w temperaturze nie niższej niż -1°C , to można chłodzić dodając lód wprost do środowiska reakcji. W innych przypadkach stosuje się łaźnie chłodzące w ten sposób, że kolbę z reagentami zanurza się w odpowiedniej mieszaninie chłodzącej, umieszczonej w parownicy, zlewce lub garnku.

Przykłady kilku mieszanin oziębiających:

Lód zmieszany z NaCl w stosunku wagowym 3:1 oziębia do temperatury -5°C do -18°C . Natomiast lód zmieszany z $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w stosunku wagowym 4:5 daje temperaturę około -45°C . Mieszanina NH_4Cl z NaNO_3 i wodą w stosunku 1:1:1 obniża temperaturę z 18°C do -15°C . Temperaturę -77°C można uzyskać mieszając stały tlenek węgla(IV) z acetonem lub chloroformem.

2.2.4. Mieszanie

Na przebieg reakcji chemicznych istotny wpływ ma mieszanie. Mieszanie zawartości naczyń laboratoryjnych można dokonać poprzez wstrząsanie lub mieszanie mechaniczne. Wstrząsanie stosuje się wówczas, gdy reakcja przebiega w stałej temperaturze, poniżej temperatury wrzenia reagentów, produktów i rozpuszczalników, a wszystkie reagenty bierze się do reakcji w całości. Wstrząsanie można prowadzić ręcznie lub korzystając z urządzeń zwanych wytrząsarkami. Natomiast gdy zachodzi konieczność mieszania w czasie reakcji prowadzonej w podwyższonej temperaturze wtedy stosuje się mieszadła.



Rys. 39. Końcówki mieszadeł



Rys. 40. Uszczelnienie olejowe lub rtęciowe

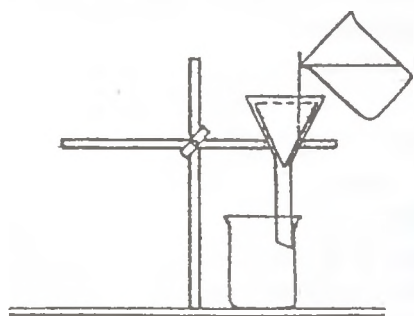
Mieszadła mogą mieć końcówki szklane nieruchome (rys. 39a), szklane ruchome (Rys. 39b) lub szklane posiadające piórka z teflonu (Rys. 39c). Dwa ostatnie rodzaje końcówek służą do intensywnego mieszania zawartości kolb. Końcówki te łączy się z odpowiednim silniczkem. Szybkość obrotu mieszadeł reguluje się pokrętkami i reduktorami obrotów w uchwycie mieszadła lub przy pomocy autotransformatorów. Jeżeli w czasie reakcji wrze rozpuszczalnik lub wydzielają się szkodliwe substancje wtedy należy mieszadło zaopatrzyć w uszczelnienie rtęciowe lub olejowe (Rys. 40). Ciecze o małej lepkości lub lekkie osady można mieszać mieszadłami magnetycznymi (odpada wtedy konieczność stosowania uszczelnienia).

2.2.5. Sączenie

W praktyce laboratoryjnej zachodzi bardzo często konieczność oddzielenia substancji stałych od cieczy. W tym celu stosuje się sączenie. W preparatyce wyróżnia się sączenie na zimno i sączenie na gorąco, pod zwykłym lub zmniejszonym ciśnieniem. Sączenie pod zwykłym ciśnieniem wykonuje się przy pomocy lejków szklanych i sączków z bibuły filtracyjnej lub lejków szklanych ze spiekany dnem (do sączenia substancji żrących).

Sączenie na zimno przeprowadza się w następujący sposób:

Krażek bibuły dobiera się tak, aby jego promień był o około 5 mm krótszy niż wewnętrzna długość stożkowej ściany lejka. Dobrany krażek składa się na pół, a potem jeszcze raz na pół. Następnie wkłada się do lejka tak, aby



Rys. 41. Zestaw do sączenia

z jednej strony były trzy warstwy bibuły, a z drugiej jedna. Sączone zwilża się rozpuszczalnikiem i przyklepuje do ścianek lejka tak, by nigdzie nie było banieczek powietrza. Tak przygotowany lejek z sączkiem umieszcza się w statywie do sączenia (Rys. 41). Pod lejkiem ustawia się zlewkę pamiętając, by nóżka lejka dotykała ściany zlewki (wtedy nie rozpryskuje się wypływająca ciecz).

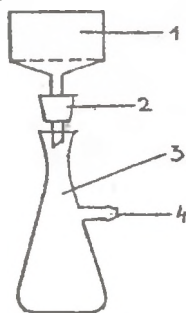
Sączenie wykonuje się lejąc ciecz po przeciku tak, by jej strumień padał na bok sączka, a nie na jego dno. W przypadku sączenia na gorąco różnica polega na tym, że stosuje się sączone karbowany, którego się nie zwilża.



Rys. 42
Płaszcz grzejny
do lejka

Sączone należy dobrać odpowiednią wielkość lejka zależnie od tego, czy zależy nam na osadzie czy na przesączu. Przy sączeniu substancji bardzo szybko krystalizujących lejek umieszcza się w specjalnym płaszczu grzejnym (Rys. 42). Jest to lejek miedziany o podwójnych ściankach, między którymi znajduje się woda ogrzewana płomieniem palnika lub elektrycznie.

Do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem używa się lejków Büchnera lub spiekowych. Do tych ostatnich nie trzeba stosować krajków bibuły, ale



Rys. 43
Zestaw do sączenia pod
zmniejszonym ciśnieniem

ich mycie jest uciążliwe. Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (Rys. 43) montuje się w następujący sposób: Do porcelanowej nuczki 1 wkłada się krażek bibuły dopasowany do średnicy jej dna. Nóżkę lejka Büchnera, na której znajduje się korek uszczelniający 2, wkłada się do górnego otworu kolbki z tubusem 3 i dociska. Krażek bibuły zwilża się takim rozpuszczalnikiem, który jest w mieszaninie sączonej. Boczna rurkę 4 kolbki z tubusem łączy się przy pomocy węża próżniowego z pompką wodną i do pompki puszcza się mocny strumień wody. Sączone dociska się do dna nuczki tak, aby był całkowicie

przyssany. Słysząc wtedy równy szum, natomiast gdy słysząc lekki gwizd znaczy to, że powietrze przechodzi między sączkiem a nuczą. Do tak przygotowanego zestawu leje się po pręciku szklanym sączoną mieszaninę. W celu dobrego odciągnięcia resztek rozpuszczalnika od osadu można osad dociskać górną powierzchnią szklanego korka. Gdy z nóżki lejka nie wypływają już krople cieczy, sączenie uważa się za zakończone. Dalsze sączenie doprowadza do przesuszania osadu. Po zakończeniu sączenia najpierw odłącza się wąż od kolbki z tubusem, a następnie zamyka dopływ wody (w przeciwnym wypadku następuje wciągnięcie wody z pompki do przesączu). Osad z sączka można wybrać szpatelką lub wyrzucić na bibułę lekko stukając lejkiem o stół. Jeżeli sączy się na gorąco pod zmniejszonym ciśnieniem, to uprzednio trzeba w suszarce nagrzać kolbkę z tubusem i nuczę, a sączka nie należy zwilżać. Wielkość lejka do sączenia dobiera się zawsze tak, aby osad w stanie nieugniecionym zajmował 1/3 do 1/2 jego pojemności.

2.2.6. Suszenie

Jedną z ostatnich czynności laboratoryjnych jest suszenie otrzymanych związków chemicznych. Jeżeli uzyskany związek jest cieczą, to suszy się go (a raczej odwadnia) przez wsypanie do niego odpowiedniej ilości substancji chłonących wodę a niereagujących z danym związkiem, wytrząsa, pozostawia na pewien czas, a następnie sączy. W przypadku suszenia substancji stałych (odpędzenie rozpuszczalnika, z którego krystalizowano dany związek chemiczny) stosuje się suszarki. Jeżeli substancja rozkłada się w wyższej temperaturze to suszy się ją w suszarkach próżniowych. Suszarka jest wyposażona w termometr oraz w termoregulator mający za zadanie utrzymywać żadaną temperaturę. Temperatura suszenia preparatu powinna być wyższa od temperatury wrzenia rozpuszczalnika i o kilkanaście stopni niższa (czasami więcej, jeżeli suszy się substancje zanieczyszczone) od temperatury topnienia suszonej substancji. Preparaty wkłada się do suszarki na niedużych kawałkach bibuły. Na bibule należy ołówkiem napisać nazwę preparatu, nazwisko studenta, grupę ćwiczeniową oraz datę dokonanej syntezy.

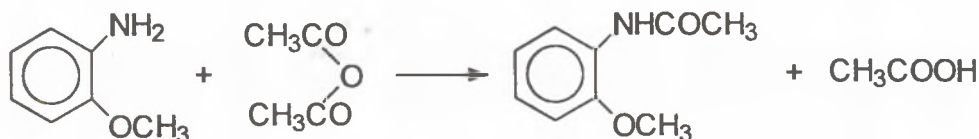
2.2.7. Obliczanie wydajności reakcji

Wysuszony preparat waży się i oblicza procentową wydajność procesu syntezy wraz z oczyszczaniem. Wydajność procesu liczy się w stosunku do jednego z substratów. W reakcjach organicznych obliczenia przeprowadza się zawsze w stosunku do substratu organicznego, najczęściej tego, który jest związkiem o najbardziej skomplikowanej budowie lub tego, który jest użyty w niedomiarze.

Przykład I:

Do reakcji wzięto 3,2 g o-metoksyaniliny i 3,3 g bezwodnika octowego. W wyniku reakcji i po krystalizacji otrzymano 3,4 g produktu, którym jest o-metoksycetanilid.

Wydajność reakcji łącznie z krystalizacją należy liczyć względem o-metoksyaniliny (jest w niedomiarze i jest związkiem bardziej skomplikowanym).



Z równania reakcji wynika, że z jednego mola o-metoksyaniliny otrzymuje się jeden mol o-metoksycetanilidu. W związku z powyższym należy obliczyć mol substratu i mol produktu; wynoszą one odpowiednio 123 g i 165 g.

Układamy proporcję: ze 123 g substratu otrzymuje się 165 g produktu. Do reakcji wzięliśmy 3,2 g o-metoksyaniliny, z której powinniśmy otrzymać x produktu.

$$x = \frac{3,2 \text{ g} \cdot 165 \text{ g}}{123 \text{ g}} = 4,3 \text{ g}$$

Wyliczona ilość o-metoksycetanilidu powstałaby pod warunkiem, że reakcja przebiegałaby w 100% (bez tworzenia produktów ubocznych) oraz że nie byłoby strat w wyniku krystalizacji (co jest praktycznie niemożliwe). W wyniku reakcji i krystalizacji otrzymaliśmy 3,4 g produktu. Układamy proporcję:

4,3 g stanowi 100%
to 3,4 g stanowi x

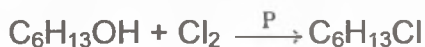
$$x = \frac{3,4 \text{ g} \cdot 100\%}{4,3 \text{ g}} = 79,1\%$$

Wydajność reakcji wynosi wraz z procesem krystalizacji 79,1%.

Przykład II:

Działając na 6 cm³ 1-heksanolu nadmiarem chloru w obecności fosforu otrzymano po oczyszczeniu i krystalizacji 3,2 g produktu, którym jest 1-chlorohexan. Obliczyć wydajność reakcji wraz z procesem oczyszczania.

Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Z jednego mola 1-heksanolu (102 g) otrzymuje się jeden mol (120,5 g) 1-chlorohexanu. Ponieważ ilość odczynnika do reakcji została odmierzona, należy obliczyć jego masę. W tym wypadku korzystamy z zależności:

$$d = \frac{m}{V}, \text{ po przekształceniu otrzymamy } m = d \cdot V.$$

Gęstość 1-heksanolu wynosi 0,8205 g·cm⁻³, po podstawieniu do przekształconego wzoru otrzymamy $m = 0,8205 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 6 \text{ cm}^3 = 4,9 \text{ g}$.

Ze 102 g substratu powinniśmy uzyskać 120,5 g produktu

to z 4,9 g substratu powinniśmy uzyskać x produktu

$$x = \frac{120,5 \text{ g} \cdot 4,9 \text{ g}}{102 \text{ g}} = 5,8 \text{ g}$$

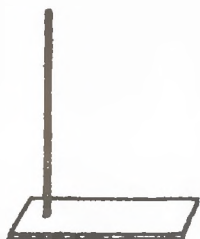
5,8 g stanowi 100%
to 3,2 g " x

$$x = \frac{3,2 \text{ g} \cdot 100\%}{5,8 \text{ g}} = 55,2\%$$

Wydajność reakcji wraz z oczyszczaniem wynosi 55,2%.

2.3. OGÓLNE ZASADY MONTAŻU ZESTAWÓW LABORATORYJNYCH

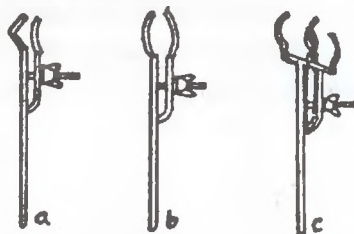
Do montowania zestawów laboratoryjnych używa się szkła laboratoryjnego oraz specjalnego sprzętu metalowego, do którego zalicza się: statywy metalowe (Rys. 44), łączniki (Rys. 45) i łapy (Rys. 46).



Rys. 44
Statyw metalowy



Rys. 45
Łącznik



Rys. 46. Łapy metalowe:
a – trójkątna, b – okrągła, c – podwójna

Łapy służą do mocowania kolb i innego szkła laboratoryjnego na statywach przy pomocy łączników. Przystępując do montażu aparatury należy zaznaczyć się dokładnie z jej opisem lub rysunkiem. W przypadku, gdy ich nie ma, trzeba przestudiować przepis i naszkicować potrzebną do wykonania danego ćwiczenia aparaturę.

Każdy zestaw aparatury musi spełniać kilka zasadniczych warunków. Wielkość naczyń powinna być odpowiednio dobrana do ilości użytych reagentów tak, aby wypełniały one $1/3 - 1/2$ ich pojemności. Jeżeli w czasie reakcji wywiązują się duże ilości gazów, to ilość wprowadzonych reagentów powinna być znacznie mniejsza. W przypadku, gdy podczas reakcji wydzielają się pary (wrzenie rozpuszczalnika lub temperatura bliska wrzenia) należy użyć jako naczynia reakcyjnego kolby i zaopatrzyć ją w chłodnicę zwrotną, natomiast gdy wydzielają się szkodliwe lub cuchnące gazy trzeba do zestawu podłączyć odpowiednie pochłaniacze. Jeżeli zachodzi konieczność ogrzewania należy wybrać odpowiedni jego rodzaj pamiętając, że: **SUBSTANCJE ŁATWOPALNYCH NIE WOLNO OGRZEWAC NA PALNIKU ANI URZĄDZENIAMI Z ODKRYTYMI SPIRALAMI GRZEJNYMI.** Reakcje z substancjami cuchnącymi i szkodliwymi prowadzi się zawsze pod digestorium.

Montowanie zestawu do wykonania danej syntezy czy operacji (destylacja, krystalizacja, sublimacja itp.) zaczyna się od ustawienia źródła chłodzenia lub ogrzewania, za którym umieszcza się statyw z łapami i łącznikami.

Nad źródłem ogrzewania w statywie mocuje się naczynie, w którym będzie prowadzona reakcja, przy czym najczęściej jest to kolba okrągłodenna o jednej, dwu lub trzech szyjach albo kolba destylacyjna. Kolbę umieszcza się w łapie tak, aby opierała się na niej znajdującym się na końcu szyjki kołnierzem. Przy mocowaniu w łapach wszystkich elementów szklanych nie należy zbyt mocno dokręcać śrub mocujących, gdyż powoduje to pękanie szkła i uszkodzenie naczyń szklanych. Następnie do kolby montuje się odpowiednią chłodnicę (w zależności od typu operacji, którą mamy dokonać). W kolbach wieloszyjnych chłodnicę umieszcza się na ogół w środkowej, szerszej szyi, chyba że istnieje równocześnie konieczność zamontowania mieszadła. Wówczas chłodnicę dołącza się przez reduktor do wąskiej, bocznej szyi. Następnie do zestawu montuje się w razie potrzeby inne elementy jak termometr, wkraplacz itp. W przypadku stosowania mieszadła jego końcówki należy tak dobrać, aby w czasie reakcji nie uległy zniszczeniu oraz gwarantowały intensywne mieszanie.

Gdy w czasie reakcji wydzielają się pary skraplane chłodnicą zwrotną lub wydzielające się gazy odprowadzane są do pochłaniaczy, to mieszadło montuje się przez uszczelnienie rtęciowe lub olejowe. Uszczelnienie rtęciowe stosuje się tylko wtedy, gdy przewiduje się powstawanie większej prężności gazów w kolbie. Po dokładnym zamocowaniu mieszadła i jego uszczelnienia, uszczelniacz napełnia się olejem lub rtęcią.

Jeżeli do środowiska reakcji doprowadza się gaz, to często jest on przepuszczany przez rurki wypełnione substancjami chłoniczymi wilgoć i inne zanieczyszczenia oraz przez płuczki. Płuczka ma między innymi pokazywać szybkość przepływu gazu (banieczki). Zamiast płuczki można zainstalować tryskawkę doprowadzając gaz przez jej cieńszy koniec (wylot z tryskawki).

Poszczególne elementy szklane danego zestawu mogą być ze sobą łączone za pomocą korków z masy korkowej, tworzywa sztucznego lub gumy, a także przez węże gumowe lub plastikowe. Obecnie najczęściej używane jest tzw. szkło szlifowe o znormalizowanych szlifach, gwarantujące szczelność zmontowanego zestawu i ograniczające do minimum stosowanie innych niż szkło elementów łączących.

Zestaw, którego elementy są ze sobą połączone sztywnie (nie przy pomocy węży gumowych lub plastikowych) powinien być montowany na jednym statywie (wyjątek – zestawy do destylacji). Elementy szklane winny być przez łapy podtrzymywane, opierać się o nie, w żadnym wypadku nie mogą być na siłę dopasowywane i dociągane. W przypadku pracy z substan-

cjami żrącymi i agresywnymi gazami zestaw musi być bezwzględnie montowany ze szkła szlifowego, a elementy gumowe zastępuje się elementami z odpowiedniego tworzywa. Po napełnieniu kolby trzeba zwrócić uwagę, aby na szlifie nie znajdowały się żadne substancje chemiczne. Montując zestawy ze szkła szlifowego należy szlify posmarować odpowiednim smarem, co chroni je przed zapiečeniem w czasie reakcji i zapewnia całkowitą szczelność aparatury.

Rozdział III

ROZDZIELANIE MIESZANIN ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

W przyrodzie nigdy nie występują substancje chemiczne w stanie czystym. Również na drodze syntezy nie można otrzymać substancji chemicznie czystych, a uzyskuje się związki mniej lub bardziej zanieczyszczone. Dlatego ważną jest rzeczą dobranie takiej metody oczyszczania, aby straty były jak najmniejsze oraz aby otrzymany produkt był jak najmniej zanieczyszczony. Ponieważ otrzymanie substancji idealnie czystych jest prawie niemożliwe, dlatego też na opakowaniach odczynników podaje się stopień czystości, tzn. procentową zawartość substancji w preparacie.

Do podstawowych metod rozdzielania mieszanin stosowanych w laboratorium chemicznym zaliczamy: krystalizację, destylację frakcyjną, destylację pod zmniejszonym ciśnieniem i destylację z parą wodną oraz ekstrakcję, sublimację i wymrażanie.

3.1. KRYSTALIZACJA

Proces krystalizacji opiera się na wykorzystaniu różnicy rozpuszczalności stałych substancji chemicznych w zależności od użytego rozpuszczalnika oraz na wytrącaniu się kryształów z roztworów przesyconych. Bardzo często wykorzystuje się też zjawisko zmiany rozpuszczalności wraz ze zmianą temperatury. Dla ciał stałych wraz ze wzrostem temperatury rośnie w mniejszym lub większym stopniu rozpuszczalność. Dla przekrystalizowania substancji stałej należy więc sporządzić jej roztwór nasycony w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po oziębieniu roztwór ten stanie się przesyconym i wytrąca się z niego kryształy substancji.

Krystalizację zaczyna się od dobrania odpowiedniego rozpuszczalnika lub ich mieszaniny, jeżeli nie ma tego podanego w przepisie. Następnie montuje się zestaw do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną. Do kolby wsypuje się krystalizowaną substancję, dodaje potrzebną ilość rozpuszczalnika oraz kilka kamyczków wrzennych, zakłada chłodnicę, włącza wodę i rozpoczyna ogrzewanie. Ogrzewa się tak długo, aż całkowicie rozpuści się substancja krystalizowana (nie mylić z trudno rozpuszczalnymi zanieczyszczeniami). W przypadku dobierania ilości rozpuszczalnika dodaje się go porcjami przez górę chłodnicy do całkowitego rozpuszczenia się substancji. Jeżeli krystalizowany związek jest zanieczyszczony substancjami smolistymi lub barwnymi, to jego roztwór ogrzewa się wtedy do wrzenia z węglem aktywowanym od 5 do 15 min. W czasie ogrzewania przygotowuje się zestaw do sączenia. Po zakończonym ogrzewaniu najpierw wyłącza się źródło ogrzewania, potem wodę w chłodnicy, a następnie po podniesieniu chłodnicy kolbę ujmuje się od dołu szmatą i dopiero wtedy odkręca jej mocowanie w łapie. Zawartość kolby bardzo szybko wlewa się do lejka z sączkiem karbowanym. Ciecz z kolby dolewa się bardzo często tak, aby wypełniała ona cały czas lejek. Otrzymany przesącz chłodzi się. Przesącz można chłodzić szybko wstawiając zlewkę do naczynia z wodą lub mieszaniną chłodzącą i mieszając jej zawartość. Otrzymuje się wtedy oczyszczoną substancję w postaci drobnych kryształków. W przypadku wolnego chłodzenia otrzymuje się większe kryształy. Są one bardziej zanieczyszczone wskutek okluzji, tzn. zamykania w siatce krystalicznej zanieczyszczeń. Jeżeli rozpuszczalność substancji nieznacznie zmienia się wraz ze zmianą temperatury, w wyniku krystalizacji otrzymuje się zazwyczaj małą ilość kryształów. Wówczas po oziębieniu uzyskane kryształy odsąca się, a otrzymany przesącz zagęszcza na parownicy. Po odpędzeniu części rozpuszczalnika mieszaninę chłodzi się i sący następną partię wydzielonej substancji.

Kryształy otrzymane w procesie krystalizacji oddziela się od cieczy na lejku Büchnera. W czasie sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem należy bardzo dokładnie odsączyć kryształy od rozpuszczalnika, gdyż w przeciwnym wypadku w czasie suszenia mogą się one rozpuścić.

Ćwiczenie I. KRYSTALIZACJA MOCZNIKA.

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif

Zlewka 150 cm³

Menzurka 25 cm³

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Mocznik zanieczyszczony

Węgiel aktywowany

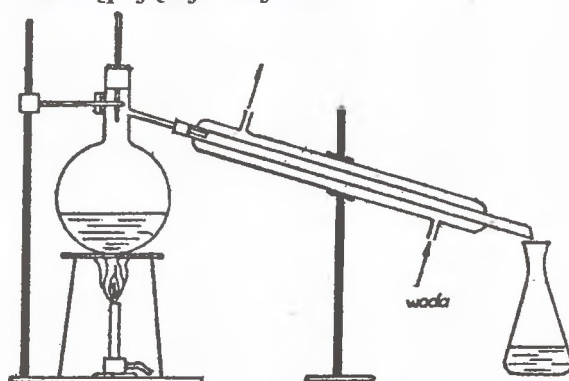
Do kolbki wprowadza się 20 g zanieczyszczonego mocznika, 15 cm³ wody destylowanej, 1 g węgla aktywowanego i 2 – 3 kamyczki wrzenne. Kolbkę umieszcza się nad siatką ceramiczną i zakłada chłodnicę zwrotną. Po włączeniu wody do chłodnicy zapala się palnik i utrzymuje się wrzenie roztworu przez 5 min. Wrzący roztwór sączy się przez sączonego karbowany, a otrzymany przesącz chłodzi. Wykryształizowany z przesączu mocznik odsącza się na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad suszy się w suszarce w temperaturze 110°C. Suchy preparat należy zważyć, oznaczyć temperaturę topnienia i obliczyć wydajność krystalizacji (Lit. t.t. 132,5°C).

3.2. DESTYLACJA FRAKCYJNA

W procesie destylacji wykorzystuje się zjawisko prężności par nad cieczą. Prężność pary nad cieczą jest wielkością stałą w danej temperaturze i wraz z jej wzrostem rośnie, aż do osiągnięcia wartości ciśnienia otoczenia. Wtedy mówimy, że ciecz wrze. W mieszaninie dwu cieczy najpierw będzie wrzeć ciecz niżej wrząca, a następnie ta o wyższej temperaturze wrzenia. Jednak zawsze z parami cieczy niżej wrzącej będą się ulatniały pary cieczy wyżej wrzącej. Procentowy udział par cieczy wyżej wrzącej będzie tym większy, im mniejsza będzie różnica w prężnościach par obu cieczy (im mniej będą się różnić ich temperatury wrzenia).

W najprostszym przypadku, jeżeli oddestylowuje się ciecz z nad substancji trudno lotnej lub rozdziela się ciecze znacznie różniące się od siebie temperaturami wrzenia, destylację wykonuje się w następujący sposób: Kolbkę dobiera się proporcjonalnie do objętości destylowanej cieczy, a następnie chłodnicę w zależności od temperatury wrzenia cieczy pamiętając,

że im temperatura wrzenia bliższa temperatury środka chłodzącego, tym dłuższa musi być chłodnica. Następnie należy dobrać termometr. Po skompletowaniu sprzętu można przystąpić do montażu zestawu (Rys. 47), który należy wykonać w następującej kolejności:



Rys. 47 Zestaw do destylacji

Kolbkę destylacyjną umieszcza się nad źródłem ogrzewania, a następnie podłącza do niej chłodnicę. Kolba powinna być zamocowana pionowo, a chłodnica stanowi przedłużenie jej bocznej rurki. Połączenie chłodnicy z rurką jest uszczelnione przy pomocy korka. Na końcu chłodnicy umieszcza się odbieralnik i dodatkowo fajkową nasadkę, gdy destylat jest łatwo lotny lub nieodporny na działanie wilgoci i tlenu. Zamiast kolby destylacyjnej można użyć zwykłej kolby szlifowej połączonej z chłodnicą szlifową za pomocą nasadki do destylacji. W szyjce kolby osadza się w korku termometr tak, aby zbiorniczek rtęci znajdował się na wysokości rurki bocznej (w zestawie szlifowym używamy termometrów ze szlifem). Do tak zmontowanego zestawu wlewa się destylowaną ciecz przez szyjkę kolby posługując się lejkiem, wrzuca kilka kamyczków wrzennych, następnie osadza termometr i ogrzewa (nie zapomnieć o włączeniu wody do chłodnicy). W czasie destylacji kontroluje się temperaturę wrzenia i w odpowiednim momencie zmienia odbieralniki. Destylację uważa się za zakończoną, gdy zostaną odebrane potrzebne frakcje lub gdy na dnie kolby pozostaje mało cieczy.

Jeżeli zależy nam na bardzo dokładnym rozdzieleniu mieszaniny cieczy lub rozdestylowaniu mieszanin, których składniki mają zbliżone temperatury wrzenia, wówczas do zestawu do destylacji pomiędzy kolbę a chłodnicę wmontowuje się specjalne kolumny zwane deflegmatorami.

Nie wszystkie mieszaniny da się całkowicie rozdzielić na drodze destylacji. Ma to miejsce wówczas, kiedy podczas wrzenia mieszaniny dwu cieczy skład procentowy pary jest taki sam, jak skład procentowy destylatu, skutkiem czego mieszanina taka ma stałą temperaturę wrzenia. W wyniku destylacji takiej mieszaniny nie otrzymuje się poszczególnych jej składników, lecz zawsze mieszaninę tych składników o stałym składzie procentowym, zwaną mieszaniną azeotropową. Do mieszanin takich należą między innymi woda i etanol (odpowiednio 4,4% i 95,6%) czy woda i propanol (17,7% i 82,3%). Rozdzielanie mieszanin azeotropowych polega na dodaniu składnika zaburzającego układ azeotropowy. Np. w przypadku destylacji wodnego roztworu etanolu dodaje się benzenu. Najpierw przedestyluje mieszanina wody z benzenem i etanolem (64°C), następnie benzen z etanolem (68°C), a na końcu czysty etanol (78°C).

Ćwiczenie II. DESTYLACJA ANILINY

Anilina w czasie przechowywania utlenia się i z cieczy prawie bezbarwnej staje się brunatna, a nawet czarna. Taka anilina nie nadaje się do wielu syntez i dlatego należy ją oczyścić.

Sprzęt:

Kolba destylacyjna 100 cm³

Erlenmiejka 100 cm³ z korkiem szlif

Menzurka 50 cm³

Chłodnica powietrzna

Termometr do 250°C

Odczynniki:

Anilina

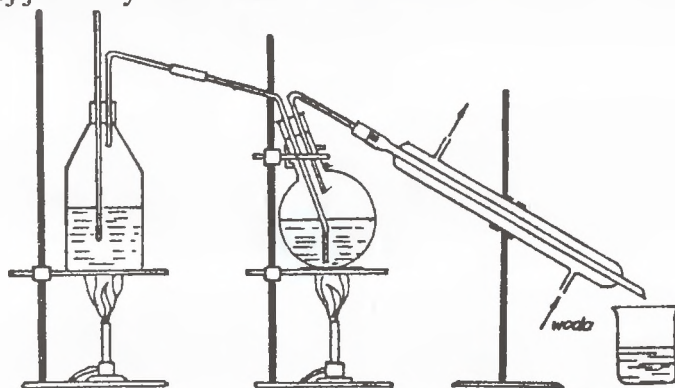
Pył cynkowy

Kolbę destylacyjną umieszcza się nad siatką ceramiczną i łączy z chłodnicą powietrzną. Do kolby wlewa się 50 cm³ aniliny, dodaje 1 g pyłu cynkowego i 2–3 kamyczki wrzenne, po czym w szyjce kolby osadza się termometr. W czasie destylacji zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze 184°C. Anilinę destyluje się do uprzednio zważonej erlenmiejki, którą po zakończeniu destylacji zatyka się korkiem (nie gumowym). Tak otrzymanej aniliny nie należy przechowywać zbyt długo, gdyż ulega powtórnie utlenieniu. W podobny sposób oczyszcza się pozostałe aminy aromatyczne. Obliczyć wydajność procesu destylacji wiedząc, że gęstość aniliny wynosi 1,022 g·cm⁻³.

UWAGA. Termometr może wskazywać inną temperaturę wrzenia cieczy niż podana w literaturze. Przyczyną powyższego mogą być wady fabryczne termometru (różnica we wskazaniach rzędu kilku stopni) lub inne ciśnienie niż przy literaturowym pomiarze temperatury wrzenia. Przy bardzo dokładnych oznaczeniach należy termometr wyskalować oraz uwzględnić poprawki ciśnienia.

3.3 DESTYLACJA Z PARĄ WODNĄ

Destylacja z parą wodną pozwala na wyodrębnienie w temperaturze poniżej 100°C składnika wrzącego w wyższej temperaturze niż woda i lotnego z parą wodną. Destylację z parą wodną stosuje się wtedy, gdy chce się wydzielić substancję lotną z mieszaniny z substancjami smolistymi lub gdy nie można przeprowadzić zwykłej destylacji z powodu nietrwałości związku w temperaturze jego wrzenia. Stosując destylację z parą wodną można odzielić zarówno ciecze jak i ciała stałe pod warunkiem, że nie mieszają się z wodą. Destylację z parą wodną przeprowadza się przy pomocy aparatury zmontowanej jak na rys. 48.



Rys. 48. Zestaw do destylacji z parą wodną

Mieszaninę substancji, z której oddestylowuje się jeden składnik umieszcza się w kolbie o pojemności 1 l. Jeżeli po nałożeniu nasadki do destylacji z parą wodną okaże się, że jej koniec nie jest zanurzony w cieczy, to należy dolać do kolby wody tak, aby był on minimalnie zanurzony. Jeżeli destyluje się substancję stałą, to należy zawiesić ją w małej objętości wody. Destylację zaczyna się od ogrzewania wody w kociołku. Kociołek do wytwarzania pary wodnej jest to metalowe naczynie, u góry którego znajduje się rurka

odprowadzająca parę wodną (połączona węzem gumowym z nasadką do destylacji z parą wodną) oraz otwór, który jest zatkany korkiem z rurką zabezpieczającą sięgającą do dna naczynia i wystającą ok. 50 cm ponad korek. Kociołek powinien znajdować się niedaleko od kolby, aby droga pary wodnej była możliwa jak najkrótsza. Jeżeli stosuje się destylację z przegrzaną parą wodną, to pomiędzy kociołek a kolbę wmontowuje się specjalną spiralę ogrzewaną płomieniem palnika. Podczas destylacji substancji stałej może się zdarzyć, że w chłodnicy krzepnie destylowany związek. Należy wtedy zamknąć dopływ wody do chłodnicy, a jeżeli i to nie pomoże, ogrzewać chłodnicę przesuwając szybko płomieniem palnika po jej zewnętrznych ściankach. W takiej sytuacji zachodzi czasami konieczność doprowadzenia wody w chłodnicy prawie do wrzenia. Całkowite zablokowanie chłodnicy przez destylowany związek może doprowadzić do wyrzucenia wrzącej wody z kociołka przez rurkę zabezpieczającą. W czasie destylacji zdarza się często, że część pary skrapla się w kolbie, z której destyluje się substancję. W takiej sytuacji stosuje się dodatkowe ogrzewanie kolby płomieniem palnika poprzez siatkę ceramiczną. Otrzymany w odbieralniku produkt oddziela się od wody, w przypadku ciała stałego przez odsączenie, a w przypadku cieczy w rozdzielaczu. Jeżeli destylat jest częściowo rozpuszczalny w wodzie, to jego resztki ekstrahuje się. Oddzieloną ciecz osusza się przy pomocy bezwodnego siarczanu miedzi(II) lub innej soli odwadniającej i oddestylowuje rozpuszczalnik.

Ćwiczenie III. OCZYSZCZANIE NAFTALENU POPRZEC DESTYLACJĘ Z PARĄ WODNĄ

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 1000 cm³ szlif

Zlewka 2000 cm³

Menzurka 25 cm³

Chłodnica Liebiga szlif

Nasadka do destylacji z parą wodną szlif

Kociołek do wytwarzania pary wodnej

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

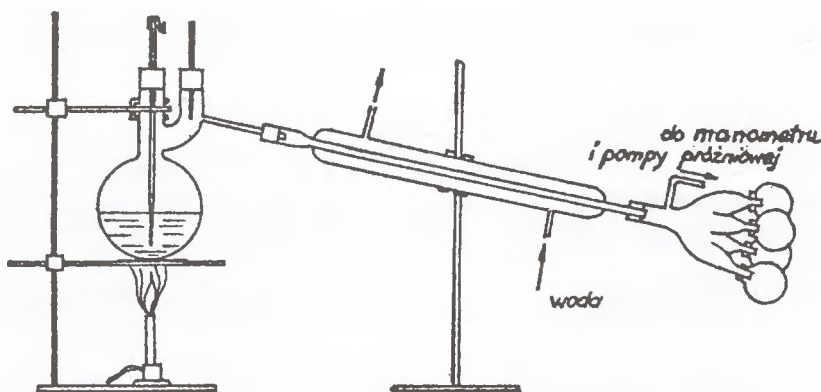
Odczynniki:

Naftalen

Po przygotowaniu zestawu do destylacji z parą wodną wprowadza się do kolby 15 g naftalenu i 20 cm³ wody destylowanej. Kolbę wmontowuje się w przygotowany zestaw. Ogrzewa się wodę w kociołku i włącza wodę w chłodnicy. Destylat zbiera się do zlewki tak długo, aż przedestyluje cały naftalen (pobrana kropla destylatu nie wykazuje zapachu naftalenu). Naftalen od wody odsącza się na lejku Büchnera i suszy w suszarce w temperaturze około 70°C. Po wysuszeniu należy oznaczyć temp. topnienia (Lit. 80,2°C) i obliczyć wydajność oczyszczenia.

3.4. DESTYLACJA POD ZMNIEJSZONYM CIŚNIENIEM

W destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem wykorzystuje się zjawisko obniżania temperatury wrzenia wraz z obniżeniem ciśnienia. Destylacja pod zmniejszonym ciśnieniem pozwala przeprowadzić oczyszczenie substancji, które w wyższych temperaturach ulegają rozkładowi. Montaż zestawu (Rys. 49) rozpoczyna się od dobrania odpowiedniej wielkości kolby, a następnie dopasowania kapilary. Zestaw można montować używając kolby Claisena lub kolby okrągłodennej i nasadki Claisena. Koniec kapilary powinien znajdować się około 0,5 mm nad dnem kolby, co zapewnia dobre mieszanie całej objętości cieczy.



Rys. 49. Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem

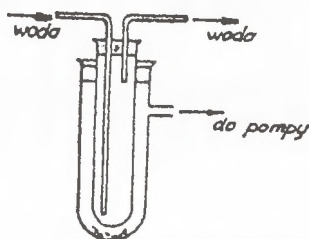
Po zmontowaniu zestawu i napełnieniu go destylowaną cieczą zakręca się dopływ powietrza do kapilary, włącza pompę próżniową i reguluje ścisłaczem wypływ powietrza z kapilary (około 60 baniek w ciągu minuty). Po takim przygotowaniu rozpoczyna się dopiero ogrzewanie kolby. W cza-

się destylacji odpowiednie frakcje zbiera się do różnych kolbek przez obrót wielodrożnej nasadki wokół osi szlifowego mocowania.

Montując zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem należy pamiętać o osłonie lub innym zabezpieczeniu przeciwiwimpozyjnym. Destylację pod zmniejszonym ciśnieniem przeprowadza się zawsze w okularach ochronnych.

3.5. SUBLIMACJA

Sublimacja jest to zjawisko przechodzenia substancji stałych w stan pary z pominięciem fazy ciekłej. Sublimacja zachodzi więc poniżej temperatury topnienia związku chemicznego. Stosunkowo rzadko stosuje się oczyszczanie związków przez sublimację pod zwykłym ciśnieniem (np. jod). Sublimację przeprowadza się najczęściej pod zmniejszonym ciśnieniem w zestawie przedstawionym na Rys. 50.



Rys. 50. Zestaw do sublimacji

Zestaw ten składa się z dwóch probówek, jednej zewnętrznej o większej średnicy, zaopatrzonej w odprowadzenie do pompy próżniowej i drugiej o mniejszej średnicy. Probówka o mniejszej średnicy pełni rolę chłodnicy. W czasie sublimacji na zewnętrznych ściankach jej dna osadza się przesublimowana substancja. Na dnie probówki o większej średnicy umieszcza się substancję sublimowaną. Probówkę o mniejszej średnicy umieszcza się w korku większej tak, aby odległość pomiędzy dnami probówek nie przekraczała 1 cm. Po zakończonej sublimacji rozmontowuje się zestaw bardzo ostrożnie, aby lekko przyczepionych do ścianek probówki kryształków nie stracić do zanieczyszczeń.

Przy sublimacji pod zmniejszonym ciśnieniem należy zachować takie same środki ostrożności, jak przy destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Ilości oczyszczonych tą metodą substancji są na ogół bardzo małe, jednak

w wielu przypadkach jest to jedyny sposób pozbycia się kłopotliwych zanieczyszczeń bez wielkich strat.

3.6. EKSTRAKCJA

W procesie ekstrakcji wykorzystuje się prawo podziału Nernsta, które mówi, że jeżeli do mieszaniny dwu cieczy nie mieszających się ze sobą dodamy trzeci składnik rozpuszczający się w obydwu cieczach, to ilości tego składnika w tych cieczach będą proporcjonalne do jego rozpuszczalności w poszczególnych cieczach.

W praktyce substancje organiczne dużo lepiej rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych niż w wodzie. Dzięki temu można z dużych objętości wodnych roztworów przy pomocy niewielkiej objętości rozpuszczalnika organicznego „wyciągnąć” – wyekstrahować związki chemiczne.

Ekstrakcję przeprowadza się w następujący sposób: Po wybraniu odpowiedniego rozpuszczalnika dobiera się rozdzielacz tak, aby objętość wytrząsanych w nim cieczy wynosiła około 3/4 jego pojemności. Po napełnieniu rozdzielacz zatyka się korkiem uważając, aby kanał odpowietrzający w korku był zamknięty, a następnie intensywnie wytrząsa, aż nastąpi dokładne skłócenie obu cieczy. W czasie wytrząsania należy od czasu do czasu otworzyć kanał odpowietrzający. Po zakończonym wytrząsaniu rozdzielacz mocuje się w statywie i pozostawia do całkowitego rozwarstwienia cieczy. Następnie spuszcza się dolną warstwę do jednego, a górną do drugiego naczynia (pamiętać, która z warstw jest ekstrahowana). W przypadku dużej objętości cieczy należy stosować ekstrakcję na raty kierując się następującą zasadą: do ekstrakcji z roztworu o dużym stężeniu stosuje się rozpuszczalnik, którym poprzednio ekstrahowano roztwór z niewielką ilością substancji ekstrahowanej. W przypadku ekstrakcji z roztworów wodnych należy przeprowadzić suszenie ekstraktów, przez umieszczenie ich w naczyniu ze szczelnym korkiem, dodanie odpowiedniej ilości substancji suszącej, wytrząśnięcie i pozostawienie na kilka godzin. Dla substancji silnie chłonących wodę przedłużając czas wytrząsania można poważnie skrócić czas suszenia. Do suszenia nie wolno używać substancji, które reagują z rozpuszczalnikiem lub ekstrahowanym związkiem. Jako substancji suszących używa się bezwodnych soli nieorganicznych (np. CuSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 itp.), rzadziej suszy się nad sitami molekularnymi. Po zakończeniu suszenia zawartość naczynia sączy się do kolby destylacyjnej, odpędza rozpuszczalnik, a pozo-

stałość w zależności od stanu skupienia oczyszcza się na drodze krystalizacji lub destylacji.

W praktyce zachodzi często potrzeba wyekstrahowania substancji organicznych z mieszaniny związków lub materiału biologicznego, co czyni się w aparatach Soxhleta. Taką ekstrakcję stosuje się wtedy, gdy zachodzi konieczność użycia dużej objętości rozpuszczalnika. Ekstrakcję przeprowadza się w następujący sposób: Pojemnik c wykonany z bibuły filtracyjnej (Rys. 51) napełnia się materiałem ekstrahowanym i umieszcza w nasadce Soxhleta, którą z kolei łączy się z kolbą wypełnioną w połowie rozpuszczalnikiem ekstrahującym. Na nasadkę zakłada się chłodnicę zwrotną. W czasie ogrzewania pary rozpuszczalnika przechodzą rurką a do chłodnicy, skąd po skropleniu spływają do materiału ekstrahowanego. Rozpuszczalnik wraz z materiałem wyekstrahowanym przechodzi rurką b do kolbki.



Rys. 51. Aparat Soxhleta

Ćwiczenie IV: EKSTRAKCJA ACETANILIDU Z WODNEGO ROZTWORU

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 250 cm³ szlif
2 zlewki 150 i 1000 cm³
2 Erlenmajerki 250 cm³ z korkiem szlif
2 Menzurki 25 i 50 cm³
Rozdzielacz 1000 cm³
Chłodnica Liebiga szlif
Termometr do 100°C szlif
Łącznik do destylacji szlif
Łaźnia wodna

Odczynniki:

Wodny roztwór acetanilidu
Chloroform
Bezw. CaCl₂
Węgiel aktywowany

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Do rozdzielacza wlewa się 750 cm³ wodnego roztworu zanieczyszczonego acetanilidu i 50 cm³ chloroformu. Rozdzielacz zatyka się korkiem z kanałem odpowietrzającym (kanał zamknięty) i wytrząsa energicznie przez 10 min., po czym umieszcza w statywie i pozostawia do rozwarstwienia się cieczy. Dolną warstwę chloroformową spuszcza się do erlenmajerki, a do rozdzielacza wlewa 50 cm³ chloroformu i powtarza operację. Warstwę chloroformową łączy się z poprzednią i dodaje do nich 10 g bezwodnego CaCl₂, erlenmajerkę zatyka korkiem szlifowym, jej zawartość wytrząsa przez 10 min., po czym sączy do okrągłodennej kolbki szlifowej. Kolbkę wmontowuje się do zestawu do destylacji i ogrzewając na łaźni wodnej odpędza chloroform (t.w. 61°C). Do pozostałości otrzymanej po oddestylowaniu chloroformu dodaje się 1 g węgla aktywowanego, 20 cm³ wody destylowanej, kamyczki wrzenne i ogrzewa palnikiem pod chłodnicą zwrotną utrzymując wrzenie przez 5 min. Gorący roztwór sączy się przez sączek karbowany. Po ochłodzeniu z przesączu krystalizuje acetanilid, który odsącza się na lejku Büchnera. Otrzymany produkt należy suszyć w temperaturze 105°C i oznaczyć temp. topnienia czystego produktu (Lit. 114°C).

3.7. WYMRAŻANIE

Niekiedy zdarza się, że w wyniku reakcji otrzymuje się mieszaninę dwóch substancji, przy czym jedna jest cieczą, a druga ciałem stałym i obydwie tworzą ze sobą roztwór (np. niektóre izomery orto i para). Takie dwa związki można oddzielić od siebie stosując wymrażanie. Zlewkę z mieszaniną umieszcza się w zamrażalniku lodówki (przykryć szkiełkiem zegarkowym) lub w mieszaninie chłodzącej. Po pewnym czasie wydzielają się kryształy substancji stałej, które szybko odsącza się na lejku Büchnera, natomiast w przesączku pozostaje związek będący cieczą. W celu dokładnego oczyszczenia należy otrzymane produkty poddać krystalizacji i destylacji.

3.8. ODWADNIANIE I OCZYSZCZANIE ROZPUSZCZALNIKÓW ORGANICZNYCH

Bardzo często w preparatyce organicznej i badaniach spektralnych potrzebne są czyste i bezwodne rozpuszczalniki organiczne. Znając rodzaj zanieczyszczenia można je łatwo usunąć wytrąsając rozpuszczalniki z różnymi odczynnikami, np. zawarte w eterze dietylowym nadtlenki usuwa się wytrąsając go z roztworem FeSO_4 . Środki oczyszczające dobiera się tak, aby nie reagowały z oczyszczonym rozpuszczalnikiem. W przypadku, gdy rozpuszczalnik zawiera dużo wody, to stosuje się bardzo często dwie substancje odwadniające. Np. eter dietylowy najpierw osusza się stałym wodorotlenkiem sodu lub potasu, sączy, a następnie suszy wiórkami z metalicznego sodu. Rozpuszczalnik nad substancją suszącą pozostawia się czasami przez kilkanaście godzin. Po odsączeniu od ostatniej porcji substancji suszącej rozpuszczalnik poddaje się destylacji w zestawie zabezpieczonym od dostępu wilgoci. Aby nie dopuścić do ponownego uwodnienia destylat przechowuje się nad substancją suszącą w szczelnie zatkanej butelce.

Alkoholu etylowego nie można odwadniać sodem (najlepszy środek suszący), gdyż substancje te reagują ze sobą. Dlatego etanol odwadnia się ogrzewając go przez kilka godzin z wapnem palonym, a następnie z wiórkami magnezowymi i jodem.

Ćwiczenie V: OCZYSZCZANIE I ODWADNIANIE CHLOROFORMU

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif
2 Zlewki 150 cm³
3 Menzurki 5, 50 i 100 cm³
Rozdzielacz 250 cm³
2 Butelki 100 cm³ z doszlif. korkiem
Butelka ciemna 50 cm³ z doszlif. korkiem
Chłodnica Liebiga szlif
Termometr do 150°C szlif
Łącznik do destylacji szlif
Zestaw do sączenia

Odczynniki:

Chloroform
 H_2SO_4 stęż.
Bezw. CaCl_2

Chloroform handlowy jest stabilizowany przez dodatek etanolu. W celu otrzymania czystego chloroformu należy usunąć etanol, wodę oraz wypłukać inne zanieczyszczenia.

Do rozdzielacza wlewa się 50 cm³ chloroformu i 2,5 cm³ (5% objętości chloroformu) stęż. H₂SO₄. Zawartość rozdzielacza wytrząsa się energicznie przez kilka minut, po czym pozostawia do rozwarstwienia cieczy. Rozwarstwione ciecze rozdziela się, kwasową warstwę wylewa, a chloroformową wytrząsa się jeszcze dwukrotnie w rozdzielaczu z taką samą objętością kwasu siarkowego(VI). Następnie ekstrakt trzykrotnie wytrząsa się z wodą, używając za każdym razem 100 cm³ wody. Chloroform przenosi się do butelki z doszlifowanym korkiem i dodaje 8 g bezwodnego CaCl₂, zawartość wytrząsa przez 20 min., a następnie odsącza od środka suszącego. Operację odwadniania powtarza się jeszcze raz, po czym chloroform poddaje się destylacji, zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 61°C. Czysty chloroform przechowuje się w lodówce w ciemnej butelce (w czasie przechowywania na świetle chloroform przechodzi fotochemicznie w fosgen). Obliczyć wydajność procesu oczyszczania wiedząc, że gęstość chloroformu wynosi 1,49 g·cm⁻³.

Ćwiczenie VI: OCZYSZCZANIE I ODWADNIANIE ACETONU

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif
 Menzurka 50 cm³
 2 Butelki 100 cm³ z doszlif. korkiem
 Chłodnica Liebiga szlif
 Termometr do 100°C
 Łącznik do destylacji szlif
 Łaźnia wodna
 Zestaw do sączenia

Odczynniki:

Aceton zanieczyszczony
 KMnO₄
 Bezw. K₂CO₃ lub MgSO₄

50 cm³ acetonu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej dodając małe ilości KMnO₄ tak długo, aż roztwór będzie utrzymywał słabe fioletowe zabarwienie. Otrzymany roztwór przenosi się do buteleczki, dodaje 6 g środka suszającego i wytrząsa przez 20 min., sączy się, a otrzymany przesącz destyluje na łaźni wodnej (substancja łatwopalna!). Zbiera się frakcję o temp. wrzenia 56,2°C. Obliczyć wydajność procesu oczyszczania wiedząc, że gęstość acetonu wynosi 0,79 g·cm⁻³.

Rozdział IV

IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Dla zidentyfikowania związku organicznego należy zwykle wykonać szereg prób pozwalających zaliczyć go do odpowiedniej klasy związków. Do prób tych należą:

1) oznaczenie charakterystycznych stałych fizycznych substancji (temperatura topnienia, temperatura wrzenia, współczynnik załamania światła, gęstość, skręcalność optyczna),

2) analiza jakościowa mająca na celu określenie składu pierwiastkowego substancji organicznej,

3) analiza ilościowa, określająca procentowy udział pierwiastków występujących w danej substancji organicznej,

4) określenie rozpuszczalności oraz charakteru chemicznego (kwasowego lub zasadowego),

5) zaliczenie substancji organicznej do określonej klasy związków poprzez wykrywanie grup funkcyjnych,

6) synteza jednej lub dwóch pochodnych charakterystycznych dla wykrytych grup funkcyjnych i ich identyfikacja przez oznaczenie temperatury topnienia.

W tym rozdziale skryptu zostaną omówione tylko niektóre z wymienionych oznaczeń. Reakcje zmierzające do określenia najważniejszych klas związków będą opisane jedynie w ogólnym zarysie umożliwiającym zapoznanie się ze stosowaną metodyką postępowania. Bliżej zainteresowanych zagadnieniami analityki w chemii organicznej odsyłamy do podręczników specjalistycznych.

4.1. OZNACZANIE CHARAKTERYSTYCZNYCH STAŁYCH FIZYCZNYCH SUBSTANCJI

4.1.1. Oznaczanie temperatury topnienia

Stopień czystości stałego związku organicznego jest charakteryzowany przez jego temperaturę topnienia. Czyste substancje topią się w granicach $0,5 - 2^\circ$, mieszaniny mają tę granicę rozciągniętą do kilku lub nawet kilkunastu stopni.

Oznaczenie temperatury topnienia przeprowadza się najczęściej w aparatach ogrzewanych elektrycznie lub płomieniem gazowym, w których termometr i kapilara z substancją są umieszczone obok siebie w bloku grzejmym i obserwowane przez lupę. Kapilary sporządza się ze szkła twardego tak, aby ich średnica wewnętrzna wynosiła $1 - 1,5$ mm, a długość $5 - 7$ cm. Po zatopieniu kapilary na jednym końcu ubija się w niej dobrze sproszkowaną substancję tak, by tworzyła na dnie kapilary słupkę o wysokości $2 - 3$ mm. Wykonuje się zazwyczaj dwa oznaczenia. Za pierwszym razem ogrzewanie prowadzi się szybko i odczytuje orientacyjną temperaturę topnienia. Za drugim razem nową kapilarę z substancją ogrzewa się powoli od temperatury o około 20° niższej niż odczytana w próbie orientacyjnej. Za początek temperatury topnienia uważa się temperaturę, w której pojawia się faza ciekła tworząc menisk w kapilarze, za koniec temperaturę, w której zniknie całkowicie faza stała i pojawi się klarowna ciecz. Jeżeli substancja jest prawidłowo oczyszczona, wówczas wykazuje identyczną temperaturę topnienia po dwóch kolejnych krystalizacjach.

Niektóre związki organiczne ulegają podczas ogrzewania rozkładowi, co objawia się wydzielaniem pęcherzyków gazu, zmianą barwy czy zwęgleniem. Temperaturę, w której opisane zmiany występują nazywa się temperaturą rozkładu.

Temperatury topnienia czystych związków organicznych jako ich charakterystyczne stałe fizyczne są stabelaryzowane w kalendarzach i poradnikach chemicznych. Jeżeli więc otrzymuje się znany związek, można szybko zidentyfikować go przez porównanie jego temperatury topnienia z podaną w odpowiednich tabelach dla tego związku.

W celu stwierdzenia identyczności dwóch substancji o tej samej temperaturze topnienia bada się temperaturę topnienia ich mieszaniny. Proszkuje się dokładnie mniej więcej takie same ilości wagowe obu substancji, mieszaniną napełnia kapilarę i przeprowadza oznaczenie. Jeżeli substancje są

identyczne, wówczas temperatura topnienia mieszaniny jest taka sama, jak temperatury topnienia poszczególnych składników. Jeżeli zaś są to różne związki, to ich mieszanina topi się w szerokim zakresie, przy czym topnienie rozpoczyna się poniżej temperatury topnienia substancji badanej.

4.1.2. Oznaczanie temperatury wrzenia

Najprostszym sposobem oznaczania temperatury wrzenia jest metoda odwróconej kapilary. Oznaczenie można prowadzić w bloku grzejmym lub w kolbce z olejem silikonowym.

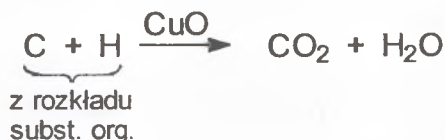
Przygotowuje się kapilarę o średnicy 3 – 4 mm i długości 6 – 8 cm, do której wprowadza się badaną ciecz za pomocą mikropipety. Do kapilary tej wstawia się następnie bardzo cienką kapilarkę zatopioną w wysokości około 1 cm. Dobrze wykonana kapilarka pływa w cieczy, nie dotykając otwartym końcem dna. Tak przygotowaną kapilarę umieszcza się w pobliżu termometru. Przy powolnym ogrzewaniu obserwuje się pęcherzyki powietrza, które przez ciecz wychodzą z cienkiej kapilarki. W momencie, gdy przez ciecz biegnie szybki, równy strumień pęcherzyków przerywa się ogrzewanie i prowadzi obserwację. Temperaturę, w której przestaną wydzielać się pęcherzyki powietrza i ciecz przeniknie do wnętrza cienkiej kapilarki, określa się jako temperaturę wrzenia substancji.

4.2. ANALIZA JAKOŚCIOWA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Oprócz podstawowego pierwiastka tj. węgla, w skład większości związków organicznych wchodzi jeszcze: wodór, azot, siarka, tlen, chlorowce i fosfor. Pozostałe pierwiastki występują rzadko w połączeniach organicznych. Wykrycie wymienionych pierwiastków sprowadza się w zasadzie do rozkładu substancji organicznych na prostsze związki, które identyfikuje się za pomocą typowych reakcji stosowanych w jakościowej analizie nieorganicznej. Wszystkie poniżej opisane próby przeprowadza się pod digestorium.

1. Wykrywanie węgla i wodoru

Szczyptę związku organicznego praży się w suchej probówce z taką samą ilością CuO. Następuje rozkład substancji organicznej i łączenie się powstałych pierwiastków węgla i wodoru z tlenem (z CuO) na CO₂ i H₂O.



Produkty spalania wprowadza się przy pomocy rurki gumowej do probówki z wodą wapienną.



Wytrącanie osadu CaCO_3 świadczy o obecności węgla w badanej próbce. Osiadanie kropelek wody na górnych, chłodnych ścianach probówki, w której prowadzi się prażenie, świadczy o obecności w badanym związku wodoru.

2. Wykrywanie azotu

a. Metoda Willa i Varrentrappa

Metodą tą można wykryć azot w związku organicznym wówczas, jeżeli jest on związany w postaci grup $-\text{NH}_2$ (aminowej) i $>\text{NH}$ (iminowej).

W suchej próbce ogrzewa się równe ilości związku organicznego i wapna sodowanego. Wydzielanie się amoniaku (zapach) świadczy o obecności azotu w próbce.

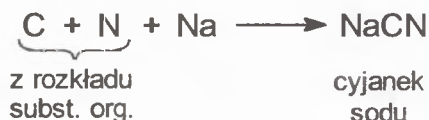


b. Metoda Lassaigne'a

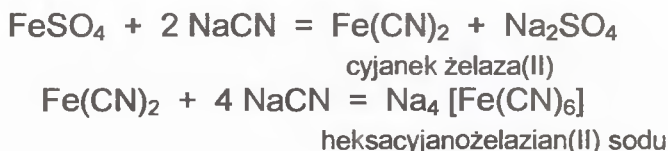
Metoda Lassaigne'a jest metodą ogólną wykrywania azotu bez względu na sposób jego związania w związku organicznym.

W suchej próbce praży się szczyptę substancji organicznej z niewielką ilością metalicznego sodu do temp. czerwonego żaru, obserwując moment przereagowania obu substancji ze sobą (świadczy o tym zapalenie się zawartości probówki, czasem połączone z lekkim wybuchem). Następnie rozżarzoną do czerwoności probówkę wprowadza się do zlewki z ok. 20 cm^3 wody destylowanej (zachować ostrożność ze względu na możliwość gwałtownej reakcji nieprzereagowanej części sodu z wodą). Probówka pęka, a zawarte w stopie i rozpuszczalne w wodzie substancje przechodzą w stan roztworu. Otrzymany płyn przesącza się, a przesącz poddaje się dalszym badaniom.

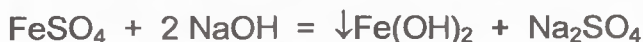
W czasie prażenia substancji organicznej następuje jej rozkład i reakcje produktów rozkładu z sodem:



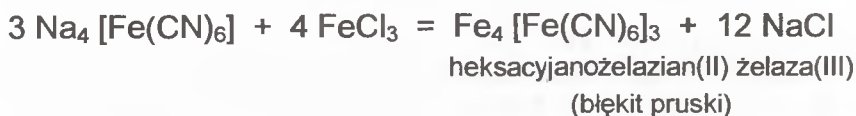
Na przesącz, w którym zawarty jest NaCN działa się roztworem FeSO_4 :



Następnie płyn zakwasza się rozc. HCl, aby rozpuścić tworzący się ubocznie osad wodorotlenku żelaza(II) Fe(OH)_2 (odczyn roztworu jest zasadowy):

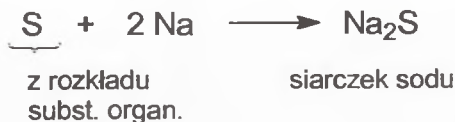


Wreszcie płyn traktuje się kilkoma kroplami roztworu FeCl_3 . W tych warunkach w razie obecności azotu w badanej próbce powstaje ciemnoniebieskie zabarwienie, względnie takż osad błękitu pruskiego wg schematu:

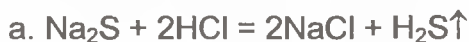


3. Wykrywanie siarki

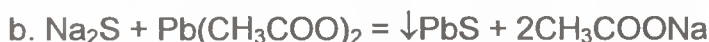
Doświadczenie ma przebieg analogiczny, jak przy wykrywaniu azotu metodą Lassaigne'a. Przy prażeniu próbki substancji organicznej z metalicznym sodem następuje jej rozkład i reakcja produktów rozkładu z sodem:



Rozżarzoną probówkę wprowadza się do zlewki z ok. 20 cm³ wody dest., płyn przesącza się i dzieli do trzech probówek. Obecność Na₂S, a tym samym siarki w badanym związku organicznym, stwierdza się za pomocą trzech reakcji na anion siarczkowy S²⁻ dolewając do każdej z trzech części odpowiednich odczynników.



zapach



czarny osad

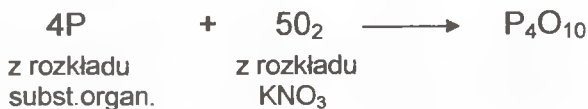


kilka kropli zabarwienie intensywnie fioletowe

Próba z nitroprusydkiem sodu (pentacyjanonitrozylżelazianem(III) sodu) jest najbardziej czuła spośród wymienionych.

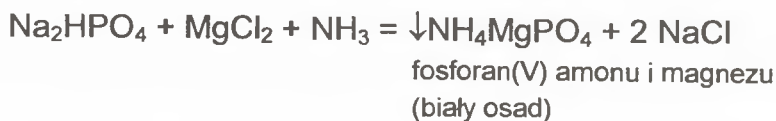
4. Wykrywanie fosforu

Niewielką ilość związku organicznego stapia się w suchej probówce z trzykrotną ilością mieszaniny spalającej składającej się z KNO₃ i Na₂CO₃ w stosunku molowym 2:3, ogrzewając stop do momentu zniknięcia cząstek zwęglonej substancji. Rozżarzoną probówkę wprowadza się do zlewki z 20 cm³ wody dest. (ostrożnie!), stop rozpuszcza się w wodzie (pomieszać) i sączy. W czasie prażenia zachodzą następujące reakcje:

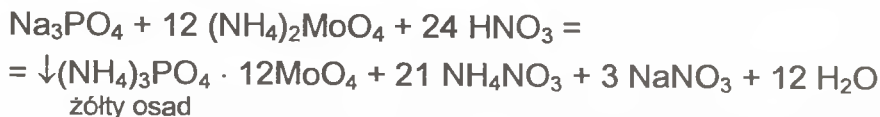


Przesącz, w którym zawarty jest rozpuszczalny w wodzie Na₃PO₄ dzieli się na dwie części i przeprowadza reakcje charakterystyczne na anion PO₄³⁻:

a. do pierwszej części (w probówce) dodaje się nadmiaru wody amoniakalnej, roztworu NH₄Cl i roztworu MgCl₂:



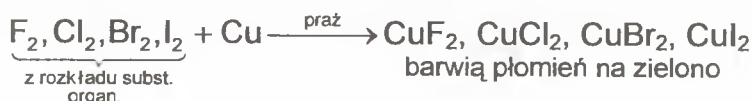
b. drugą część przesącza w zlewce traktuje się nadmiarem stęż. HNO_3 (ostrożnie, silne burzenie płynu!), zadaje się roztworem molibdenianu(VI) amonu i ogrzewa do temp. 50° . Wytrąca się żółty osad fosforanu(VI) molibdeno-amonowego, świadczący o obecności fosforu w związku organicznym:



5. Wykrywanie chlorowców

a. Próba wstępna tzw. próba Beilsteina

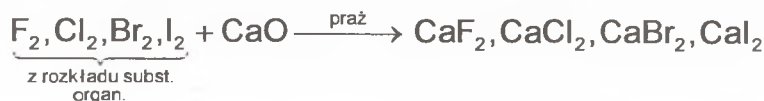
Na uprzednio wyprażonej siatce miedzianej umieszcza się szczyptę lub kroplę badanej substancji i wprowadza do nieświecącego płomienia palnika gazowego. W tych warunkach następuje rozkład związku organicznego z wytwarzaniem się lotnych połączeń chlorowcomiedziowych barwiących płomień palnika gazowego na kolor intensywnie zielony.



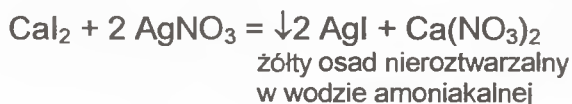
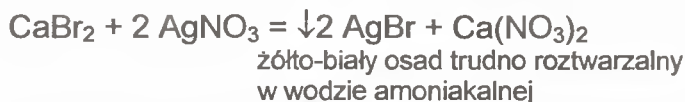
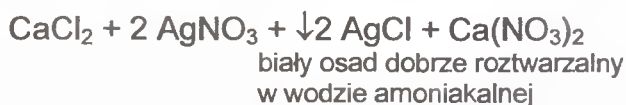
Próba Beilsteina jest orientacyjną ponieważ: a) nie pozwala określić jakości chlorowca (wszystkie dają ten sam efekt barwny) i b) istnieją inne, niechlorowcowe związki organiczne, barwiące również płomień palnika na zielono. Praktyczną wartość ma negatywny wynik próby, jako wykluczający obecność chlorowców w związkach organicznych.

b. Ogólna metoda wykrywania chlorowców

Próbkę substancji organicznej praży się z niewielką ilością CaO . W czasie prażenia następuje rozkład substancji organicznej i powstają odpowiednie połączenia chlorowcowapniowe:



Rozżarzoną probówkę z otrzymanym stopem wprowadza się do zlewki z ok. 20 cm³ wody dest., sączy i przesącz zakwasza rozcieńczonym HNO₃ (sprawdzić odczyn roztworu papierkiem uniwersalnym). Do przesączu dodaje się roztworu AgNO₃. Adekwatnie do obecności poszczególnych chlorowców wytrącają się osady:



Jeżeli w badanym związku organicznym byłby zawarty fluor, nie otrzymuje się z azotanem srebra(I) żadnego osadu, ponieważ powstający w reakcji fluorek srebra(I) jest rozpuszczalny w wodzie.

6. Stwierdzenie obecności tlenu

Nie ma pewnych jakościowych metod wykrywania tlenu w związkach organicznych. Ewentualną obecność tego pierwiastka stwierdza się dopiero na podstawie wyników ilościowej analizy badanej substancji. W przypadku gdy suma liczb procentowych określających zawartość ilościową wszystkich wykrytych jakościowo pierwiastków odbiega od wartości 100% świadczy to, że w badanej substancji zawarty jest tlen w ilości dopełniającej powyższą sumę do 100%.

4.3. GRUPY ROZPUSZCZALNOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Identyfikację jakościową podstawowych grup funkcyjnych poprzedza zazwyczaj oznaczenie grupy rozpuszczalności badanego związku organicznego. Oznaczenie to oparte jest na ogólnej zasadzie, że związki o zbliżonej budowie charakteryzują się podobną rozpuszczalnością.

Rozpuszczalność związku zależy od wielu czynników. Można przyjąć, że w większości przypadków obowiązują następujące reguły:

a) związki o charakterze polarnym rozpuszczają się łatwo w rozpuszczalnikach polarnych, zaś związki niepolarne są w nich trudno rozpuszczalne,

b) im wyższa temperatura topnienia lub wrzenia związku tym niższa jego rozpuszczalność,

c) połączenia o dużym ciężarze cząsteczkowym charakteryzują się niską rozpuszczalnością,

d) na rozpuszczalność związku wywierają wpływ oddziaływania międzycząsteczkowe, a to: wiązania wodorowe wewnątrz- i międzycząsteczkowe oraz siły van der Waalsa.

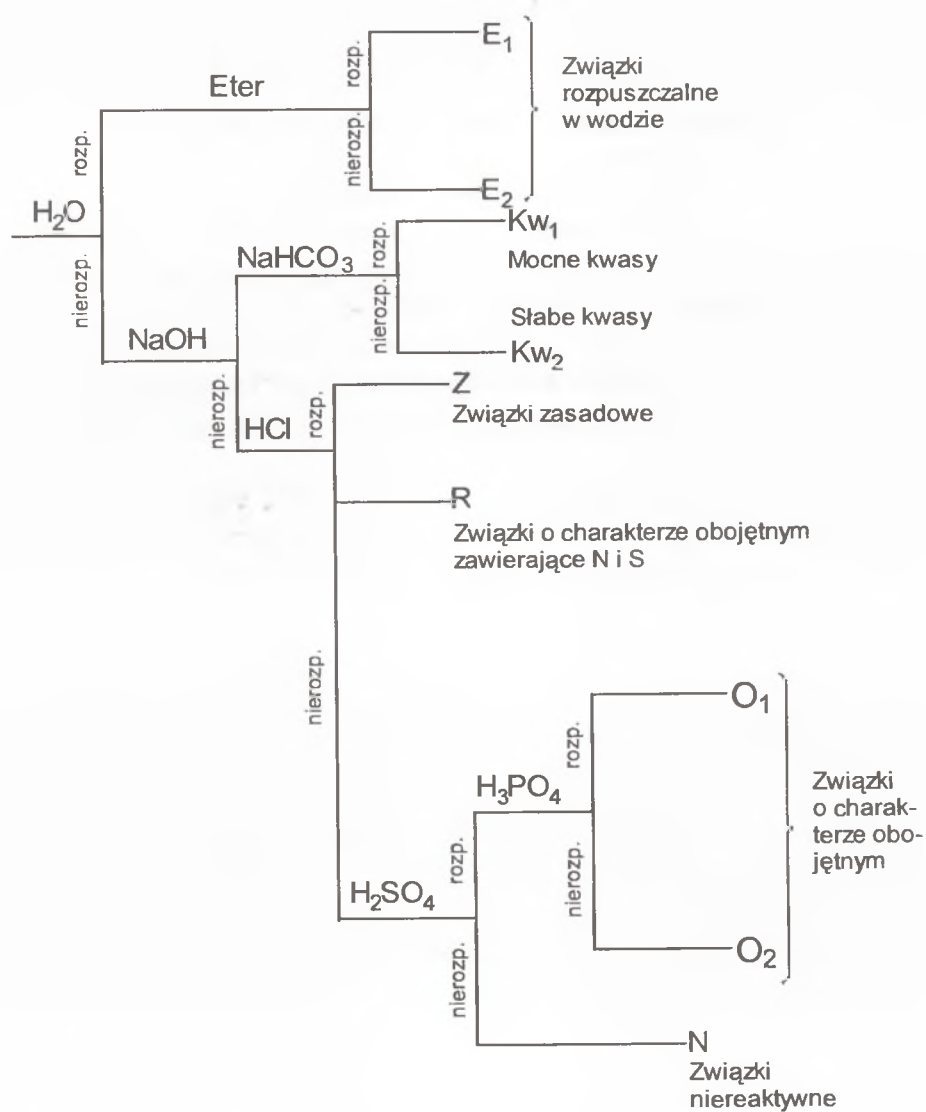
Podczas rozpuszczania danej substancji w określonym rozpuszczalniku mają miejsce oddziaływania pomiędzy cząsteczkami tejże substancji, cząsteczkami rozpuszczalnika oraz między cząsteczkami substancji i rozpuszczalnika. Rozpuszczalność substancji zależy od wielkości tych oddziaływań: jeżeli oddziaływanie między cząsteczkami substancji i rozpuszczalnika przewyższy pozostałe oddziaływania, wówczas substancja będzie się rozpuszczać, w przeciwnym przypadku substancja i rozpuszczalnik zachowują swoje fazy i rozpuszczanie nie będzie zachodzić.

Obecnie najczęściej przyjęty system klasyfikowania (wg Shrinera i Fussa) oparty jest na wyborze dziewięciu grup rozpuszczalności (Tabela 1).

Jako rozpuszczalniki klasyfikujące stosuje się: wodę (roztwór obojętny, polarny), eter dietylowy (roztwór niepolarny), 5% roztwór NaOH, 5% roztwór NaHCO_3 , 5% roztwór HCl, stęż. H_2SO_4 i 85% H_3PO_4 (roztwory reaktywne, polarne).

Rozpuszczalność należy oznaczać w takich samych warunkach dla wszystkich rozpuszczalników, tzn. w temperaturze pokojowej z użyciem stałych proporcji substancji i rozpuszczalnika. Do próby bierze się 0,1 g lub $0,2 \text{ cm}^3$ substancji i 3 cm^3 rozpuszczalnika niezależnie od tego, czy jest to właściwe rozpuszczanie czy reakcja chemiczna (z kwasem lub zasadą). Substancje stałe należy przed próbą dokładnie sproszkować. Po dodaniu rozpuszczalnika prowadzi się obserwacje wstrząsając silnie zawartością próbówki. Rozpuszczalność bada się ściśle wg schematu podanego w tabeli 1 pamiętając, że każdą następną próbę wyznacza zachowanie się substancji w próbie poprzedniej.

Grupy rozpuszczalności



Omówienie grup rozpuszczalności:

Grupa E₁ – obejmuje związki rozpuszczalne w wodzie i eterze dietylowym. Należą tu pierwsze człony (do C₄–C₅) szeregów homologicznych alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów, estrów, bezwodników, amin i fenoli.

Grupa E₂ – związki rozpuszczalne w wodzie, a nierozpuszczalne w eterze dietylowym. Są to sole oraz związki o dwóch lub więcej grupach funkcyjnych takie jak: kwasy polikarboksylowe, alkohole poliwdorotlenowe, hydroksykwas, aminokwas, aminoalkohole.

Grupa Kw₁ i Kw₂ – związki nierozpuszczalne w wodzie, a rozpuszczalne w roztworze NaOH. Są to kwasy, aminokwas aromatyczne, pochodne fenoli. Roztwór NaHCO₃ różnicuje nierozpuszczalne w wodzie kwasy na słabsze i mocniejsze od kwasu węglowego.

Grupa Z – związki nierozpuszczalne w wodzie i alkaliach, a reagujące z kwasem solnym z utworzeniem soli rozpuszczalnych w wodzie. Należą tu I, II i III-rzędowe aminy alifatyczne oraz II-rzędowe aminy alifatyczno-aromatyczne.

Grupa R – związki nierozpuszczalne w wodzie, alkaliach i roztworze HCl, zawierające w swym składzie N i S, a nie znajdujące się w innych grupach. Są to związki nitrowe, amidy kwasowe, nitryle, merkaptany, tioetery.

Grupa O₁ i O₂ – związki obojętne, nie zawierające N i S, rozpuszczalne tylko w stęż. H₂SO₄. Należą tu: węglowodory nienasycone, alkohole, aldehydy, ketony, estry. Kwas ortofosforowy(V) różnicuje te związki na niżej i wyżej węglowe: rozpuszczają się w nim bowiem tylko wymienione połączenia zawierające 5 – 9 atomów węgla w cząsteczce.

Grupa N – obejmuje związki nierozpuszczalne w wodzie i żadnym z rozpuszczalników reaktywnych. Są to alkany, cykloalkany, węglowodory aromatyczne i ich chlorowcowe pochodne.

Zakwalifikowanie związku do określonej grupy rozpuszczalności ma znaczenie orientacyjne, ponieważ od wyżej podanych reguł istnieją liczne wyjątki. Dlatego tok dalszej analizy należy opierać przede wszystkim na określeniu grupy charakterystycznej, a rozpuszczalność traktować jedynie jako oznaczenie pomocnicze.

4.4. IDENTYFIKACJA JAKOŚCIOWA PODSTAWOWYCH KLAS ZWIĄZKÓW I GRUP CHARAKTERYSTYCZNYCH METODAMI CHEMICZNYMI

Dla wykrycia określonej grupy funkcyjnej należy wykonać przynajmniej dwie, trzy reakcje charakterystyczne oraz otrzymać co najmniej jedną kryształiczną pochodną, właściwą danej grupie funkcyjnej. Pewnych wskazówek udzielają nam wykonane wcześniej oznaczenia tj. analiza jakościowa i określenie grupy rozpuszczalności. Przykładowo, brak azotu w badanym związku wyklucza obecność grupy nitrowej, aminowej, iminowej, azowej itp., a negatywna próba Beilsteina eliminuje obecność chlorowców w badanej substancji.

Poniżej przedstawiono wybrane reakcje dla najważniejszych klas związków organicznych.

4.4.1. Węglowodory

Węglowodory są nierozpuszczalne w wodzie i lotne z parą wodną. Nie są znane pochodne węglowodorów alifatycznych i alicyklicznych mogące służyć do ich szybkiej i łatwej charakterystyki. Ich identyfikacja odbywa się na ogół przez oznaczenie stałych fizycznych oraz przez oznaczenia spektralne. Natomiast węglowodory aromatyczne dają łatwo liczne pochodne (pochodne nitrowe, bromowe, produkty utleniania), które są podstawą do ich identyfikacji.

Rozróżnienie węglowodorów przez działanie bromem

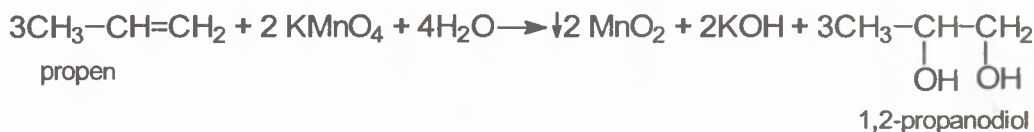
1 cm³ ciekłego lub 0,5 g stałego węglowodoru wytrząsa się z 0,5 cm³ 2%-owego roztworu bromu w tetrachlorku węgla. Natychmiastowe odbarwienie świadczy o obecności węglowodorów nienasyconych. Jeżeli roztwór odbarwia się po naświetleniu i ewentualnym ogrzaniu, czemu towarzyszy wydzielanie się bromowodoru, wnioskujemy o obecności węglowodorów nasyconych alifatycznych lub alicyklicznych. Natomiast jeżeli odbarwienie następuje po ogrzaniu z kilku wiórkami żelaza, przy czym wydziela się bromowódór, świadczy to o obecności węglowodorów aromatycznych.

Rozróżnienie węglowodorów przez działanie stęż. kwasem azotowym (V)

Do 1 cm³ ciekłego lub 0,5 g stałego węglowodoru dodaje się 2 cm³ dyumiącego HNO₃ i ostrożnie wytrząsa. Węglowodory nasycone nie ulegają żadnej zmianie, węglowodory nienasycone reagują gwałtownie, czemu towarzyszy brunatnienie i zesmalanie się, natomiast węglowodory aromatyczne dają żółto zabarwione nitrowe pochodne.

Próba Bayera na wiązanie wielokrotne

1 cm³ ciekłego lub 0,5 g stałego węglowodoru zawiesza się w wodzie i dodaje 2 cm³ roztworu węglanu sodu oraz kilka kropli rozcieńczonego roztworu manganianu(VII) potasu. Szybkie odbarwienie roztworu i wytrącanie się brunatnego osadu tlenku manganu(IV) świadczy o obecności węglowodorów nienasyconych.



UWAGA: Próba nie jest specyficzna i dają ją również alkohole poliwdorotlenowe, fenole i aminy.

Stale pochodne węglowodorów aromatycznych

a. Pochodne nitrowe

Nitrowanie węglowodorów aromatycznych w podwyższonej temperaturze prowadzi zwykle do otrzymania stałych krystalicznych pochodnych. Wyczerpujące nitrowanie przeprowadza się najczęściej następująco:

Sporządza się mieszaninę 2 cm³ stęż. H₂SO₄ i 2 cm³ stęż. HNO₃ i dodaje do niej powoli 1 cm³ ciekłego lub 0,5 g stałego węglowodoru. Po kilkuminutowym wytrząsaniu mieszaninę ogrzewa się do wrzenia przez kilka sekund, chłodzi i wlewa do 20 cm³ wody z lodem. Wydzielony osad sączy się, przemywa wodą i krystalizuje z rozcieńczonego alkoholu.

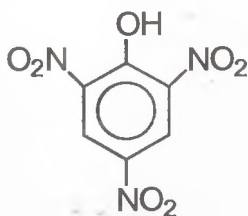
b. Produkty utleniania łańcuchów bocznych

Węglowodory aromatyczne i ich pochodne chlorowcowe, nitrowe czy alkoksyłowe mające jeden lub więcej łańcuchów bocznych można łatwo utlenić do kwasów karboksylowych.

0,5 g węglowodoru ogrzewa się w kolbce pod chłodnicą zwrotną do wrzenia z 5 cm³ nasyconego wodnego roztworu manganianu(VII) potasu. Gdy roztwór odbarwi się dodaje się następną porcję KMnO₄ powtarzając tę czynność do chwili, aż w chłodnicy znikną oleiste krople węglowodoru. Następnie roztwór odsącza się, przesącz zagęszcza się do 1/3 pierwotnej objętości i zakwasza 20%-owym roztworem H₂SO₄. Wydzielony kwas sący się, przemycza wodą i krystalizuje z wody lub rozcieńczonego etanolu.

b. Pikryniany

Liczne związki organiczne, a wśród nich także węglowodory aromatyczne, dają cząsteczkowe połączenia z kwasem pikrynowym.



kwas pikrynowy
2,4,6-trinitrofenol

Powstałe połączenia krystaliczne charakteryzują się żółtą barwą i dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach polarnych.

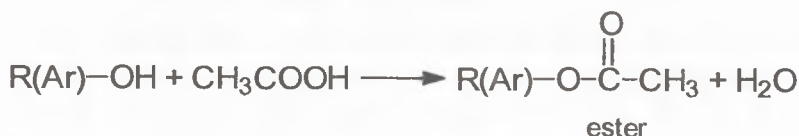
0,1 g węglowodoru aromatycznego rozpuszcza się w niewielkiej objętości benzenu, dodaje się 3 cm³ nasyconego roztworu kwasu pikrynowego w benzenie, eterze, rzadziej w etanolu i ogrzewa się do wrzenia przez kilka minut. Wydzielony osad pikrynianu sący się i krystalizuje.

4.4.2. Alkohole i fenole

Wykrywanie grupy hydroksylowej w alkoholach i fenolach

a. Reakcja estryfikacji

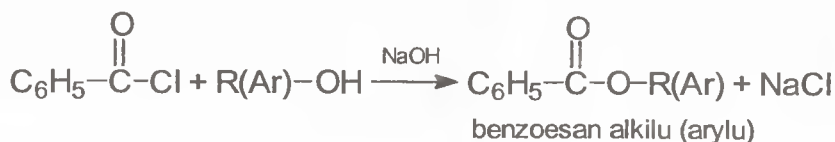
Do badanej próbki dodaje się 2 cm³ stężonego kwasu octowego i kilka kropli stęż H₂SO₄. Po ogrzaniu wydziela się charakterystyczny owocowy zapach estru:



b. Reakcja benzoilowania

Reakcja ta zwana reakcją Schotten-Baumann, polega na tworzeniu przez alkohole i fenole estrów z chlorkiem benzoilu w środowisku alkalicznym.

0,1 g badanej próbki rozpuszcza się lub zawiesza w 20 cm³ 5%-owego roztworu wodnego NaOH i dodaje małymi porcjami ok. 2 cm³ chlorku benzoilu. Po każdorazowym dodaniu chlorku benzoilu zawartość kolbki energicznie się wstrząsa. Wytworzony benzoesan wydziela się w postaci krystalicznej lub w formie oleju:



c. Reakcja z sodem

Do próbki badanej substancji dodaje się ok. 0,1 g świeżo ukrojonego sodu. Następuje energiczna reakcja, w wyniku której wydziela się wodór, a sól się rozтворя. Próbkę ogrzewa się przez chwilę do wrzenia i dodaje ostrożnie kroplami ok. 1 cm³ wody. Otrzymany roztwór ma odczyn silnie alkaliczny.



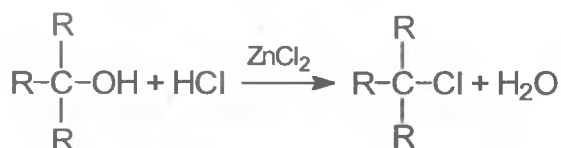
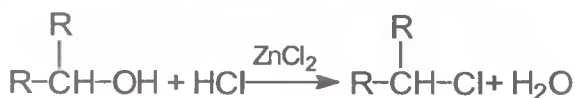
Próby na alkohole

a. Rozpoznanie rzędowości alkoholu metodą Lucasa

W próbówce umieszcza się 0,5 cm³ badanej próbki i ok. 5 cm³ odczynnika Lucasa (roztwór 68 g bezwodnego chlorku cynku w 52,5 g stęż. HCl). Mieszaninę wytrząsa się przez minutę w temp. pokojowej i pozostawia na 5 minut.

Jeżeli:

1. nie występuje żadna widoczna zmiana i roztwór jest klarowny wówczas obecne są alkohole pierwszorzędowe niższe od sześciowęglowych,
2. roztwór jest mętny i po upływie 1 godz. następuje rozdzielanie warstw, świadczy to o obecności alkoholi drugorzędowych,
3. rozdzielanie warstw jest natychmiastowe, oznacza to obecność alkoholi trzeciorzędowych.



b. Próba jodoformowa

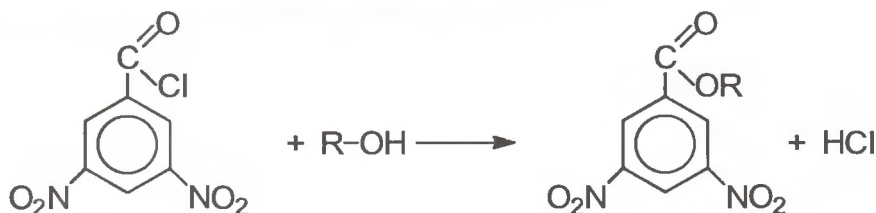
Próba jodoformowa jest charakterystyczna dla etanolu i drugorzędowych alkoholi typu $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$, a także dla niektórych ketonów.

Do ok. 2 cm^3 rozcieńczonego roztworu badanego alkoholu w probówce dodaje się z taką samą objętość roztworu jodu w jodku potasu, a następnie po kropli rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu aż płyn odbarwi się (należy unikać nadmiaru NaOH !). Przy ostrożnym ogrzewaniu do temp. ok. 60°C wydziela się jodoform w postaci żółtych kryształków o specyficznym zapachu.



c. Stałe pochodne alkoholi

Wszystkie alkohole reagują z chlorkiem kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego dając stałe estry – 3,5-dinitrobenzeosany:



0,5 g chlorku 3,5-dinitrobenzoilu ogrzewa się w kolbce pod chłodnicą zwrotną z 2 cm³ badanego alkoholu przez czas 5 – 30 minut. Następnie dodaje się 10 cm³ wody dest. i chłodzi aż do zestalenia się osadu. Osad ten sączy się, przemywa roztworem węglanu sodu i krystalizuje z rozcieńczonego etanolu.

Próby na fenole

a. Reakcja z chlorkiem żelaza(III)

Fenole mają zdolność tworzenia barwnych kompleksów z solami żelaza(III).

Do wodnego lub etanolowo-wodnego roztworu badanego fenolu dodaje się 2 – 3 krople 1%-owego roztworu FeCl₃. Powstaje zabarwienie zielone, niebieskie lub fioletowe.

UWAGA: Reakcja z FeCl₃ jest niespecyficzna, ponieważ z jednej strony nie wszystkie związki aromatyczne zawierające grupy OH dają tę reakcję, a z drugiej strony z FeCl₃ reagują różne połączenia heterocykliczne nie posiadające grupy OH.

b. Reakcja z odczynnikiem Millona

Fenole monowodorotlenowe, które mają wolną co najmniej jedną pozycję orto wchodzi w reakcję z odczynnikiem Millona.

Do 1 cm³ wodnego lub etanolowego roztworu badanego fenolu dodaje się 2 – 3 krople odczynnika Millona (roztwór 1 g rtęci w 1 g dymiącego HNO₃ rozcieńczony 2 cm³ wody). Przy lekkim ogrzewaniu pojawia się czerwone zabarwienie lub żółty osad.

c. Stałe pochodne fenoli

Fenole najczęściej charakteryzuje się przez ich łatwo tworzące się pochodne bromowe.

0,5 g badanego fenolu rozpuszcza się lub zawiesza w 10 cm³ wody i stale wstrząsając dodaje kroplami wodę bromową. W miarę jej dodawania obserwuje się wytrącanie krystalicznego osadu. Osad ten odsacza się i krystalizuje z roztworów wodnych etanolu lub kwasu octowego.

4.4.3. Aldehydy i ketony

Reakcje aldehydów

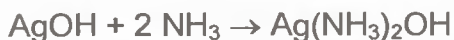
Aldehydy utleniają się bardzo łatwo do odpowiednich kwasów karboksylowych, podczas gdy proces utleniania ketonów do mieszaniny kwasów

karboksylowych zachodzi bardzo trudno. Stąd reakcje utleniania aldehydów za pomocą pewnych odczynników służą do odróżnienia aldehydów od ketonów.

Aldehydy redukują kationy pewnych metali do wolnych metali lub obniżają stopień utlenienia niektórych kationów metalicznych. Mogą one zredukować: $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$, $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1}$ i $\text{Bi}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^0$. Ponieważ tlenki i wodorotlenki tych metali są nierozpuszczalne w wodzie, dlatego stosuje się je w postaci dobrze rozpuszczalnych w wodzie związków kompleksowych. Połączenia kompleksowe choć słabo zdysocjonowane, dostarczają jednak do roztworu tyle kationów metali, aby mogła nastąpić ich redukcja.

a. Reakcja Tollensa (lustro srebrnego)

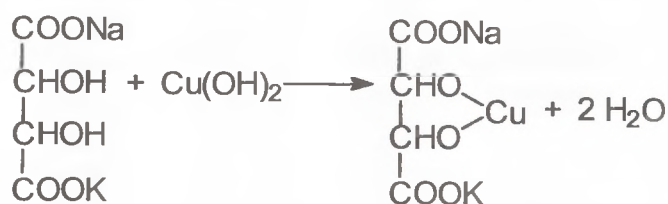
Do starannie umytej probówki wprowadza się kilka cm^3 roztworu azotanu(V) srebra(I), a następnie dodaje kroplami wodny roztwór amoniaku aż powstający osad wodorotlenku srebra(I) rozpuści się, przechodząc w wodorotlenek diaminasrebra(I). Do tak otrzymanego roztworu wprowadza się 1 cm^3 roztworu wodnego badanego aldehydu i probówkę wraz z zawartością umieszcza się w zlewce z ciepłą wodą. Podczas łagodnego ogrzewania na ścianach probówki wydziela się metaliczne srebro w postaci lustra.



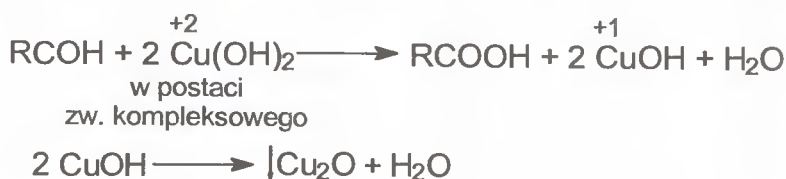
Reakcję tę dają wszystkie aldehydy alifatyczne i większość aldehydów aromatycznych.

b. Reakcja z odczynnikiem Fehlinga

Odczynnik Fehlinga składa się z dwóch oddzielnie przygotowanych i przechowywanych roztworów. Fehling I jest zakwaszonym roztworem wodnym siarczanu miedzi(II). Fehling II zawiera wodorotlenek sodu i winian sodowo-potasowy. Oba płyny miesza się bezpośrednio przed użyciem w równych objętościach otrzymując klarowny, lazurowy roztwór związku kompleksowego wodorotlenku miedzi(II) z winianem sodowo-potasowym:



Do mieszaniny równych objętości roztworów Fehlinga I i Fehlinga II dodaje się kilka kropli rozcieńczonego roztworu wodnego badanego aldehydu i ogrzewa. Strąca się ceglasczerwony osad tlenku miedzi(I):

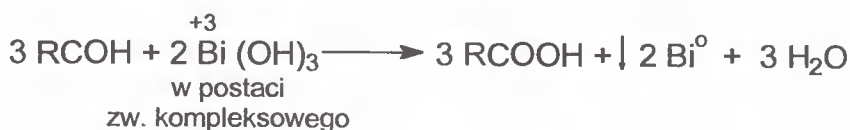


Reakcja z odczynnikiem Fehlinga jest charakterystyczna wyłącznie dla aldehydów alifatycznych.

c. Reakcja z odczynnikiem Nylandera

Odczynnik Nylandera sporządza się przez rozpuszczenie azotanu(V) diwodorotlenku bizmutu(III) i winianu sodowo-potasowego w roztworze wodorotlenku sodu. Wytworzony wodorotlenek bizmutu(III) tworzy z winianem sodowo-potasowym dobrze rozpuszczalne w wodzie połączenie kompleksowe.

Do próbki wprowadza się 2 cm³ roztworu wodnego badanego aldehydu i 1 cm³ odczynnika Nylandera. Przy ogrzewaniu wydziela się ciemny osad metalicznego bizmutu:



Reakcje ketonów

a. Próba jodoformowa

Metyloketony typu $R-CO-CH_3$ dają dodatni wynik reakcji jodoformowej (patrz str. 91)



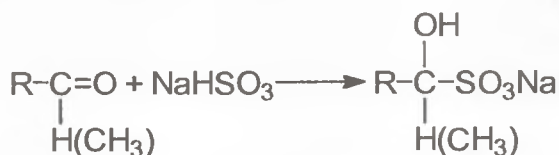
b. Próba Legala

Reakcję Legala z nitroprusydkiem sodu dają metylo- i metylenketony.

Do 1 cm³ wodnego lub alkoholowego roztworu badanego ketonu dodaje się kilka kropli świeżo przyrządzonego 5%-owego roztworu nitroprusydku, sodu, a następnie po kilku minutach alkalizuje kilkoma kroplami roztworu wodorotlenku sodu. Powstaje zabarwienie brunatnoczerwone, które po dodaniu kilku kropli stęż. kwasu octowego zmienia się na czerwone lub niebieskie.

Stale pochodne aldehydów i ketonów

a. Aldehydy i metyloketony wytrąsane z nasyconym roztworem wodorosiarczanu(IV) sodu dają produkty przyłączenia, którymi są sole odpowiednich kwasów hydroksysulfonowych.

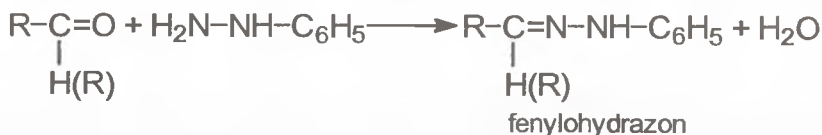


Do 2 cm³ badanego aldehydu lub ketonu dodaje się 20 cm³ nasyconego roztworu wodorosiarczanu(IV) sodu. Przy mieszaniu wydziela się biały osad, który sączy się i przemywa małą ilością etanolu.

b. Łatwymi do identyfikacji pochodnymi aldehydów i ketonów są produkty ich reakcji z hydroksylaminą (oksymy), hydrazyną (hydrazony), fenylohydrazyną (fenylohydrazony) i semikarbazydem (semikarbazony). Wszystkie wymienione odczynniki używamy do reakcji w postaci chlorowodorków, ponieważ w postaci niezwiązanej powyższe aminy są nietrwałe.

0,5 g chlorowodorku fenylohydrazyny i 0,8 g octanu sodu rozpuszcza się w 5 cm³ wody dest. i do tak sporządzonego roztworu dodaje się porcjami stale wstrząsając alkoholowy roztwór aldehydu lub ketonu. Natychmiast

wydziela się osad barwy żółtej, który sączy się i krystalizuje z rozcieńczonego roztworu etanolu.



UWAGA: Chlorowodorek fenylohydrazyny po rozpuszczeniu w wodzie odszczepia HCl, którego obecność przeszkadza w wytwarzaniu fenylohydrazonu. Dodatek octanu sodu jest niezbędny dla przereagowania powstającego kwasu:



4.4.4. Kwasy karboksylowe

Niższe alifatyczne kwasy monokarboksylowe (od C₁–C₄) są dobrze rozpuszczalne w wodzie, podczas gdy wyższe rozpuszczają się trudno lub są w ogóle nierozpuszczalne w wodzie. Aromatyczne kwasy karboksylowe charakteryzują się bardzo słabą rozpuszczalnością w zimnej wodzie. Natomiast wszystkie kwasy rozpuszczają się dobrze w polarnych rozpuszczalnikach organicznych.

Odczyn kwasów

Cechą charakterystyczną kwasów jest ich kwaśny odczyn w roztworze wodnym. Można go sprawdzić przez:

a. próbę z lakmusem – na zwilżony wodą niebieski papier lakmusowy daje się kroplę lub kryształek badanej substancji. Czerwone zabarwienie papierka wskazuje na charakter kwasowy.

b. próbę ze wskaźnikiem uniwersalnym, którą wykonuje się tak samo, jak próbę z lakmusem posługując się tzw. papierkiem uniwersalnym. Uzyskane zabarwienie porównuje się ze skalą barw w zakresie pH 1–14, umieszczoną na okładce opakowania papierków.

c. próbę jodanową na słabe kwasy, którą wykonuje się w przypadku negatywnego wyniku dwóch pierwszych prób.

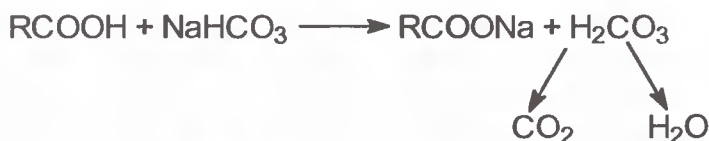
Kilka mg kwasu rozpuszcza się w paru kroplach etanolu i dodaje 2 krople 2%-owego roztworu wodnego jodku potasu i 2 krople 4%-owego roz-

tworu jodanu(V) potasu. Probówkę zatyka się szczelnie korkiem i ogrzewa przez minutę w zlewce z wrzącą wodą. Do ochłodzonej zawartości dodaje się kilka kropli 0,1%-owego roztworu skrobi. W obecności kwasów powstaje zabarwienie niebieskofioletowe.



Odróżnienie kwasów od fenoli

Do 1 cm³ 5%-owego roztworu wodnego wodorowęglanu sodu dodaje się parę kropli lub kilka kryształków badanego kwasu. Przy wstrząsaniu badana substancja rozpuszcza się, a z roztworu uchodzą banieczki tlenu węgla(IV)



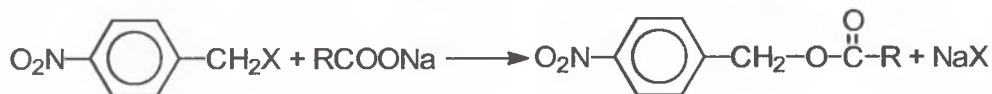
UWAGA: Fenole nie reagują z NaHCO₃.

Reakcje estryfikacji

Reakcję wykonuje się tak samo, jak przy próbie na alkohole (str. 89) z tym, że do badanego kwasu oprócz stęż. H₂SO₄ dodaje się 2 cm³ etanolu. Powstanie estrów etylowych kwasów poznaje się po przyjemnym zapachu.

Stale pochodne kwasów

Dla identyfikacji kwasów najczęściej otrzymuje się ich estry p-nitrobenzylowe.



Najpierw należy sporządzić słabo kwaśny roztwór soli badanego kwasu. W tym celu 1 g kwasu rozpuszcza się w 5 cm³ wody i dodaje kroplami 10% roztwór NaOH aż do uzyskania pH = 6, sprawdzając cały czas odczyn roztworu papierkiem uniwersalnym. Nadmiar NaOH jest niedopuszczalny,

ponieważ w roztworze alkalicznym halogenek p-nitrobenzylowy ulega rozkładowi.

Do sporządzonego roztworu soli sodowej kwasu umieszczonego w kolbce wprowadza się 1 g bromku lub chlorku p-nitrobenzylowego (ostrożnie, własności parzące) i ogrzewa do wrzenia. Jeżeli roztwór pozostaje mętny dodaje się kroplami etanol aż do uzyskania klarownej cieczy. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 1–3 godz. Czas ogrzewania zależy od zasadowości kwasu – im więcej grup karboksylowych w cząsteczce, tym dłużej należy ogrzewać. Ester wydziela się po ochłodzeniu lub po rozcieńczeniu mieszaniny reakcyjnej wodą. Wydzielony osad sączy się, przemycwa wodą i krystalizuje z rozcieńczonego alkoholu.

4.4.5. Aminy

Niższe aminy alifatyczne charakteryzują się zapachem amoniakalnym i dobrą rozpuszczalnością w wodzie, natomiast wyższe aminy alifatyczne i aminy aromatyczne są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Wszystkie aminy (z wyjątkiem trzeciorzędowych amin aromatycznych) reagują z kwasami tworząc dobrze rozpuszczalne w wodzie sole typu amoniowego.

Badanie odczynu amin

Aminy alifatyczne wobec lakmusu mają odczyn słabo zasadowy, a aminy aromatyczne obojętny. Odczyn amin można także badać wobec czerwieni Kongo.

Papierek Kongo zwilża się rozcieńczonym kwasem solnym uzyskując zabarwienie niebieskie. Na tak przygotowany papierek wprowadza się kroplę lub parę kryształków badanej substancji. Powstanie czerwonej plamy świadczy o obecności aminy.

Tworzenie soli amoniowych

Do 0,1 g aminy dodaje się parę kropli stęż. HCl. Natychmiast pojawiają się białe dymy, a często wydziela się osad chlorowodorku odpowiedniej aminy.

Reakcja izocyjankowa (izonitrylowa)

Reakcja ta jest charakterystyczna dla pierwszorzędowych amin alifatycznych i aromatycznych.

Do roztworu 1 – 2 kropli aminy w 0,5 cm³ chloroformu dodaje się 1 – 2 krople 5%-owego roztworu NaOH i ostrożnie ogrzewa. Wydziela się charakterystyczny, bardzo nieprzyjemny zapach izocyjanku.



Rozróżnienie rzędowości i rodzaju amin

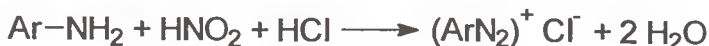
Najczęściej stosowaną w tym celu reakcją jest próba z kwasem azotowym(III).

0,2 g badanej aminy rozpuszcza się w 5 cm³ 5%-owego roztworu HCl, roztwór chłodzi się i dodaje kroplami ok. 2 cm³ oziębionego 10%-owego roztworu wodnego azotanu(III) sodu.

a. Jeżeli badaną aminą jest pierwszorzędowa amina alifatyczna, wówczas przy ogrzaniu takiego roztworu wydzielają się pęcherzyki azotu, a w roztworze powstaje alkohol, którego obecność można stwierdzić jedną z podanych wcześniej prób na alkohole.



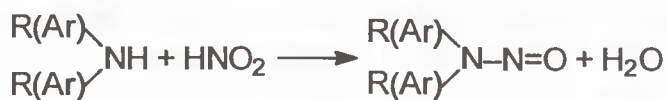
b. Przy obecności pierwszorzędowych amin aromatycznych tworzą się sole diazoniowe (reakcja diazowania):



które wchodzi w reakcję sprzęgania z fenolami dając jaskrawo zabarwione barwniki azowe.

Do otrzymanego roztworu (silnie ochłodzonego) dodaje się roztwór 0,2 g 2-naftolu w 1 cm³ 5%-owego roztworu NaOH. Powstanie pomarańczowoczerwonego osadu barwnika azowego jest dowodem obecności pierwszorzędowej aminy aromatycznej.

c. Jeśli w roztworze obecne są drugorzędowe aminy alifatyczne lub aromatyczne nie wydziela się azot i tworzą się przeważnie żółto zabarwione oleiste nitrozoaminy:



d. Jeżeli badaną aminą jest trzeciorzędowa amina alifatyczna, wówczas reakcja z kwasem azotowym(III) w ogóle nie zachodzi, a przy ogrzaniu roztworu obserwuje się wydzielanie brunatnych tlenków azotu pochodzących z rozkładu kwasu azotowego(III).

UWAGA: We wszystkich opisanych próbach kwas azotowy(III) jako nietrwały i łatwo utleniający się jest wytwarzany w środowisku reakcji przez działanie kwasu solnego na azotan(III) sodu.

Aminy trzeciorzędowe można wykryć metodą Fishera, opierającą się na reakcji z heksacyjanożelazianem(II), który z większością amin trzeciorzędowych tworzy nierozpuszczalne osady.

Do rozcieńczonego roztworu aminy zakwaszonego kwasem solnym dodaje się równą objętość 20%-owego roztworu wodnego heksacyjanożelazianu(II) potasu. Wydzielony osad przy ogrzaniu w roztworze wodnym barwi się na niebiesko od powstającego w reakcji błękitu pruskiego.

Stale pochodne amin

a. Pochodne benzoilowe

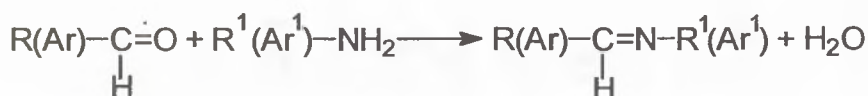
Pochodne te są charakterystyczne dla amin pierwszo- i drugorzędowych. Otrzymuje się je w reakcji Schotten-Baumanna.



Do 1 g badanej aminy wprowadza się ok. 20 cm³ 5%-owego roztworu NaOH i silnie wstrząsając dodaje porcjami ok. 2 cm³ czystego chlorku benzoilu. Ponieważ mieszanina silnie się ogrzewa, należy chłodzić ją w zlewce z wodą. Wydzielony osad sączy się, przemywa dokładnie wodą i krystalizuje z rozcieńczonego etanolu.

b. Zasady Schiffa

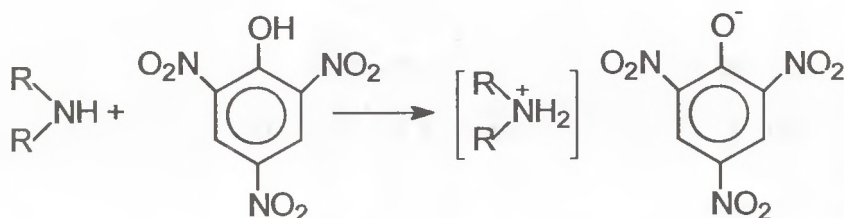
Aminy pierwszorzędowe wchodzi w reakcję z aldehydami alifatycznymi i aromatycznymi dając krystaliczne połączenia zwane zasadami Schiffa.



1 g aminy i 1–2 g świeżo przedestylowanego aldehydu ogrzewa się do temp. 100 – 120°C przez 10 – 20 minut. Po oziębieniu otrzymuje się stały produkt, który krystalizuje się z etanolu lub benzenu.

c. Pikryniany amin

Aminy tworzą z kwasem pikrynowym żółte, krystaliczne sole zwane pikrynianami.



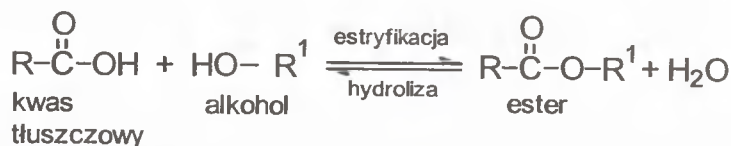
0,3 g aminy zawieszają się w 1 cm³ wody, dodaje 2 – 3 krople 15%-owego roztworu HCl i 1 – 2 cm³ nasyconego wodnego roztworu kwasu pikrynowego. Osad wydziela się natychmiast lub po ogrzaniu i pozostawieniu roztworu na kilka godzin. Pikryniany krystalizuje się z wody lub rozcieńczonego alkoholu.

4.5. WYBRANE OZNACZENIA ILOŚCIOWE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

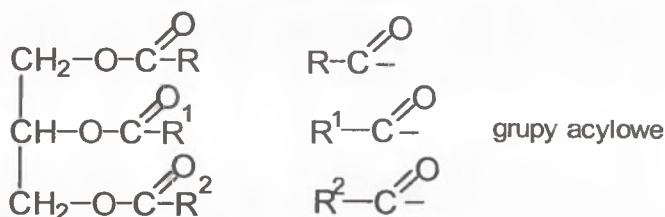
Przy oznaczeniach ilościowych związków organicznych i ich różnych grup funkcyjnych stosuje się często metody analityczne chemii nieorganicznej. Przykładem zastosowania metod alkacymetrycznych i metod opartych na reakcjach stosowanych w jodometrii są oznaczenia ilościowe tłuszczów.

4.5.1. Oznaczenia ilościowe tłuszczów

Kwasy tłuszczowe (monokarboksylowe kwasy organiczne) podobnie jak i kwasy nieorganiczne, wchodząc w reakcje z alkoholami tworzą estry i wodę wg schematu:



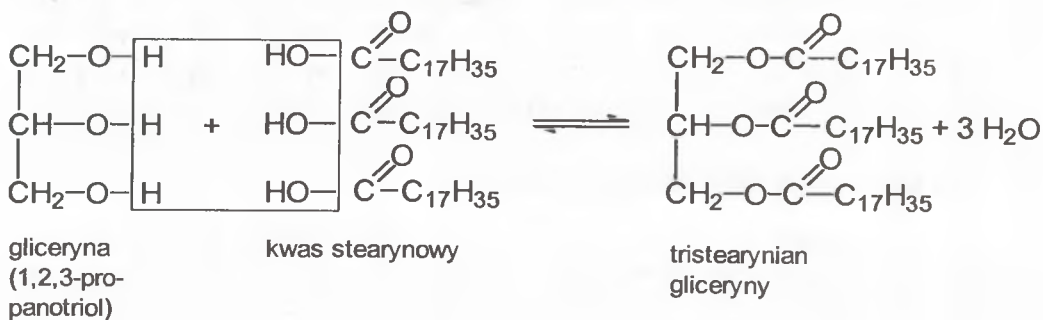
Spośród wszystkich estrów najważniejsze są tłuszcze właściwe zwane też glicerydami o ogólnym wzorze:



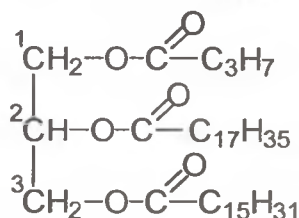
Są to estrы gliceryny oraz wyższych kwasów tłuszczowych, najczęściej:

kwasu masłowego	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	} kwasy nasycone
kwasu palmitynowego	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	
kwasu stearynowego	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	
kwasu oleinowego (olejowego)	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	kwas nienasycony o jednym wiązaniu podwójnym w łańcuchu węglowym

Jeżeli wszystkie trzy grupy $-\text{OH}$ w cząsteczce gliceryny są zestryfikowane tym samym kwasem, to mówimy o tłuszczu (glicerydzie) jednolitym, którego powstawanie można teoretycznie przedstawić równaniem:

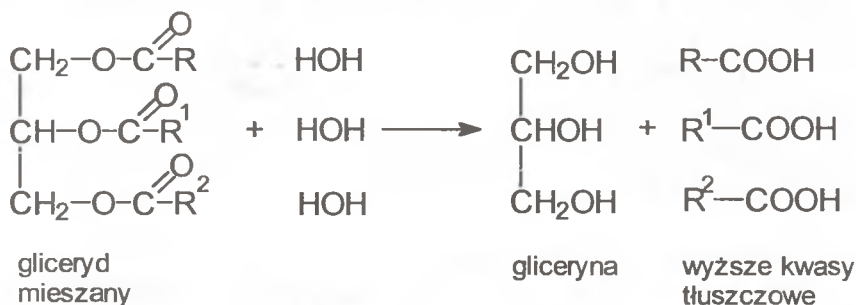


Jednak większość tłuszczów występujących w przyrodzie to glicerydy typu mieszanego, które zawierają w swym składzie cząsteczkowym dwie, a nawet trzy różne grupy acylowe np.



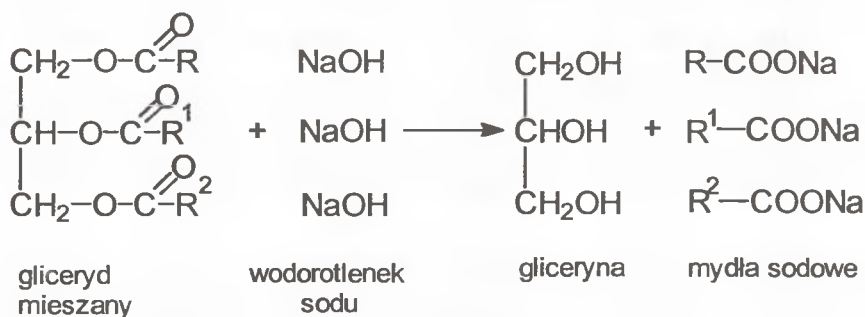
1-maślano-2-stearyno-3-pamitynian gliceryny

Tłuszcze jako estry ulegają pod wpływem wody hydrolitycznemu rozpadowi na glicerynę i mieszaninę odpowiednich kwasów tłuszczowych.



W praktyce taki proces hydrolityczny przeprowadza się działaniem przegrzanej pary wodnej, rozcieńczonych kwasów mineralnych lub przy pomocy enzymów zwanych lipazami.

Hydrolizę tłuszczów można przeprowadzić także działaniem wodorotlenków lub węglanów sodu względnie potasu. W tym przypadku produktami hydrolizy są gliceryna i sole sodowe względnie potasowe wyższych kwasów tłuszczowych czyli tzw. mydła. Dlatego hydroliza alkaliczna tłuszczów nosi nazwę zmydlenia.



Tłuszcze pozostawione przez dłuższy czas w temp. pokojowej przy dostępie powietrza i wilgoci ulegają stopniowej hydrolizie, co pospolicie nazywamy „jęłczeniem”. W tłuszczu zjełczałym występują więc obok glicerydów również wolne kwasy tłuszczowe.

Przez ilościowe przeprowadzenie odpowiednich reakcji można określić pewne parametry, które charakteryzują każdy tłuszcz naturalny. Takimi najważniejszymi parametrami są:

- liczba zmydlenia (LZ),
- liczba kwasowa (LK),
- liczba estrowa (LE),
- liczba jodowa (LI)

4.5.1.1. Oznaczenie liczby zmydlenia

Liczba zmydlenia jest to liczba miligramów wodorotlenku potasu niezbędna do zobojętnienia wolnych i zmydlenia związanych estrowo kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g tłuszczu.

Liczbę zmydlenia można też zdefiniować jako sumę liczby kwasowej i liczby estrowej

$$\text{LZ} = \text{LK} + \text{LE}$$

ponieważ liczba kwasowa jest to liczba miligramów wodorotlenku potasu potrzebne do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g tłuszczu, a liczba estrowa jest liczbą miligramów wodorotlenku potasu niezbędną do zmydlenia związanych estrowo kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g tłuszczu.

Ćwiczenie VII: OZNACZENIE LICZBY ZMYDLENIA

Sprzęt:

2 Erlenmajerki 250 cm³ szlif

Chłodnica powietrzna szlif

Pipeta 25 cm³

Biureta 50 cm³

Łaźnia wodna

Odczynniki:

tłuszcz

0,5 M alkoholowy roztwór KOH

0,5 M alkoholowy roztwór HCl

Fenoloftaleina

Na wadze technicznej odważa się możliwie jak najdokładniej próbkę dowolnego tłuszczu o masie w granicach 2 – 2,5 g. Naważkę wprowadza się do erlenmajerki uważając, aby nie rozmazać tłuszczu po ściankach i szyjce naczynia. Następnie wlewa się pipetą 25 cm³ 0,5 M alkoholowego roztworu wodorotlenku potasu. Erlenmajerkę umieszcza się na wrzącej łaźni wodnej i zakłada na nią chłodnicę powietrzną o długości 1 m. Ogrzewanie prowadzi się przez ok. 1 godz. mieszając co pewien czas zawartość erlenmajerki przez wstrząsanie. Po zniknięciu w roztworze kropelek tłuszczu przerywa się ogrzewanie i gorący roztwór miareczkuje 0,5 M alkoholowym roztworem kwasu solnego wobec kilku kropki fenoloftaleiny aż do zaniku różowej barwy wskaźnika. Równolegle wykonuje się ślepą próbę, tzn. miareczkuje się 25 cm³ 0,5 M alkoholowego roztworu KOH (bez naważki tłuszczu) 0,5 M alkoholowym roztworem HCl wobec fenoloftaleiny. Wyniki obu miareczkowań należy zanotować.

Obliczenia:

Liczbę zmydlenia oblicza się z wzoru:

$$LZ = \frac{(V - V_1) \cdot 28,055}{a} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$$

gdzie: V – liczba cm³ ściśle 0,5 M roztworu kwasu solnego zużytego do zmiareczkowania ślepej próby (całej objętości KOH wlanej do próby właściwej),

V₁ – liczba cm³ ściśle 0,5 M roztworu kwasu solnego zużytego na zmiareczkowanie próby właściwej (objętości KOH, która pozostała po reakcji zmydlenia),

28,055 – ilość miligramów wodorotlenku potasu znajdującego się w 1 cm³ 0,5 M roztworu KOH (w mg·cm⁻³),

a – odważka tłuszczu (w g).

4.5.1.2. Oznaczenie liczby jodowej

Liczba jodowa określa liczbę gramów jodu, jaką zwiąże 100 g badanego tłuszczu. Wyznacza się ją zwykle dla tłuszczów płynnych czyli olejów zawierających wiązania podwójne w grupach acylowych. Tłuszcze takie charakteryzują się wysokimi liczbami jodowymi (180 – 280), podczas gdy tłuszcze stałe mają niskie liczby jodowe (25 – 70).

Oznaczenie liczby jodowej metodą Hanusa polega na reakcji przyłączenia jodu do atomów węgla związanych podwójnie. Ponieważ wolny jod jest mało aktywny w tworzeniu produktów addycji, stosuje się roztwór bromku jodu lub chlorku jodu:



Następnie dodaje się jodku potasu, który wchodzi w reakcję z nadmiarem niezwiązanego IBr:



Wolny jod równoważny ilości niezwiązanego IBr odmiareczkowuje się mianowanym roztworem tio(II)siarczanu(VI) sodu:



Równolegle wykonuje się próbę ślepą i z różnicy między ilością jodu uwolnionego w próbie ślepej i właściwej otrzymuje się tę ilość jodu, która została przyłączona przez daną ilość badanego tłuszczu.

Ćwiczenie VIII: OZNACZENIE LICZBY JODOWEJ

Sprzęt:

2 Erlenmajerki 250 cm³ z korkiem szlif

3 Menzurki 10, 25 i 50 cm³

2 Biurety 50 cm³

Odczynniki:

Tłuszcz

Chloroform

Odczynnik Hanusa

10% roztwór KI

0,1 M roztwór Na₂S₂O₃

Kleik skrobiowy

W erlenmajerce odważa się dokładnie 0,2 – 0,8 g badanego tłuszczu i dodaje 10 cm³ chloroformu, w którym tłuszcz się rozpuszcza. Następnie wprowadza się 15 cm³ (z biurety) odczynnika Hanusa (0,1 M roztwór IBr w stężonym kwasie octowym), erlenmajerkę zatyka szczelnie korkiem i odstawia w ciemne miejsce na 30 minut, mieszając od czasu do czasu. Równolegle do próby właściwej wykonuje się próbę ślepą wlewając do drugiej erlenmajerki 10 cm³ chloroformu i 15 cm³ odczynnika Hanusa. Po upływie 30 minut do obu erlenmajerek dodaje się po 15 cm³ 10%-owego roztworu jodku potasu oraz po około 50 cm³ wody destylowanej i dokładnie miesza. Wydzielony jod odmiareczkowuje się 0,1 M roztworem tio(II)siarczanu(VI) sodu wobec kilku kropli kleiku skrobiowego jako wskaźnika. Wyniki obu miareczkowań należy zanotować.

Obliczenia:

Liczbę jodową oblicza się ze wzoru:

$$LI = \frac{(V - V_1) \cdot 1,269}{a} \quad (\text{g jodu} / 100 \text{ g tłuszczu})$$

gdzie: V – liczba cm³ 0,1 M roztworu Na₂S₂O₃ zużyta na zmiareczkowanie próby ślepej,

V₁ – liczba cm³ 0,1 M roztworu Na₂S₂O₃ zużyta na zmiareczkowanie próby właściwej,

a – ilość g tłuszczu,

0,01269 – liczba gramów jodu zawarta w 1 cm³ 0,1 M roztworu IBr (ciężar cząstecz. I₂ = 253,8). Ponieważ z definicji liczby jodowej wynika, że jest to liczba g jodu, jaką wiąże 100 g tłuszczu, powyższą liczbę należy pomnożyć przez 100, stąd w równaniu uzyskuje się wartość 1,269.

4.6. ZAGADNIENIA

1. Związek otrzymany do analizy jest cieczą rozpuszczalną w wodzie. Reaguje energicznie z metalicznym sodem. Po zadaniu analizowanego związku stęż. kwasem octowym w obecności stęż. H₂SO₄ i ogrzaniu wydziela się charakterystyczny owocowy zapach. Do jakiej grupy zaliczysz

badany związek i jakich prób dokonasz jeszcze, aby potwierdzić swoje przypuszczenie?

2. Masz dwie stałe krystaliczne substancje organiczne, zbliżone do siebie wyglądem zewnętrznym i rozpuszczalnością. Temperatura topnienia jednego z nich wynosi 122°C , a drugiego 123°C . Jak najszybciej sprawdzisz, czy są to dwa różne związki, czy też jest to ten sam związek chemiczny?

3. Jakiej wstępnej próby należy dokonać aby sprawdzić czy analizowany związek jest nasycony czy nienasycony?

4. Napisz reakcję i nazwij produkt utleniania propenalu (akroleiny) wodorotlenkiem diaminasrebra(I).

5. Techniczny metanol uzyskiwany w czasie suchej destylacji drewna zawiera pewną domieszkę acetonu (propanonu). Jakie reakcje należy wykonać, aby stwierdzić obecność tej domieszki?

6. Analizowany związek jest nierozpuszczalną w wodzie cieczą wchodzącą w reakcję ze stęż. HCl z wytworzeniem białego osadu. Analiza jakościowa wykazała obecność w badanym związku C , H i N . Po zadaniu go chloroformem i roztworem NaOH wydziela się przenikliwy nieprzyjemny zapach. Jakie wnioski wysnujesz z powyższych informacji i jakie próby jeszcze przeprowadzisz, aby potwierdzić i zawęzić swoje wnioski?

7. Co możesz powiedzieć o dwóch tłuszczach stałych, z których jeden ma liczbę kwasową $\text{LK}=4,8 \text{ mg/g}$, a drugi $\text{LK}=32,5 \text{ mg/g}$?

8. Napisz równanie reakcji uwodornienia trioleinianu gliceryny. Jakich oznaczeń należałoby dokonać, aby przekonać się, w jakim stopniu zaszło uwodornienie?

Rozdział V

PREPARATYKA ORGANICZNA

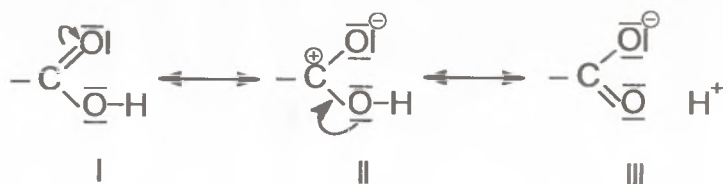
W rozdziale tym zostaną omówione syntezy wybranych grup połączeń. Ze względu na narzucone programem ramy czasowe przedstawione będą tutaj tylko wybrane przepisy preparatywne, których wykonanie jest możliwe w ciągu jednych ćwiczeń trzygodzinnych. Każdy rozdział preparatyki jest poprzedzony krótkim wstępem mającym za zadanie podanie podstawowych wiadomości o danej grupie związków chemicznych oraz o mechanizmach reakcji. Wiadomości zawarte w skrypcie są skrótowe i mają tylko za zadanie zasygnalizować pewne problemy, a do ich pogłębienia student powinien przestudiować jeszcze odpowiednie rozdziały z podręcznika chemii organicznej. Wykonując preparaty należy ściśle trzymać się podanych przepisów, a jakiegokolwiek zmiany można wprowadzać dopiero po konsultacji z asystentem prowadzącym ćwiczenia. W kilku przypadkach wydajności procesów syntezy będą mniejsze niż można by uzyskać w danej reakcji. Dotyczy to zwłaszcza syntez, w których trzeba przeprowadzać długotrwałe ogrzewanie. Ze względów wyżej wspomnianych skrócono czas ogrzewania, a tym samym zmniejszono wydajność procesu. Podaną w przepisach preparatywnych objętość rozpuszczalnika zalecaną do krystalizacji produktu należy traktować jako orientacyjną. Każdorazowo wykonujący krystalizację winien dobrać objętość rozpuszczalnika do otrzymanej ilości surowego produktu postępując wg zaleceń podanych w rozdz. 3.1.

5.1. REAKCJE GRUPY KARBOKSYLOWEJ

Grupa karboksylowa — $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \nearrow \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ charakterystyczna dla kwasów organicznych składa się z grupy karbonylowej i hydroksylowej. Jednak ze względu na bliskie sąsiedztwo tych obu grup i ich wzajemne oddziaływanie grupa

>C=O ma nieco inne właściwości niż w związkach karbonylowych (ketony, aldehydy), a grupa -OH inne niż w alkoholach.

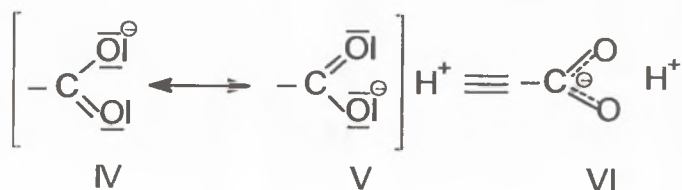
Dla grupy karboksylowej można napisać następujące struktury:



Udział struktur II i III jest stosunkowo niewielki, ale wystarczająco duży, aby wpływać na przebieg reakcji kwasów organicznych. W przedstawionych strukturach widzimy, że silnie elektroujemny atom tlenu w grupie karbonylowej przyciąga w swoją stronę elektrony π i w ten sposób na atomie tlenu powstanie ładunek ujemny, a na atomie węgla ładunek dodatni (struktura II). Z kolei wolna para elektronów znajdująca się przy atomie tlenu w grupie hydroksylowej zostaje przesunięta w kierunku dodatnio naładowanego atomu węgla, dzięki czemu może nastąpić protonizacja (struktura III).

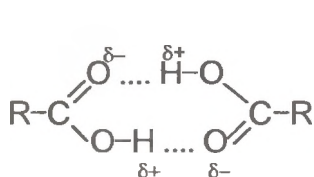
Kwasy karboksylowe mogą dawać zasadniczo jeden z czterech poniżej podanych typów reakcji:

1. Reakcje polegające na rozerwaniu wiązania pomiędzy atomem wodoru i tlenu w grupie hydroksylowej. Powstaje wtedy jon wodorowy (proton H^+) oraz anion karboksylanowy. Struktury anionu karboksylanowego przedstawiamy przy pomocy wzorów IV i V, a ich wypadkową jest struktura VI:

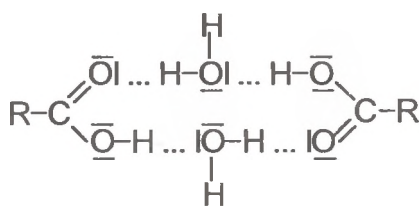


Struktury powyższe są odpowiedzialne za zdolność do dysocjacji kwasów karboksylowych oraz za tworzenie soli tych kwasów w reakcjach np. z zasadami.

Wynikiem osłabienia wiązania tlen-wodór w grupie hydroksylowej jest tworzenie przez kwasy karboksylowe wiązań wodorowych. Dlatego też kwasy te występują w stanie ciekłym i stałym głównie w postaci dime-rów (VII), natomiast w środowisku wodnym ulegają solwatacji (VIII).

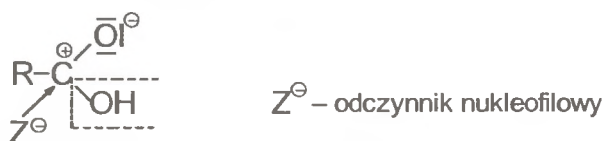


VII



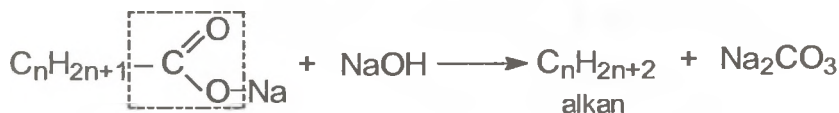
VIII

2. Reakcje przebiegające na karbonylowym atomie węgla. W większości przypadków następuje w nich atak odczynnika nukleofilowego Z^- na karbonylowy atom węgla, a następnie rozerwanie wiązania między atomem węgla i tlenu grupy hydroksylowej:

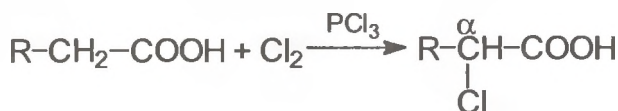


Do reakcji przebiegających wg takiego schematu zaliczamy między innymi tworzenie estrów, chlorków kwasowych, bezwodników kwasowych i amidów kwasowych.

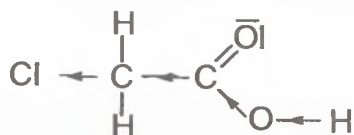
3. Dekarboksylacja. Reakcja ta, polegająca na odszczepieniu się cząsteczki tlenku węgla(IV) z grupy karboksylowej, przebiega łatwiej, jeżeli substratami są sole kwasów karboksylowych, a nie same kwasy. Produktami dekarboksylacji w zależności od jakości reagentów i warunków reakcji mogą być alkan, aldehydy lub ketony. Przykładem dekarboksylacji jest reakcja stapiania soli sodowych kwasów karboksylowych z NaOH:



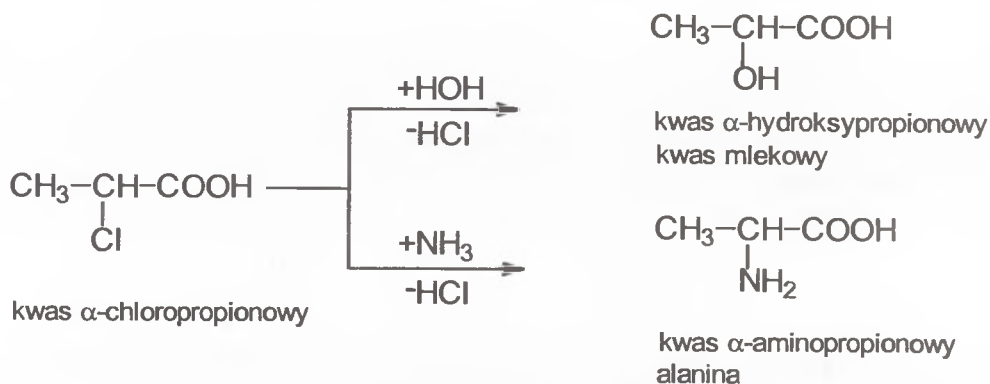
4. Reakcje przebiegające na α -atomie węgla w grupie alkilowej. Kwasy karboksylowe ulegają łatwo reakcji z chlorem i bromem na świetle lub w obecności PCl_3 jako katalizatora dając α -chlorowcokwasy:



α -Chlorowcokwasy są mocniejszymi kwasami ni niepodstawione kwasy karboksylowe, co wie się z efektem indukcyjnym wywoływanym przez podstawniki:

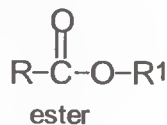
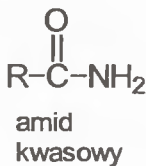
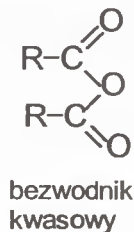
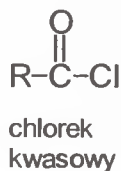


α -Chlorowcokwasy są związkami bardzo reaktywnymi. Atom chlorowca ulega łatwo podstawieniu przez odczynniki nukleofilowe, w wyniku czego ze zwizkw tych można otrzymać ważne biologicznie połączenia, takie jak α -hydroksykwasy i α -aminokwasy:



5.1.1. Syntezy pochodnych kwas karboksylowych

Najważniejszymi pochodnymi organicznymi kwas karboksylowych są związki, które można wyprowadzić z kwas poprzez podstawienie grupy hydroksylowej w karboksylu atomem, grup funkcjn lub reszt organiczną. Pochodne te to: chlorki, bezwodniki, amidy kwasowe i estry.



W niniejszym rozdziale zajmiemy się omówieniem pierwszych trzech typów wymienionych pochodnych, natomiast estrom poświęcony będzie osobny rozdział (5.1.2.).

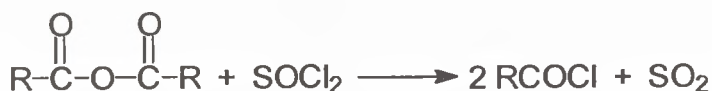
Chlorki kwasowe są związkami o dużej reaktywności chemicznej, która jest wynikiem dużego deficytu elektronów na karbonylowym atomie węgla. Deficyt ten jest wywołany zarówno elektronobiorczym oddziaływaniem atomu tlenu, jak i efektem indukcyjnym spowodowanym przez atom chlorowca:



Dzięki dużej aktywności chemicznej chlorki kwasowe znalazły szerokie zastosowanie do różnych syntez, m.in. do otrzymywania bezwodników kwasowych, amidów kwasowych, estrów (5.1.2) oraz jako tzw. środki acylujące (5.1.3.).

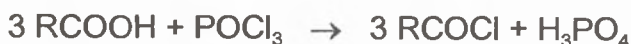
Z uwagi na ich przydatność do innych syntez, zachodzi często konieczność ich preparatywnego otrzymania jako substratów do dalszych reakcji. Do najczęściej stosowanych metod otrzymywania chlorków kwasowych należą:

1. Reakcja kwasów karboksylowych lub bezwodników kwasowych z chlorkiem tionylu:



Sposób ten stosuje się wówczas, gdy otrzymywany chlorek kwasowy ma odpowiednio wyższą temperaturę wrzenia niż chlorek tionylu.

2. Reakcja kwasów karboksylowych z halogenkami lub tlenohalogenkami fosforu:



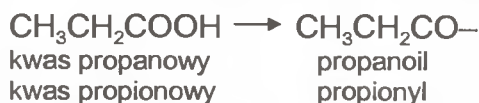
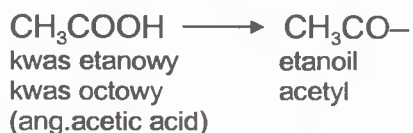
Ostatnia z wymienionych metod jest szczególnie przydatna przy otrzymywaniu chlorków kwasowych o niskich temperaturach wrzenia.

3. Reakcja kwasów karboksylowych z chlorkiem oksalilu:

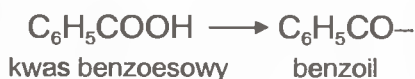


Metodą tą otrzymuje się chlorek kwasowy z bardzo dobrą wydajnością i o dużym stopniu czystości.

Chlorki kwasowe noszą również nazwę chlorków acylowych. Nazwa ta pochodzi od grupy acylowej $\text{RCO}-$ powstałej z cząsteczki kwasu przez odszczepienie grupy OH . Nazwy grup acylowych wywodzi się z nazwy odpowiedniego kwasu, w której pomijając słowo „kwas” końcówkę „owy” zmienia się na „oil” (wg nomenklatury IUPAC) lub na „yl” (w nazewnictwie zwyczajowym), np.:



Dla kwasu benzoesowego:



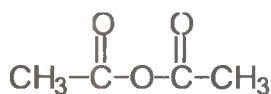
Nazwy chlorków kwasowych tworzy się zatem umieszczając słowo „chlorek” przed nazwą odpowiedniej grupy acylowej, np. CH_3COCl – chlorek acetylu (etanoilu), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ – chlorek propionylu, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ – chlorek benzoilu.

Bezwodniki kwasowe otrzymuje się najczęściej działając na chlorki acylowe solami sodowymi, potasowymi lub srebrowymi odpowiedniego kwasu:

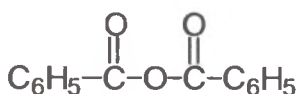


Niektóre bezwodniki kwasowe można też otrzymać ogrzewając kwas z czynnikami odwadniającymi, np. P_4O_{10} .

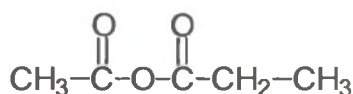
Bezwodniki kwasowe mogą być symetryczne (jednolite) lub mieszane. Symetryczne bezwodniki kwasów karboksylowych nazywa się zastępując słowo „kwas” słowem „bezwodnik”, natomiast bezwodniki mieszane nazywa się wymieniając w kolejności alfabetycznej części nazw obu kwasów poprzedzone słowem „bezwodnik”, np.



bezwodnik
octowy

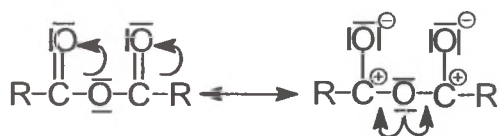


bezwodnik
benzoesowy



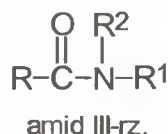
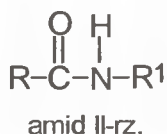
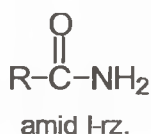
bezwodnik
octowo-propionowy

Struktura elektronowa cząsteczki bezwodnika kwasowego wskazuje na to, że deficyt elektronów na karbonylowych atomach węgla może być zmniejszony przez wolną parę elektronów wiążącego te atomy węgla atomu tlenu:



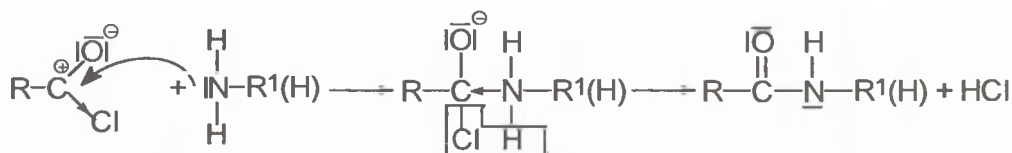
Bezwodniki kwasowe będą więc mniej reaktywne od chlorków kwasowych, aczkolwiek w wielu syntezach są używane jako środki acylujące zamiast zbyt energicznie reagujących chlorków kwasowych (5.1.3).

Amidy kwasowe zależnie od swej budowy mogą być I, II i III-rzędowe:



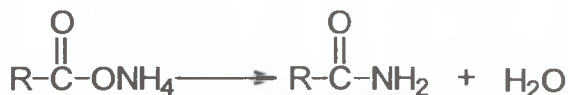
Można je otrzymać przez:

1. Działanie amoniakiem lub odpowiednią aminą na chlorki kwasowe:

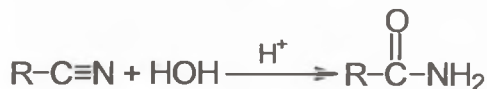


2. Reakcję amoniaku lub odpowiedniej aminy z estrami lub bezwodnikami kwasowymi. Mechanizm tych reakcji jest analogiczny do powyżej opisanego.

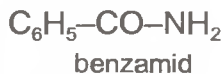
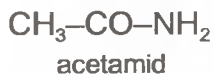
3. Ogrzewanie soli amonowych kwasów:



4. Łagodną hydrolizę nityryli w środowisku kwaśnym:



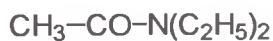
Nazwy amidów I-rzędowych tworzy się zmieniając końcówkę „oil” lub „yl” w nazwie grupy acylowej na przyrostek „amid”, np.



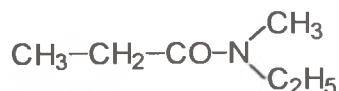
Natomiast nazwy N-podstawionych (II-rz.) i N,N-dipodstawionych (III-rz.) amidów urabia się podając podstawniki R^1 i R^2 w przedrostkach nazwy, np.:



N-metylobenzamid

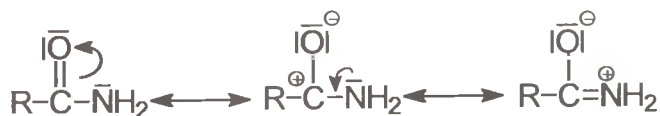


N,N-dietyloacetamid



N-etylo-N-metylopropionamid

Budowa elektronowa cząsteczki amidu wskazuje, że jest ona hybrydą rezonansową następujących struktur:



Rezultatem takiego rozłożenia gęstości elektronowej jest zniesienie deficytu elektronów na karbonylowym atomie węgla, przez co amidy są całkowicie nieprzydatne jako odczynniki acylujące. Ponadto wskutek przemieszczenia wolnej pary elektronów atomu azotu zasadowość grupy NH_2 jest znikoma, z czym wiąże się brak zdolności tworzenia przez amidy soli z kwasami.

Ćwiczenie IX. OTRZYMYWANIE CHLORKÓW NIŻSZYCH KWASÓW ALIFATYCZNYCH DZIAŁANIEM PCl_3 NA KWASY KARBOKSYLOWE

Sprzęt:

2 Erlenmajerki 50 cm³ z korkiem szlif

Menzurka 10 cm³

Odczynniki:

PCl_3

kwas alifatyczny

W erlenmajerce miesza się 6 cm³ chlorku fosforu(III) z 0,17 mola odpowiedniego kwasu alifatycznego (dla kwasów ciekłych należy w tablicach odnaleźć ich gęstość). Kolbę zatyka się korkiem szlifowym i wytrząsa jej zawartość przez 15 – 20 min. następnie po rozwarstwieniu cieczy zlewa się z nad warstwy kwasu fosforowego(III) chlorek kwasowy do uprzednio zważonej erlenmajerki, waży i oblicza wydajność reakcji.

**Ćwiczenie X. OTRZYMYWANIE CHLORKÓW KWASOWYCH
PRZEZ DZIAŁANIE CHLORKIEM TIONYLU
NA KWASY KARBOKSYLOWE**

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif
Erlenmajerka 100 cm³ z korkiem szlif
Menzurka 25 cm³
Chłodnica Liebiga szlif
Termometr do 150°C szlif
Łącznik do destylacji szlif
Fajkowa nasadka szlif
Naczynko wagowe
Eksykator
Płaszcz grzejny 250 cm³

Odczynniki:

Chlorek tionylu
Kwas karboksylowy
CaCl₂ bezwodny

UWAGA: Wszystkie czynności w tym ćwiczeniu należy wykonywać pod digestorium.

W kolbce umieszcza się 23 g chlorku tionylu ($d = 1,655 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i 0,1 mola odpowiedniego kwasu karboksylowego (w przypadku użycia kwasu stałego należy go bardzo dokładnie rozdrobnić). Kolbkę zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną umieszcza się w płaszczu grzejnym i utrzymuje delikatne wrzenie przez 15 min. Po zakończeniu ogrzewania kolbkę umieszcza się w zestawie do destylacji, w którym odbieralnik łączy się z chłodnicą za pomocą półfajki. Kolbkę z zawartością mieszaniny reakcyjnej ogrzewa się w płaszczu grzejnym tak długo, aż oddestyluje cały nadmiar chlorku tionylu. Ogrzewanie należy prowadzić ostrożnie, aby nie doprowadzić do zwęglenia się otrzymanego chlorku kwasowego. Po oddestylowaniu całego chlorku tionylu chłodną zawartość kolbki przenosi się do zważonego naczynka wagowego, które umieszcza się na kilka dni w eksykatorze wypełnionym bezwodnym CaCl₂. Po zakończeniu suszenia preparat waży się i oblicza wydajność syntezy.

Ćwiczenie XI. OTRZYMYWANIE SYMETRYCZNYCH BEZWODNIKÓW CIEKŁYCH KWASÓW ALIFATYCZNYCH

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif
Erlenmajerka 50 cm³ z korkiem szlif
Menzurka 25 cm³
Chłodnica Liebiga szlif
Termometr do 250°C szlif
Łącznik do destylacji szlif
Parownicza

Odczynniki:

Kwas alifatyczny
NaOH
Lód
Chlorek kwasowy

I. Otrzymywanie bezwodnej soli sodowej:

W parownicze miesza się 0,1 mola odpowiedniego kwasu alifatycznego i 4 g NaOH tak długo, aż całość przejdzie w gęstą masę. Wtedy parowniczkę umieszcza się na siatce ceramicznej i ogrzewa palnikiem gazowym, aż do całkowitego stopienia soli (zbyt intensywne ogrzewanie może doprowadzić do zwęglenia się produktu).

II. Do kolbki umieszczonej w parownicze z lodem wsypuje się uprzednio otrzymaną sól sodową i dodaje bardzo dokładnie mieszając 0,075 mola chlorku odpowiedniego kwasu alifatycznego (zawartość kolbki nie może rozgrzać się do wrzenia). Po dodaniu całej ilości chlorku, kolbkę wmontowuje się do zestawu do destylacji i ogrzewając ostrożnie bezpośrednio płomieniem palnika oddestylowuje bezwodnik do uprzednio zważonej erlenmajerki. Po zakończonej destylacji otrzymany produkt waży się i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XII. OTRZYMYWANIE ACETAMIDU

Sprzęt:

Kolbka okrągłodenna 100 cm³ szlif
2 Zlewki 50 i 100 cm³
Menzurka 50 cm³
Chłodnice Liebiga szlif
Termometr do 150°C szlif
Łącznik do destylacji szlif
Naczyńko wagowe

Odczynniki:

Octan amonu
Kwas octowy stężony
CaCl₂ bezwodny

Szkiełko zegarkowe
Eksykator
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym
ciśnieniem

W kolbce okrągłodennej umieszcza się 15,4 g dobrze sproszkowanego octanu amonu i 33,6 g stężonego kwasu octowego ($d = 1,371 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Napełnioną kolbkę wmontowuje się w uprzednio przygotowany zestaw do destylacji. Kolbkę ogrzewa się delikatnie przez siatkę ceramiczną tak, aby woda i nadmiar kwasu octowego oddestylowały. Gdy temperatura wskazywana przez termometr spadnie poniżej 115°C przerywa się ogrzewanie, a chłodną zawartość przenosi do zlewki na 50 cm^3 . Zlewkę tę przykrytą szkiełkiem zegarkowym wstawia się do zamrażalnika w lodówce na 15 min. W tym czasie krystalizuje acetamid, który odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przenosi do uprzednio zważonego naczynka wagowego i suszy w eksykatorze nad bezwodnym CaCl_2 kilka dni, po czym waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XIII. OTRZYMYWANIE BENZAMIDU

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm^3 szlif

3 Menzurki $5,25$ i 50 cm^3

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Łaźnia wodna

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym
ciśnieniem

Odczynniki:

Węglan amonu

Chlorek benzoilu

W kolbce umieszcza się 10 g dobrze sproszkowanego węglanu amonu i 5 g chlorku benzoilu ($d = 1,210 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Kolbkę łączy się z chłodnicą zwrotną i umieszcza w łaźni wodnej. Zawartość kolby ogrzewa się utrzymując wrzenie łaźni przez 30 minut. Po zakończeniu ogrzewania do kolbki dodaje się 50 cm^3 wody, jej zawartość dokładnie miesza i sączy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany osad benzamidu suszy się kilka godzin w suszarce, w temperaturze 110°C , waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XIV. OTRZYMYWANIE ANILIDÓW KWASU BENZOESOWEGO

Sprzęt:

Zlewka 100 cm³

Erlenmajerka 250 cm³ z korkiem szlif

4 Menzurki 5, 10, 50 i 250 cm³

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Pochodna aniliny

Chlorek benzoilu

Octan sodu

HCl stężony

W erlenmajerce miesza się 125 cm³ wody z 0,05 mola pochodnej aniliny oraz 4,6 cm³ stężonego kwasu solnego. Zawartość erlenmajerki miesza się aż do całkowitego rozpuszczenia się pochodnej aniliny. Następnie dodaje się 7 g chlorku benzoilu ($d = 1,210 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i roztwór 16,5 g krystalicznego octanu sodu w 50 cm³ wody. Erlenmajerkę zatyka się korkiem i wytrząsa jej zawartość przez 30 minut. Wydzielony anilid odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i suszy w odpowiedniej (dobrać na podstawie danych literaturowych) temperaturze kilka godzin. Suchy preparat waży się i oblicza wydajność reakcji.

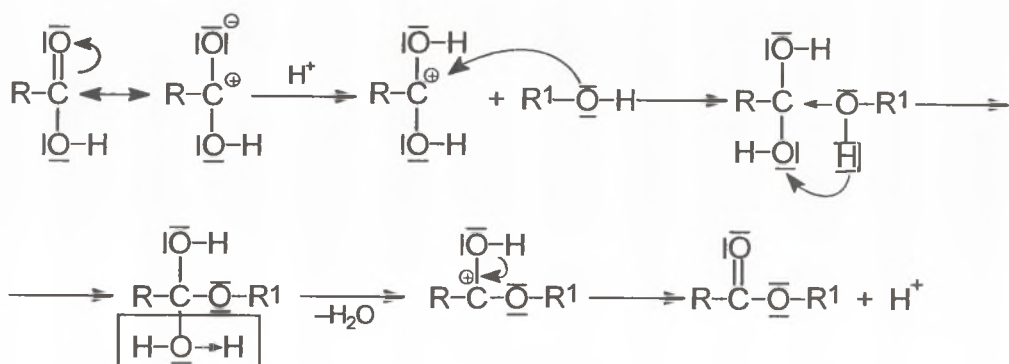
5.1.2. Estryfikacja

Reakcją estryfikacji zwykło się nazywać reakcję pomiędzy kwasem organicznym lub nieorganicznym i alkoholem, w wyniku której powstaje związek zwany estrem oraz woda:



Na wydzielającą się podczas estryfikacji cząsteczkę wody składa się grupa OH z karboksylu i wodór z grupy hydroksylowej alkoholu. Taki mechanizm reakcji estryfikacji został stwierdzony metodą atomów znaczonych przez wprowadzenie do reakcji alkoholu zawierającego izotop tlenu ¹⁸O. Izotop ten po reakcji znalazł się w cząsteczkach estru, co jednoznacznie potwierdza fakt, iż estry są pochodnymi kwasów karboksylowych, w których grupa OH została zastąpiona resztą alkoholową OR¹.

Reakcja estryfikacji jest katalizowana przez kwasy (jony H⁺). Jej najczęściej przytaczany mechanizm jest następujący:



Atom tlenu w grupie karbonylowej przyciąga elektrony π , co powoduje, że na karbonylowym atomie węgla powstaje ładunek dodatni, a na atomie tlenu ujemny. Katalizujący reakcję jon H^+ zostaje przyłączony do atomu tlenu grupy karbonylowej, przez co wytworzony karbokation ulega stabilizacji. Następuje teraz nukleofilowy atak cząsteczki alkoholu poprzez wolną parę elektronów atomu tlenu grupy hydroksylowej. Powstała struktura jest jednak niestabilna, następuje więc przemieszczenie protonu H^+ z grupy hydroksylowej przy reszcie alkoholowej do jednej z grup hydroksylowych kwasu. Z kolei odszczepia się cząsteczka wody, a w końcowym etapie zostaje odtworzony jon H^+ (z katalizatora) i powstaje ester.

Reakcja estryfikacji jest reakcją odwracalną, co oznacza, że nigdy nie przebiega do końca, tylko w pewnym momencie w danej temperaturze wytwarza się stan równowagi dynamicznej między substratami a produktami, tzn., że w jednostce czasu tworzy się tyle samo cząsteczek estru i wody, ile rozpada się na kwas i alkohol. Dla reakcji odwracalnych może napisać wzór na stałą równowagi:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}^1][\text{HOH}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}^1\text{OH}]}$$

gdzie wyrazy zawarte w klamrach oznaczają stężenie danych produktów i substratów wyrażone w molach na litr. Z powyższego wzoru widać, że można zwiększyć wydajność estryfikacji przez użycie nadmiaru kwasu lub alkoholu, względnie usuwając ze środowiska reakcji wodę (np. poprzez dodatek stęż. kwasu siarkowego(VI)). Innymi zabiegami pozwalającymi na zwiększenie wydajności reakcji może być podwyższenie temperatury lub

odprowadzenie ze środowiska reakcji powstającego estru. O wyborze sposobu decydują własności fizyczne i chemiczne powstającego estru.

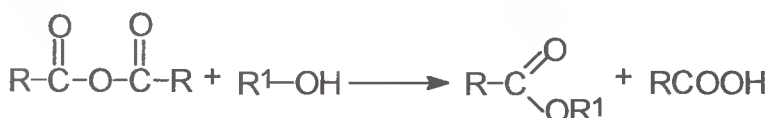
Fenole, mające bardziej kwasowy charakter niż alkohole, również mogą tworzyć estry, ale tylko w reakcjach z chlorkami kwasowymi i bezwodnikami kwasowymi.

Estry możemy otrzymać nie tylko w reakcji kwasów z alkoholami. Innymi sposobami otrzymywanie estrów m.in. są:

1. Działanie chlorków kwasowych na alkohole:



2. Reakcja bezwodników kwasowych z alkoholami:



3. Działanie chlorków kwasowych na alkoholany:



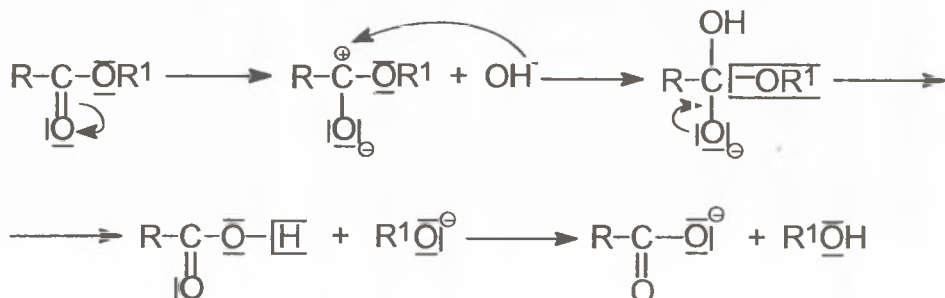
4. Alkoholiza (transestryfikacja), polegająca na wymianie grupy alkilowej estru:



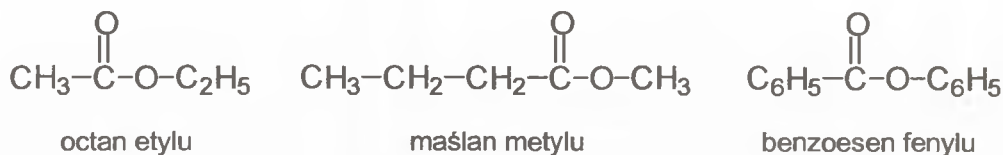
Z powyżej przytoczonych najszybciej przebiega reakcja, w której na chlorek kwasowy działa się alkoholem, ponieważ oba substraty są najbardziej reaktywne chemicznie. Natomiast alkoholiza zachodzi tylko wtedy, gdy tworzący się ester ma większą wartość stałej równowagi niż ester poddawany alkoholizacji.

Ze względu na to, że estryfikacja jest reakcją odwracalną, przeprowadzenie estru w alkohol i kwas nie nastręcza większych trudności. Zwyczajowo reakcję hydrolizy estru w środowisku alkalicznym nazywa się zmydleniem. Nazwa ta pochodzi stąd, że estry wyższych kwasów karboksylowych i gliceryny czyli tłuszcze podczas hydrolizy alkalicznej dają mydła (por. rozdz. 4.5.1).

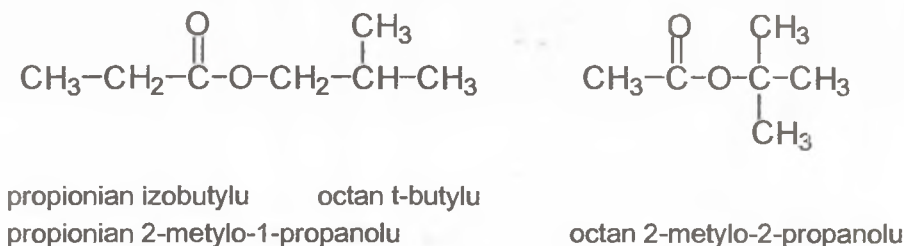
Hydroliza estru może być kwasowa lub zasadowa. Najczęściej przebiega ona w środowisku alkalicznym wg poniższego schematu:



Estry kwasów karboksylowych nazywa się tak samo, jak sole odpowiadające tym kwasom, z tym, że po nazwie anionu następuje nazwa grupy alkilowej lub arylowej zastępująca nazwę kationu, np.:



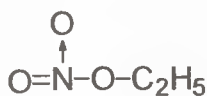
Nazwy estrów wywodzących się z alkoholi o budowie bardziej złożonej można tworzyć wg następujących sposobów:



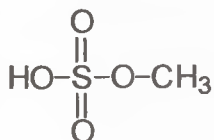
Kwasy di- lub więcej karboksylowe mogą tworzyć estry kwaśne (wodorostyry) lub estry obojętne (podobnie jak ma to miejsce u soli tych kwasów), np.



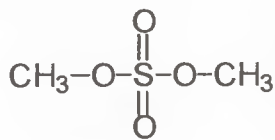
Zasady nazewnictwa estrów kwasów nieorganicznych są analogiczne do wyżej podanych. Ilustrują je następujące przykłady:



azotan(V)etylu



wodorosiarczan(VI)metylu



siarczan(VI)dimetylu

Ćwiczenie XV. OTRZYMYWANIE OCTANU ETYLU

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif

Erlenmajerka 100 cm³

2 Menzurki 10 i 25 cm³

Chłodnica Liebiga

Wkraplacz 50 cm³

Odczynniki:

Kwas octowy stężony

Alkohol etylowy

H₂SO₄ stężony

Po zmontowaniu zestawu do destylacji w szyjce kolbki w miejsce termometru umieszcza się wkraplacz. Do kolbki wlewa się 7,5 cm³ etanolu, 7,5 cm³ stężonego H₂SO₄ i dodaje 2 – 3 kamyczki wrzenne. Po zamontowaniu wkraplacza napełnia się go 20 cm³ stężonego kwasu octowego ($d = 1,371 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i 20 cm³ etanolu (zawartość wkraplacza należy wymieszać). Po podłączeniu wody do chłodnicy rozpoczyna się ogrzewanie kolbki małym płomieniem palnika do momentu rozpoczęcia wrzenia cieczy. Gdy ciecz zawarta w kolbce zacznie wrzeć należy natychmiast zacząć dodawać mieszaninę z wkraplacza. Szybkość wkraplania reguluje się tak, aby była równa szybkości oddestylowania estru. Gdy z wkraplacza doda się całą ilość cieczy, należy przerwać ogrzewanie. Oddestylowany ester zbiera się do wcześniej odważonej erlenmajerki. Po zakończeniu reakcji waży się otrzymany produkt i oblicza wydajność reakcji.

UWAGA: W przypadku, gdy dodawanie mieszaniny z wkraplacza jest zbyt wolne, istnieje możliwość tworzenia się eteru.

Ćwiczenie XVI. OTRZYMYWANIE OCTANÓW WYŻSZYCH ALKOHOLI ALIFATYCZNYCH

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif
Zlewka 250 cm³
2 Erlenmajerki 100 cm³ z korkiem szlif
2 Menzurki 10 i 100 cm³
Rozdzielacz 250 cm³
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Zestaw do sączenia

Odczynniki:

Bezwodnik octowy
Wyższy alkohol alifatyczny
H₂SO₄ stężony
Lód
Na₂SO₄ bezwodny

Po zmontowaniu zestawu do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną, wlewa się do kolbki 10,3 g bezwodnika octowego ($d = 1,082 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 0,1 mola wyższego alkoholu alifatycznego (np.: heptanol, oktanol), 2 krople stężonego H₂SO₄ oraz 2 – 3 kamyczki wrzenne. Kolbkę ogrzewa się płomieniem palnika przez około 70 min., następnie zawartość kolbki chłodzi się i wlewa do zlewki z mieszaniną 60 cm³ wody i 20 g lodu. Zawartość zlewki miesza się przecikiem szklanym aż do rozpuszczenia się lodu, po czym ciecz przelewa się do rozdzielacza. Warstwę estrową zlewa się do erlenmajerki, dodaje 5 g bezwodnego Na₂SO₄ i wytrząsa przez 20 min. Po zakończeniu wytrząsania sący się ester do uprzednio zważonej erlenmajerki i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XVII. OTRZYMYWANIE BENZOESANU FENYLU

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 500 cm³ szlif
Zlewka 600 cm³
Erlenmajerka 250 cm³ z korkiem szlif
3 Menzurki 5, 250 i 500 cm³
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

NaOH
Fenol
Chlorek benzoilu
Metanol 75%
Węgiel aktywowany

W erlenmajerce rozpuszcza się 13,3 g NaOH w 120 cm³ wody. Następnie dodaje się 7,8 g fenolu, a po jego rozpuszczeniu 1,73 g chlorku benzoilu

($d = 1,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Po zatknięciu erlenmajerki korkiem jej zawartość należy wytrząsać energicznie przez 20 min. Powstały osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i przenosi do kolbki na 500 cm^3 , do której dodaje się 360 cm^3 75% metanolu, 1 g węgla aktywowanego i 2 – 3 kamyczki wrzenne. Kolbkę umieszcza się pod chłodnicą zwrotną, jej zawartość szybko doprowadza się do wrzenia i natychmiast sączy przez sączonek karbowany. Po wykryształizowaniu osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy przez kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XVIII. OTRZYMYWANIE OCTANU 2-NAFTYLU

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 250 cm^3 szlif

Erlenmajerka 250 cm^3 z korkiem szlif

Zlewka 400 cm^3

3 Menzurki 5, 10 i 250 cm^3

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

2-Naftol

NaOH 10%

Bezwodnik octowy

Lód

Metanol 55%

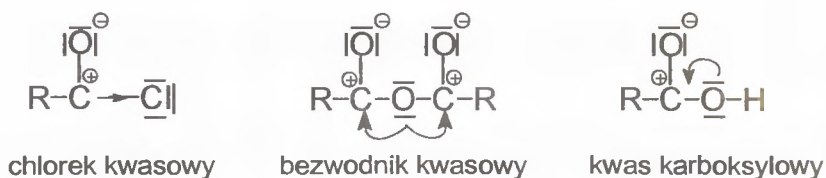
Węgiel aktywowany

W erlenmajerce rozpuszcza się 2 g 2-naftolu w 10 cm^3 10% NaOH, następnie dodaje 25 g potłuczonego lodu i 2,3 g bezwodnika octowego ($d = 1,082 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Zawartość erlenmajerki wytrząsa się intensywnie przez 15 – 20 min. Wydzielony osad należy odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem i przenieść do kolbki na 250 cm^3 . Do kolbki tej wlewa się 175 cm^3 55% metanolu, dodaje 1 g węgla aktywowanego i 2 – 3 kamyczki wrzenne. Kolbkę umieszcza się pod chłodnicą zwrotną i ogrzewa utrzymując wrzenie przez 2– 3 min. Gorący roztwór sączy się przez sączonek karbowany i przesącza pozostawia do ostygnięcia. Otrzymany osad sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność procesu.

5.1.5. Acylowanie

Reakcjami acylowania nazywamy reakcje podstawiania atomu wodoru w cząsteczkach różnych związków organicznych grupą acylową $\text{R}-\text{CO}-$. Odczynnikami acylującymi mogą być chlorki kwasowe, bezwodniki kwasowe i kwasy organiczne, a więc związki zawierające grupę $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$, w której karbonylowy atom węgla jest ubogi w elektrony. Im większy deficyt elek-

tronów na karbonylowym atomie węgla, tym środek acylujący wykazuje energiczniejsze działanie. Jak wynika z własności tych związków opisanych w rozdziale 5.1.1. najsilniejszymi środkami acylującymi będą chlorki kwasowe, mniej energicznie działają bezwodniki kwasowe, natomiast kwasy organiczne są najsłabszymi czynnikami acylującymi. Zestawienie struktur elektronowych tych trzech grup związków najlepiej obrazuje ich moc jako odczynników acylujących:

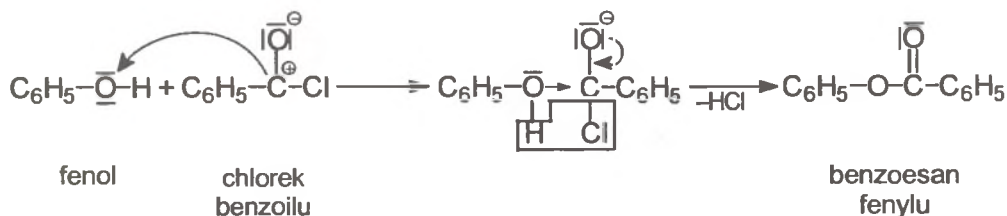


Acylowanie przy pomocy chlorków kwasowych zachodzi na zimno, często w sposób burzliwy i gwałtowny. W przypadku użycia bezwodników kwasowych reakcja przebiega wolniej, wymaga niekiedy podwyższonej temperatury i dłuższego czasu. Natomiast przy zastosowaniu kwasów karboksylowych acylowanie przebiega w podwyższonej temperaturze, w czasie od kilku do kilkunastu godzin.

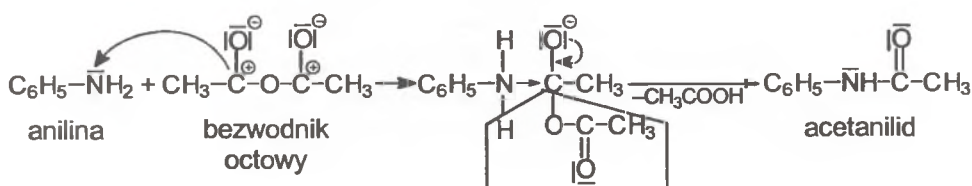
Z tego, co napisano powyżej wynika, że reakcje acylowania będą przebiegać wg mechanizmu substytucji elektrofilowej S_E , w których odczynnikiem elektrofilowym jest karbonylowy atom węgla odczynnika acylującego. A zatem na atak takich odczynników szczególnie podatne będą związki, zawierające atomy z wolnymi parami elektronów (najczęściej tlenu i azotu), z którymi związany jest ulegający podstawieniu atom wodoru. Związkami spełniającymi powyższe warunki są: alkohole, fenole, ketony (w formie enolowej), aminy, amidy oraz związki heterocykliczne z azotem jako atomem heterocyklicznym. Ponadto acylowaniu mogą ulegać też węglowodory aromatyczne i alifatyczne węglowodory nienasycone.

Ogólną nazwę „acylowanie” zastępuje się przez „acetylowanie” wówczas, gdy jako czynniki acylujące stosuje się chlorek acetylu, bezwodnik octowy lub sam kwas octowy.

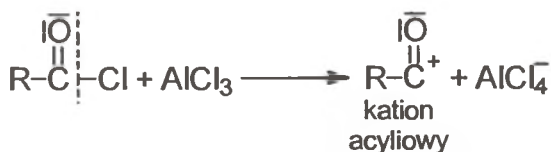
W wyniku acylowania alkoholi i fenoli otrzymuje się estry, których powstawanie i właściwości omówiono w rozdziale 5.1.2. Estry może więc też zdefiniować jako acylowe pochodne alkoholi i fenoli:

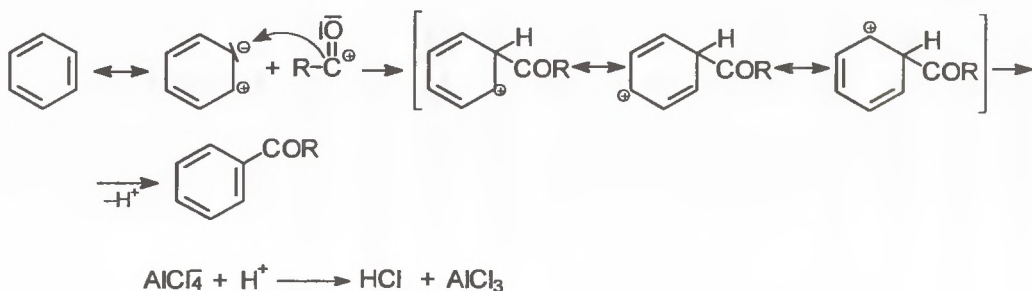


Acylowanie amin przebiega wg analogicznego mechanizmu, a w wyniku reakcji tworzą się związki, które możemy traktować jako acylowe pochodne amin lub jako N-pochodne amidów (por. rozdz. 5.1.1.). Jeżeli acylowaną jest anilina, wówczas produkty reakcji nazywa się anilidami:



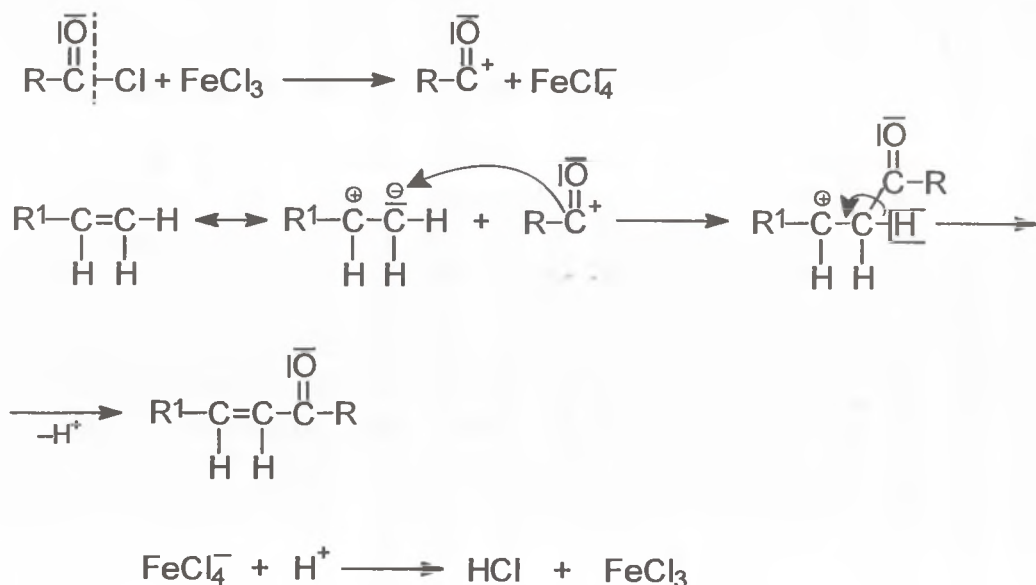
Acylowanie węglowodorów aromatycznych i nienasyconych węglowodorów alifatycznych przebiega opornie i dlatego reakcję tę przeprowadza się w obecności katalizatorów, którymi są silnie elektrofilowe kwasy Lewisa, takie jak AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , czy ZnCl_2 . W cząsteczkach tych związków atomy metalu posiadają lukę elektronową. Rola kwasów Lewisa polega na uaktywnieniu odczynnika acylującego przez utworzenie z nim związku kompleksowego. Efektem tego działania jest powstanie kationu acyliowego, w którym niedobór elektronów na karbonylowym atomie węgla jest większy niż w wolnej cząsteczce środka acylującego. Acylowanie węglowodorów wobec katalizatorów można przeprowadzać jedynie działaniem chlorków lub bezwodników kwasowych. Nosi ono nazwę reakcji Friedel-Crafts'a i zachodzi wg następującego mechanizmu:





Po utworzeniu kationu acyliowego reakcja przebiega wg charakterystycznego dla związków aromatycznych mechanizmu substytucji elektrofilowej (dokładne omówienie – rozdział 5.3.). Odczepiony w końcowym etapie kation H^+ reaguje z kompleksem odtwarzając wyjściowy katalizator.

Acylowanie alifatycznych węglowodorów nienasyconych zachodzi podobnie, a w wyniku reakcji powstają nienasycone ketony:



W przypadku węglowodorów nienasyconych, w których wiązanie wielokrotne łączy atomy węgla o różnym stopniu uwodornienia, acylowanie następuje zawsze na atomie węgla bogatszym w atomy wodoru.

Ćwiczenie XIX. OTRZYMYWANIE KWASU ACETYLOSALICYLOWEGO (ASPIRYNY)

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 250 cm³ szlif
2 Zlewki 100 i 150 cm³
3 Menzurki 5, 50 i 100 cm³
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Kwas salicyłowy (kwas o-hydroksybenzoesowy)
Bezwodnik octowy
H₂SO₄ stężony
Węgiel aktywowany

W zlewce miesza się 3 g kwasu salicyłowego i 4,2 cm³ bezwodnika octowego z 2 kroplami stężonego H₂SO₄. Mieszanie przeprowadza się bagietką tak długo, aż cała zawartość zlewki zamieni się w gęstą papkę. Wtedy należy dodać 45 cm³ wody i jeszcze chwilę mieszać, po czym na lejku Büchnera odsącza się osad. Osad ten przenosi się do kolbki, dodaje 60 cm³ wody destylowanej, 1 g węgla aktywowanego i 2 – 3 kamyczki wrzenne. Kolbkę umieszcza się pod chłodnicą zwrotną i ogrzewa do wrzenia. Gorący roztwór sący się przez sączonek karbowany. Po oziębieniu wykrystalizowany osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i suszy kilka godzin w suszarce w temp. 110°C, po czym waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XX. OTRZYMYWANIE ACETYLOTOLUIDYN

Sprzęt:

2 Kolby okrągłodenne 100 i 500 cm³ szlif
Zlewka 600 cm³
3 Menzurki 10, 25 i 500 cm³
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Toluidyna (o-, m- lub p-metyloanilina)
Benzen
Bezwodnik octowy
Węgiel aktywowany

W kolbce na 100 cm³ sporządza się roztwór 7,2 g odpowiedniej toluidyny w 14 cm³ benzenu, daje się 2 kamyczki wrzenne i kolbkę umieszcza się pod wodną chłodnicą zwrotną. Wstrząsając kolbą dodaje się przez górny

otwór chłodnicy 6,8 g bezwodnika octowego ($d = 1,082 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) podzielonego na pięć porcji, przy czym roztwór samorzutnie się nagrzewa. Roztwór ten pozostawia się na 20 min. a następnie chłodzi. Wydzielony osad odsącza się na lejku Büchnera i krystalizuje się z wody, gotując około 5 min. z węglem aktywowanym (w przypadku użycia o-metyloaniliny, krystalizuje się z 300 cm^3 wody). Otrzymany produkt suszy się w suszarce kilka godzin w odpowiedniej temperaturze, a następnie waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XXI. OTRZYMYWANIE KWASU o-BENZOILOBENZOESOWEGO

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm^3 szlif
Zlewka 100 cm^3
2 Menzurki 5 i 10 cm^3
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Łaźnia chłodząca
Płaszcz grzejny 250 cm^3
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Benzen bezwodny
Bezwodnik ftalowy
 AlCl_3 bezwodny
1,2-Dichloroetan
Lód
 Na_2CO_3
HCl stężony
Węgiel aktywowany
Papierki uniwersalne

UWAGA: Syntezę należy przeprowadzić pod digestorium ze względu na wydzielający się chlorowodór

Do kolbki umieszczonej w parownicze z lodem (chłodzenie) dodaje się kolejno: 1 g odwodnionego benzenu ($d = 0,878 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 1,2 g bezwodnika ftalowego, 6 cm^3 1,2-dichloroetanu i 5 g dobrze sproszkowanego bezwodnego AlCl_3 . Po zamontowaniu chłodnicy zwrotnej wstrząsa się kolbką przez 15 min, a następnie lekko ogrzewa w płaszczu grzejnym tak, aby chlorowodór nie wydzielał się zbyt intensywnie. Po zakończeniu ogrzewania roztwór chłodzi się, dodaje do niego 20 g lodu, 10 cm^3 stężonego HCl i intensywnie miesza. Otrzymany osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i przenosi do kolbki, do której dodaje się: 10 cm^3 wody, 10 cm^3 nasyconego roztworu Na_2CO_3 , 0,5 g węgla aktywowanego i 2 kamyczki wrzenne. Zawartość kolbki ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną utrzymując wrzenie roztworu przez 5 min. Gorący roztwór sączy się przez sączonej karbowany. Chłodny

przesącz zakwasza się kwasem solnym do $\text{pH} = 5$. Wytrącony osad sący się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy kilka godzin w suszarce w temperaturze 110°C , a następnie waży i oblicza wydajność procesu.

5.1.4. Zagadnienia

1. Napisz równania reakcji chemicznych do wszystkich ćwiczeń praktycznych zawartych w rozdziale 5.1. i przedstaw mechanizm elektronowy tych reakcji.

2. Podaj wzory następujących estrów kwasów karboksylowych: mrówczan 3,3-dimetylo-2-pentanolu, propionian izopropylu, benzoesan benzylu, p-chlorobenzoesan butylu, octan 2,3-dimetylo-1-butanolu, malonian dietylu, ftalan diizobutylu, 2-naftoesan metylu.

3. Napisz odpowiednie reakcje prowadzące do powstania następujących estrów kwasów nieorganicznych: azotan(III) propylu, azotan(V) fenylu, wodorosiarczan(VI) etylu, siarczan(VI) dibenzylu, ortofosforan(V) trietylu.

4. Czym różnią się od siebie dwa następujące związki: octan etylu i octan sodu? Porównaj reakcje ich powstawania oraz własności fizyczne i chemiczne.

5. Przedstaw mechanizm elektronowy zasadowej hydrolizy maślanu propylu.

6. Napisz reakcje acylowania:

a. dietyloaminy bezwodnikiem octowym, b. N-metyloaniliny chlorkiem benzoilu, c. p-nitrofenolu chlorkiem acetylu, d. 1-butanolu bezwodnikiem propionowym. Zaznacz mechanizm elektronowy tych reakcji i nazwij produkty.

7. Porównaj produkty acetylowania chlorkiem acetylu 1-butenu i 2-butenu wobec katalizatora (AlCl_3). Podaj nazwy produktów obu reakcji.

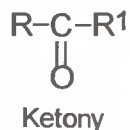
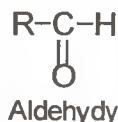
8. Przedstaw mechanizm elektronowy acylowania benzenu chlorkiem acetylu i chlorkiem benzoilu wobec kwasu Lewisa. Nazwij produkty obu reakcji.

9. Napisz, na drodze jakich alternatywnych reakcji można uzyskać następujące związki:

a. N-p-tolilobenzamid, b. m-nitrobenzoesan benzylu, c. o-chloroacetanilid, d. izomaślan p-bromofenyłu

5.2. REAKCJE GRUPY KARBONYLOWEJ

Grupa karbonylowa, występująca w składzie grupy karboksylowej omówionych wcześniej kwasów karboksylowych i ich pochodnych, jest również charakterystyczna dla aldehydów i ketonów.

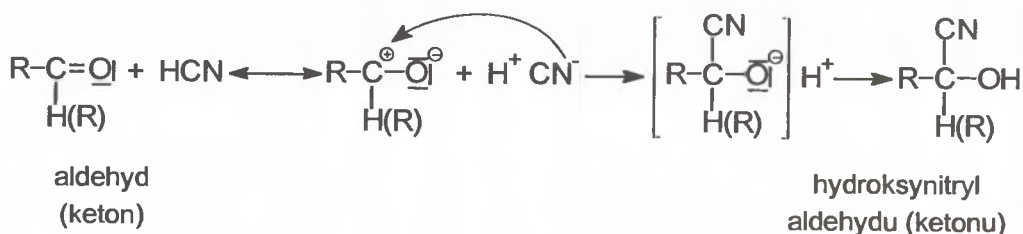


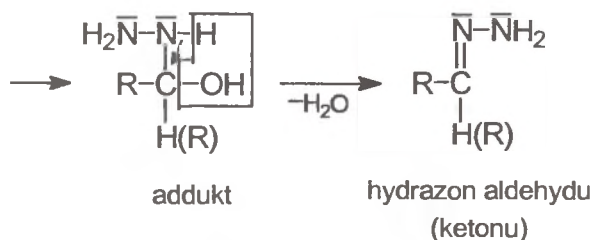
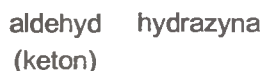
Grupa ta jest silnie spolaryzowana,



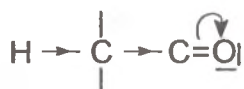
co jest przyczyną wielu wspólnych dla aldehydów i ketonów reakcji. Wytworzony na atomie węgla grupy karbonylowej deficyt elektronów powoduje, że związki te są szczególnie podatne na atak odczynników nukleofilowych w reakcjach addycji (A_N).

Aldehydy i ketony przyłączają wodór, cyjanowodór i wodorosiarczyn(IV) potasowców w reakcjach addycji prostej oraz hydrazynę, fenylohydrazynę, hydroksylaminę i semikarbazyd w reakcjach addycji złożonej. Mechanizm powyższych reakcji ilustrują poniższe wybrane przykłady:

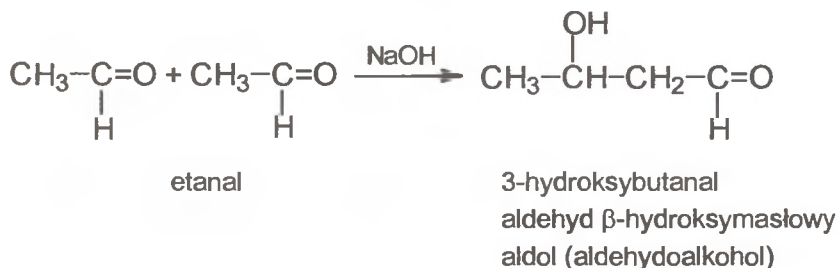




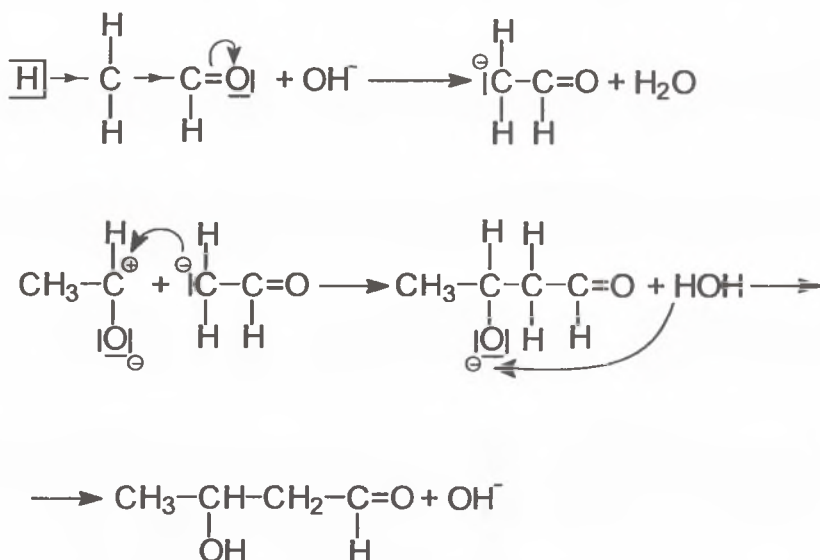
Charakterystyczną dla aldehydów i ketonów jest reakcja dimeryzacji aldolowej zwana również kondensacją aldolową. Reakcja ta zachodzi wobec katalizatorów zasadowych i jest charakterystyczna dla tych aldehydów i ketonów, które przy węglu związanym z grupą karbonylową posiadają atomy wodoru. Spolaryzowana grupa karbonylowa powoduje przesunięcie pary elektronowej wiązania C-H (efekt indukcyjny), ułatwiając tym samym oderwanie się protonu:



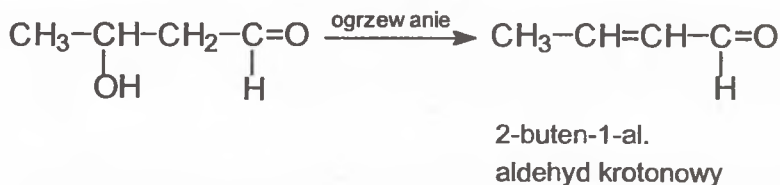
Przykładem dimeryzacji aldolowej jest reakcja aldehydu octowego w środowisku NaOH:



Mechanizm powyższej reakcji jest następujący: zasada ułatwia utratę protonu z jednej cząsteczki aldehydu, tworzy się karboanion, który przyłącza się do dodatnio naładowanego atomu węgla grupy karbonylowej drugiej cząsteczki aldehydu. Odszczepiony proton wiąże się z ujemnie naładowanym atomem tlenu grupy karbonylowej i powstaje aldol:



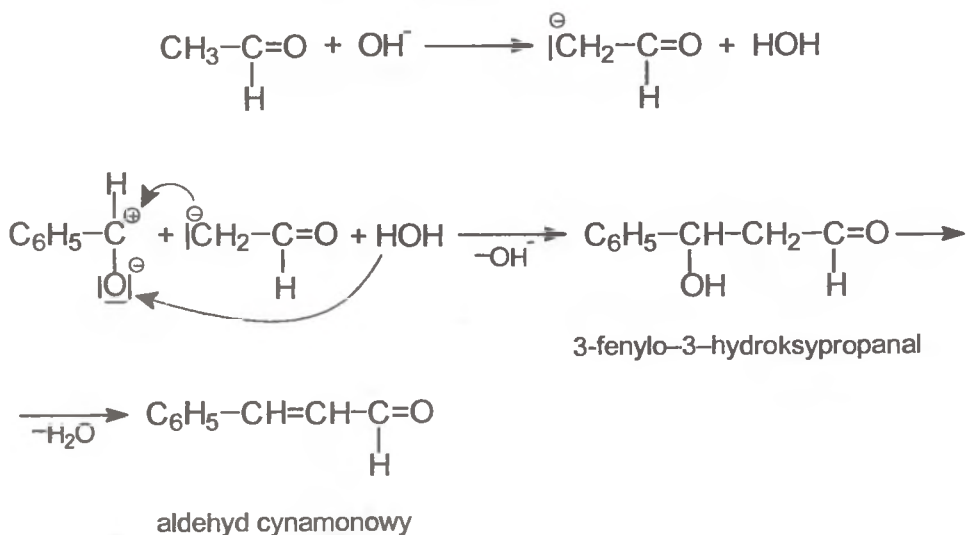
Przy ogrzaniu produkt reakcji łatwo ulega odwodnieniu przechodząc w aldehyd krotonowy:



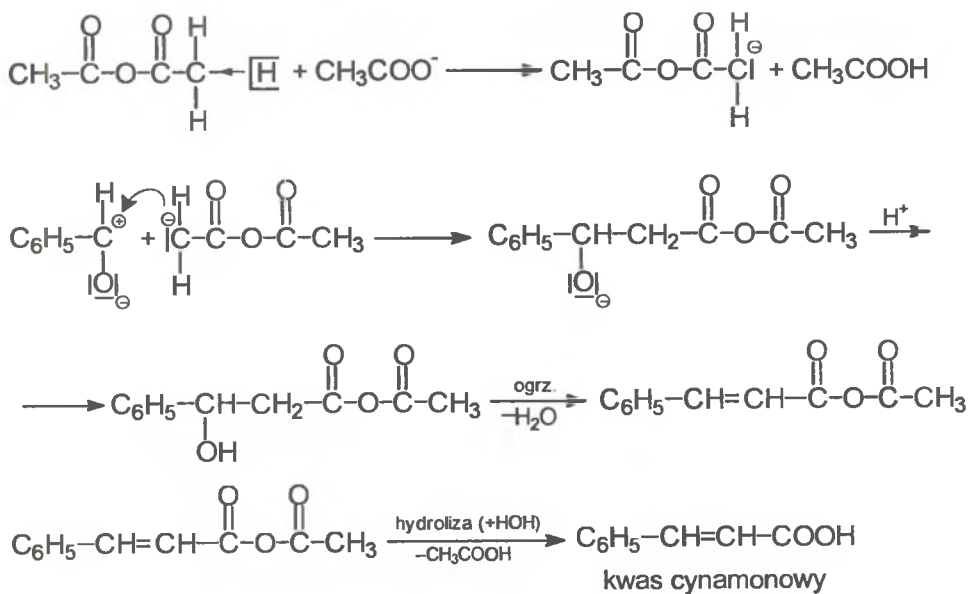
Jest oczywiste, że w reakcję dimeryzacji aldolowej nie mogą wchodzić dwie cząsteczki aldehydów aromatycznych jako nie posiadające atomu wodoru przy węglu α , a spośród aldehydów alifatycznych – jednowęglowy aldehyd mrówkowy. Możliwe są natomiast reakcje mieszanej kondensacji aldolowej, w której uczestniczą: cząsteczka aldehydu i cząsteczka ketonu, aldehyd alifatyczny i aromatyczny, aldehyd aromatyczny i keton alifatyczno-aromatyczny lub aldehyd aromatyczny i inny, niż aldehydy czy ketony związek karbonyłowy (np. bezwodnik kwasowy lub ester).

Ilustracją takich przemian mogą być:

a. Reakcja Claisena-Schmidta, której przykładem jest dimeryzacja aldehydu octowego i benzoesowego w środowisku zasadowym:



b. Reakcja Perkina, której przykładem jest kondensacja aldehydu benzoesowego z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodu:

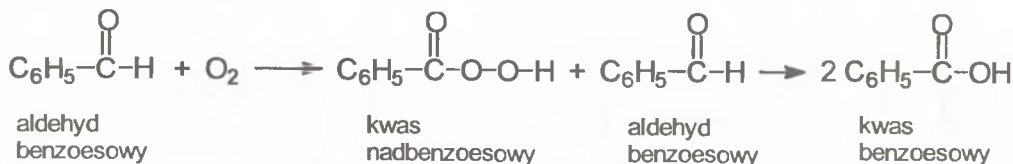


Aldehydy i ketony mogą ulegać utlenianiu. Aldehydy utleniają się znacznie łatwiej od ketonów, a produktem tej reakcji jest kwas karboksylowy o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce, co wyjściowy aldehyd:

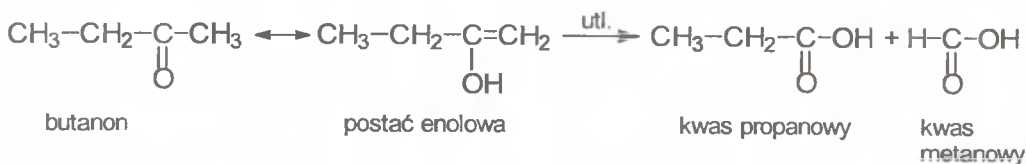


Reakcja utleniania aldehydów za pomocą takich odczynników jak: odczynnik Tollensa, Fehlinga czy Nylandera omówione szczegółowo w rozdziale 4.4.3. są specyficzne wyłącznie dla aldehydów i służą do ich odróżniania od ketonów.

Ponadto niektóre aldehydy, szczególnie ciekłe aldehydy aromatyczne, ulegają utlenianiu już pod wpływem tlenu atmosferycznego. Przykładem takiej reakcji może być utlenienie aldehydu benzoesowego:



Natomiast ketony ulegają utlenieniu znacznie trudniej od aldehydów, a produktem ich utlenienia jest mieszanina dwóch kwasów karboksylowych, z których każdy zawiera mniej atomów węgla niż wyjściowy keton. Jakość uzyskanych produktów wskazuje, że podczas utleniania ketonu musi nastąpić rozerwanie łańcucha węglowego. W reakcji tej keton tworzy przejściowo postać enolową, której podwójne wiązanie ulega rozerwaniu pod wpływem czynnika utleniającego:

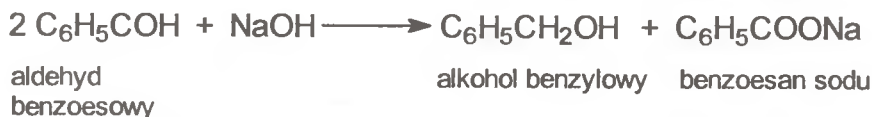


Z uwagi na powyższe utlenienie ketonów może zachodzić tylko pod wpływem bardzo mocnych utleniaczy np. stęż. kwasu azotowego(V). W przypadku utleniania ketonów cyklicznych mechanizm reakcji jest taki sam z tym, że produktem utlenienia jest odpowiedni kwas dikarboksylowy.

Szczególnym przypadkiem utleniania aldehydów jest reakcja Cannizzaro. Reakcja ta zachodzi między dwoma cząsteczkami aldehydu w obecności mocnych zasad i jest dismutacją (samoutlenieniem i samoredukcją). W koń-

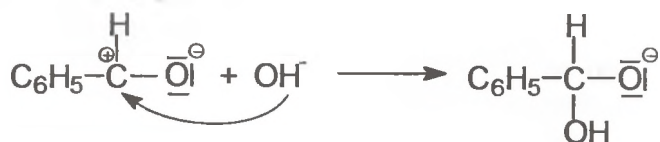
cowym jej wyniku powstaje alkohol jako produkt redukcji aldehydu i kwas karboksylowy jako produkt utlenienia aldehydu. Reakcja Cannizzaro jest charakterystyczna dla tych aldehydów, które nie posiadają atomu wodoru na węglu α , tj. na atomie węgla bezpośrednio związanym z grupą aldehydową. Dają ją więc wszystkie aldehydy aromatyczne i aldehyd mrówkowy. W przypadku aldehydów mających atomy wodoru na węglu α w środowisku zasadowym zachodzi reakcja kondensacji aldolowej.

Dla aldehydu benzoowego reakcja Cannizzaro przebiega wg schematu:

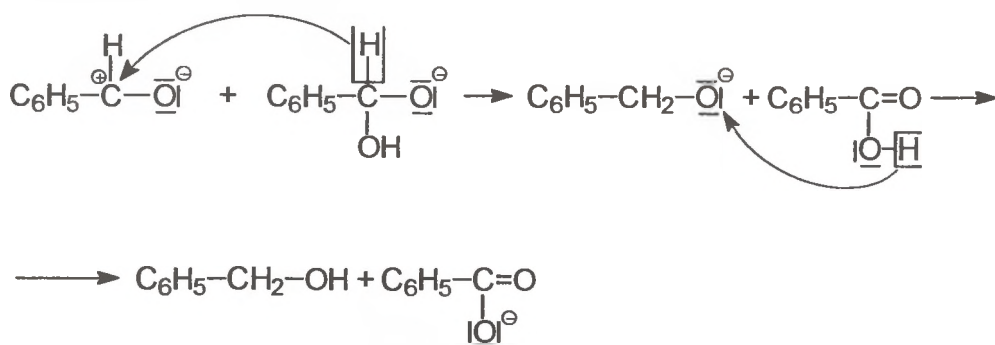


a jej mechanizm jest następujący:

Najpierw anion OH^- przyłącza się do karbonylowego atomu węgla jednej cząsteczki aldehydu:



Powstający anion reaguje a drugą cząsteczką aldehydu i działa jako donor anionu wodorkowego:



Ćwiczenie XXII. OTRZYMYWANIE 1-FENYLO-1-BUTEN-3-ONU

Sprzęt:

Kolba trójszyjna 250 cm³

2 Zlewki 25 i 400 cm³

3 Menzurki 5, 10 i 50 cm³

Wkraplacz 50 cm³

Termometr 0 – 100 °C

Mieszadło

Łaźnia chłodząca

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Aldehyd benzoesowy

Aceton

Metanol

KOH

Kwas octowy stężony

Lód

Kolbę trójszyjną umieszcza się w łaźni chłodzonej wodą z lodem. Następnie w bocznych szybach montuje się termometr i wkraplacz, a w środkowej umieszcza się mieszadło z końcówką teflonową. Do tak przygotowanej kolby wprowadza się 26,5 g aldehydu benzoesowego ($d = 1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 43,5 g acetonu ($d = 0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i 50 cm³ metanolu. W zlewce przygotowuje się roztwór 0,66 g KOH w 4,4 cm³ wody. Po uruchomieniu mieszadła przygotowany roztwór KOH wlewa się do wkraplacza. Dozowanie KOH przeprowadza się z taką szybkością, aby utrzymać temperaturę 21 – 24°C. Podany zakres temperatury utrzymuje się też przez głębsze lub płytsze zanurzanie kolby w mieszaninie chłodzącej. Po zakończeniu wkraplania usuwa się łaźnię chłodzącą i zawartość kolby miesza jeszcze 90 min. Po tym czasie roztwór z kolby wlewa się do zlewki z 200 g lodu i dodaje 7 cm³ stężonego kwasu octowego. Zimną zawartość zlewki sący się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa niewielką ilością wody z lodem, a otrzymany na sączku osad dokładnie odciska. Uzyskany produkt suszy się kilka dni na powietrzu, a następnie po zważeniu oblicza wydajność reakcji.

Ćwiczenie XXIII. OTRZYMYWANIE KWASU CYNAMONOWEGO

Sprzęt:

2 Kolby okrągłodenne 250 cm³ szlif

3 Zlewki 150, 600 i 800 cm³

3 Menzurki 25, 50 i 100 cm³

Chłodnica powietrzna szlif

Odczynniki:

Aldehyd benzoesowy

Bezwodnik octowy

Octan sodu bezwodny

Na₂CO₃

Wodna chłodnica zwrotna szlif
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym
ciśnieniem

HCl stężony
Papierki uniwersalne
Metanol 33%

W kolbce okrągłodennej umieszcza się 21 g aldehydu benzoowego ($d = 1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 30 g bezwodnika octowego ($d = 1,082 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i 20 g bezwodnego octanu sodu. Po założeniu na kolbkę chłodnicy powietrznej ogrzewa się substraty przez 90 min. Po zakończeniu ogrzewania chłodną zawartość kolby wlewa się do zlewki na 800 cm^3 i alkalizuje nasyconym roztworem Na_2CO_3 . Zalkalizowany roztwór sączy się przez sączek karbowany, a otrzymany przesącz zakwasza stęż. kwasem solnym. Powstały osad odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany surowy produkt kryształizuje się z 70 cm^3 33% metanolu. Przekryształizowany kwas cynamonowy suszy się kilka godzin w suszarce w temperaturze 110°C . Suchy produkt waży się i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XXIV. OTRZYMYWANIE KWASU ADYPINOWEGO

Sprzęt:
Kolba dwuszyjna 250 cm^3 szlif
Zlewka 400 cm^3
2 Menzurki 25 i 100 cm^3
Wkraplacz 50 cm^3 szlif
Chłodnica powietrzna szlif
Płuczka z węzem gumowym
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym
ciśnieniem

Odczynniki:
Cykloheksanon
 HNO_3 stężony
 Na_2CO_3

UWAGA: Ćwiczenie należy wykonać pod digestorium.

Do kolbki dwuszyjnej zaopatrzonej we wkraplacz wprowadza się 120 g stężonego HNO_3 ($d = 1,41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i 2 – 3 kamyczki wrzenne. Do środkowej szyi zakłada się chłodnicę zwrotną, której górny otwór jest połączony węzem gumowym z płuczką zawierającą 200 cm^3 nasyconego roztworu Na_2CO_3 . Po napełnieniu wkraplacza 19,6 g cykloheksanonu ($d = 0,947 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zawartość kolby ogrzewa się aż do rozpoczęcia wrzenia kwasu azotowego(V). Wtedy odstawia się palnik i ostrożnie kroplami

wprowadza się keton wstrząsając co jakiś czas kolbą. Cykloheksanon dodaje się z taką prędkością, aby utrzymać wrzenie roztworu (orientacyjny czas – około godziny). Po wkropleniu całej ilości substratu wstrząsa się kolbą aż roztwór przestanie wrzeć, a następnie przelewa się go do zlewki. Kolbkę popłukuje się szybko około 50 cm³ wody i otrzymany roztwór wlewa do mieszaniny poreakcyjnej. Zawartość zlewki miesza się, chłodzi, a wydzielony osad sączy pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt suszy się kilka godzin w suszarce w temperaturze 110°C, waży i oblicza wydajność reakcji.

5.2.1. Zagadnienia

1. Przedstaw mechanizm elektronowy reakcji powstawania następujących pochodnych:

a. oksymu aldehydu propionowego, b. hydrazonu acetonu, c. fenylohydrazonu aldehydu p-chlorobenzoesowego, d. semikarbazonu 2-pentanonu.

2. Napisz reakcję addycji prostej wodoru do aldehydu 2,4-dibromobenzoesowego. Do jakiej grupy można także zaklasyfikować tę reakcję biorąc pod uwagę substrat i produkt?

3. Napisz równania reakcji do wszystkich ćwiczeń praktycznych zawartych w rozdziale 5.2. i podaj mechanizm elektronowy tych reakcji.

4. Prześledź mechanizm kondensacji aldolowej na przykładzie reakcji aldehydu p-metoksybenzoesowego i acetofenonu. Zastanów się, czy możliwa byłaby reakcja tegoż aldehydu z benzofenonem.

5. Napisz, jakie produkty powstają w wyniku utleniania 3-pentanonu. Porównaj je z produktami utleniania 2-pentanonu.

6. Które z poniżej podanych związków będą wchodzić w reakcję z odczynnikami Tollensa, Fehlinga i Nylandera:

a. propen, b. propanal, c. propanon, d. 2-metylo-1-propanol, e. 2-metylopropanal, f. kwas propionowy, g. 3-hydroksybutanal. Napisz równania zachodzących reakcji.

7. Porównaj produkty oraz mechanizmy reakcji:

a. aldehydu izomasłowego w środowisku alkalicznym,

b. aldehydu 3,5-dimetylobenzoesowego w środowisku alkalicznym.

5.3. PODSTAWIENIE ELEKTROFILOWE W PIERŚCIENIU AROMATYCZNYM

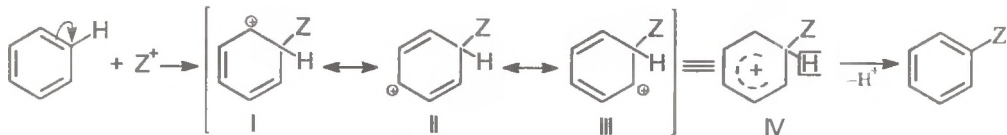
5.3.1. Substytucja elektrofilowa w benzenie

Węglowodory aromatyczne i ich pochodne szczególnie łatwo wchodzą w reakcje podstawienia elektrofilowego (S_E). W reakcjach tych pierścień aromatyczny jest zawsze atakowany przez elektrofilowy czynnik Z^+ . Do typowych reakcji substytucji elektrofilowej w związkach aromatycznych należą

- reakcja nitrowania,
- reakcja sulfonowania,
- reakcja chlorowcowania.

Mimo różnorodności działających czynników elektrofilowych ogromna większość reakcji S_E przebiega wg wspólnego mechanizmu. Prześledźmy ten mechanizm na przykładzie podstawienia elektrofilowego w benzenie.

Odczynnik elektrofilowy Z^+ atakuje pierścień benzenowy w ten sposób, że jedna z par elektronowych sekstetu aromatycznego zostaje z niego odciągnięta i zużyta na związanie tego odczynnika z jednym z atomów węgla pierścienia.



Wskutek tego powstaje przejściowy związek o charakterze kationu, będący hybrydą rezonansową struktur I, II i III, zwany kompleksem σ . Hybryda ta może być również przedstawiona skrótowno wzorem IV. Fragment okręgu zakreślony przerywaną linią symbolizuje 4 zdelokalizowane, pozostałe w pierścieniu elektrony π , które należą do pięciu atomów węgla. Szósty atom węgla, przy którym znajduje się podstawnik Z, ma hybrydyzację sp^3 i jako nasycony jest wyłączony z koniugacji z resztą układu. Powstały kompleks σ jest w pewnym stopniu stabilizowany przez rezonans, z drugiej jednak strony wykazuje dążenie do uzyskania sekstetu aromatycznego. Stabilizacja karbokationu i utworzenie układu aromatycznego następuje przez odszczepienie kationu H^+ i powrót wiązaniowej pary C-H do pierścienia.

W przypadku benzenu, w którym wszystkie atomy węgla są równocenne, reakcja S_E zachodzi na dowolnym atomie węgla. Natomiast w przypadku cząsteczek zawierających nierównocenne pod względem gęstości elektronowej atomy węgla, odczynnik elektrofilowy atakuje ten atom węgla, przy którym jest największa gęstość elektronowa. Z taką sytuacją spotykamy się u węglowodorów o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, u połączeń heterocyklicznych oraz u pochodnych benzenu.

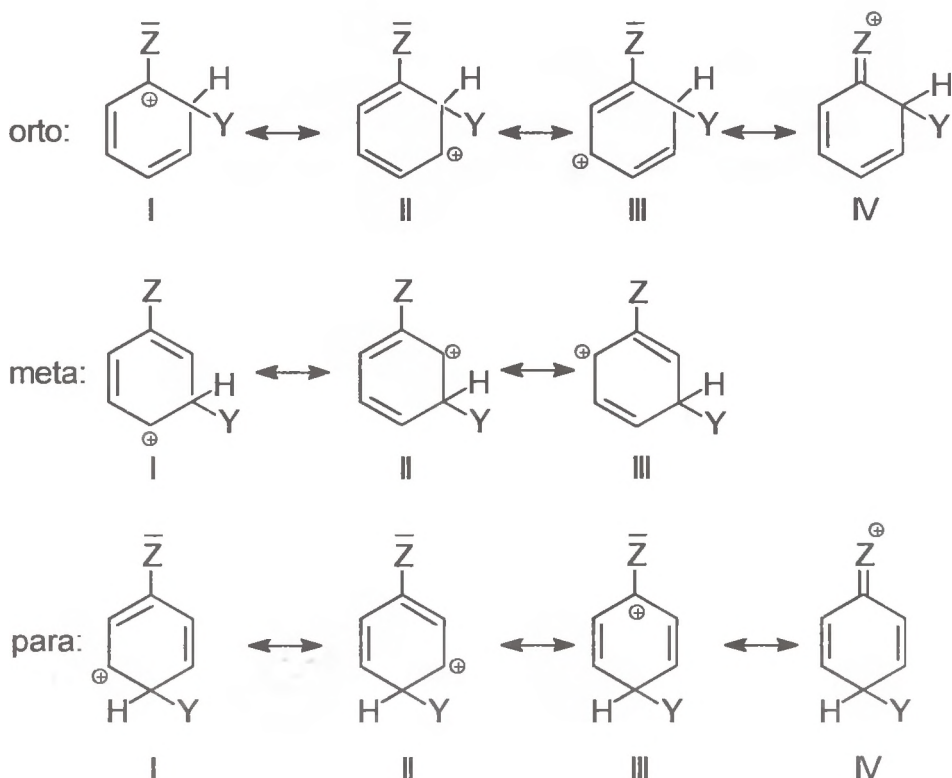
5.3.2. Wpływ podstawnika w pierścieniu benzenowym na reaktywność pochodnych benzenu i kierunek dalszego podstawienia

Jeżeli reakcji S_E ulega monopostawiona pochodna benzenu, wówczas nowa grupa może być kierowana w pozycję orto, meta lub para. Podstawnik obecny w pierścieniu decyduje o tym, którą z wymienionych pozycji zajmie nowa grupa oraz czy reakcja będzie przebiegała szybciej, czy wolniej niż substytucja w benzenie. Podstawniki, które zwiększają szybkość reakcji nazywamy aktywującymi, te zaś, które tę szybkość zmniejszają dezaktywującymi. Ze względu na miejsce, w które kierowane są nowe grupy, podstawniki dzielimy na:

- aktywujące, orto i para kierujące ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, R , Ar),
- dezaktywujące, orto i para kierujące ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$),
- dezaktywujące meta kierujące ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COH}$, $-\text{CN}$).

Wpływ każdej z grup na kierunek podstawienia i reaktywność tłumaczy się wpływem efektu indukcyjnego i rezonansowego na trwałość powstających w reakcji S_E przejściowych kompleksów σ .

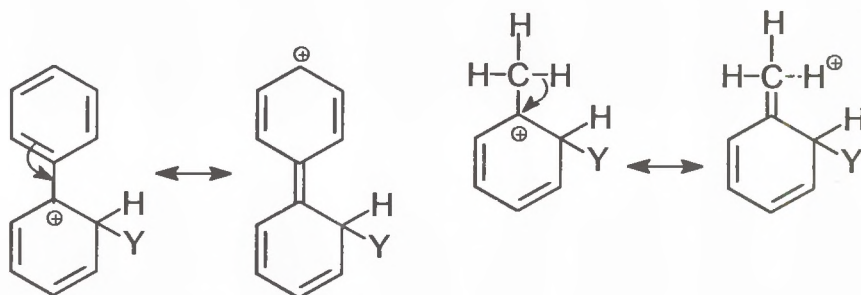
Wzory tych kompleksów dla połączeń orto, meta i para można przedstawić następująco:



We wszystkich podanych strukturach kompleksów σ (I, II i III) pierścien benzenowy jest naładowany dodatnio z tym, że tylko w strukturach orto i para występuje ładunek dodatni na węglu związanym z podstawnikiem Z. Można się zatem spodziewać, że podstawniki Z o elektrodonorowym efekcie indukcyjnym będą stabilizować kompleksy orto i para przez przesuwanie własnych elektronów w kierunku pierścienia. Dla kompleksów orto i para możemy więc napisać jeszcze jedną strukturę rezonansową (IV), której odpowiada niższa energia niż pozostałym, a tym samym największy udział w hybrydzie rezonansowej. Struktury I, II i III są karbokationami, podczas gdy w strukturze IV ładunek dodatni jest na atomie podstawnika związanym z pierścieniem.

Należy więc oczekiwać, że grupy udostępniające pary elektronów będą nie tylko kierowały w pozycje orto i para, ale również ułatwiały reakcje podstawienia elektrofilowego przez zwiększenie szybkości reakcji. Należą tu będą wszystkie wymienione wcześniej podstawniki aktywujące, które dysponują przy atomach związanych z węglem pierścienia wolnymi parami

elektronów. Wśród wymienionych tylko grupy alkilowa i arylowa nie posiadają wolnych par elektronowych, a mimo to kierują w położenie orto i para i działają aktywująco. W grupie arylowej para elektronów sekstetu elektronowego odgrywa taką samą rolę jak wolna para elektronów przy atomie podstawnika, natomiast w grupie alkilowej następuje przesuwanie elektronów w kierunku pierścienia wskutek hiperkonjugacji:



Przedstawione rozumowanie dla podstawników aktywujących orto i para kierujących jest przykładem sytuacji, gdzie efekt indukcyjny i rezonansowy działają zgodnie. W przypadku podstawników orto i para kierujących dezaktywujących jakimi są chlorowce, mamy do czynienia z przeciwnym działaniem tych efektów, w przybliżeniu równoważnym. Atomy chlorowców jako silnie elektroujemne z jednej strony pogłębiają deficyt elektronów w pierścieniu i dezaktywują go, z drugiej zaś strony przesuwają jedną ze swych par elektronów do pierścienia kierując następny podstawnik w pozycję orto i para. W wyniku tych dwóch przeciwstawnych tendencji atomy chlorowców są podstawnikami kierującymi głównie w pozycje orto i para, lecz szybkość reakcji jest mniejsza niż w przypadku substytucji w benzenie.

Rozpatrzmy teraz wpływ podstawników Z dezaktywujących, meta kierujących. Wymienione wcześniej tego rodzaju grupy nie posiadają wolnych par elektronowych przy atomach związanych z węglem pierścienia i wykazują elektronoakceptorowy efekt indukcyjny. Rozpisanie struktur elektronowych tych grup wskazuje nawet, że na atomie podstawnika związanym z węglem pierścienia występuje deficyt elektronów, co powoduje dodatkowe zmniejszenie gęstości elektronowej w pierścieniu. Podane na str. 145 struktury kompleksów σ dla podstawienia meta mają ładunki dodatnie w pozycjach orto i para. Stąd należy oczekiwać, że wszystkie te podstawniki będą kierować nowe grupy w pozycję meta oraz będą działać na pierścień dezaktywująco powodując zmniejszenie szybkości reakcji w porównaniu z substytucją w benzenie.

Na zakończenie powyższych rozważań należy stwierdzić, że przedstawione rozumowanie pozwala nam przewidzieć jedynie główny produkt reakcji elektrofilowego podstawienia, w rzeczywistości mamy bowiem do czynienia z mieszaniną wszystkich izomerów, np. podczas nitrowania nitrobenzenu otrzymuje się 92% m-nitrobenzenu, 7% izomeru orto i 1% izomeru para. W przypadku, gdy mamy do czynienia z podstawnikami orto i para kierującymi, procentowy stosunek obu izomerów zależy przede wszystkim od warunków prowadzenia reakcji (np. od temperatury). Może tu jednak odgrywać rolę efekt przestrzenny podstawnika Z. Jeżeli podstawnik ten jest przestrzennie rozbudowany, wówczas atak nowej grupy elektrofilowej na pozycję orto jest utrudniony i w przeważającej ilości powstaje izomer para.

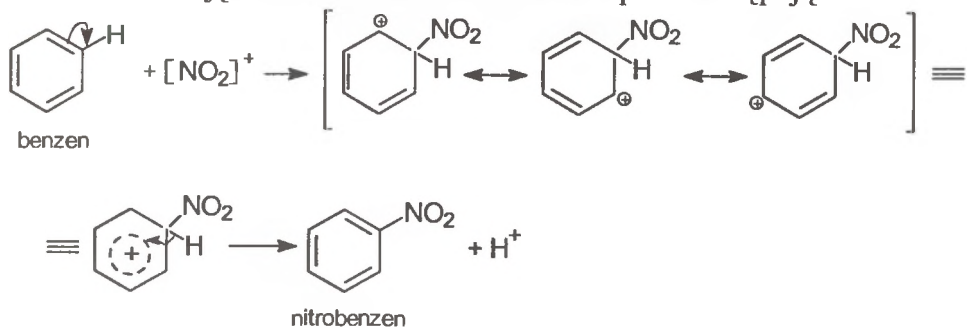
5.3.3. Nitrowanie

Reakcja nitrowania związków aromatycznych polega na podstawieniu atomu lub atomów wodoru w pierścieniu grupą lub grupami nitrowymi NO_2 .

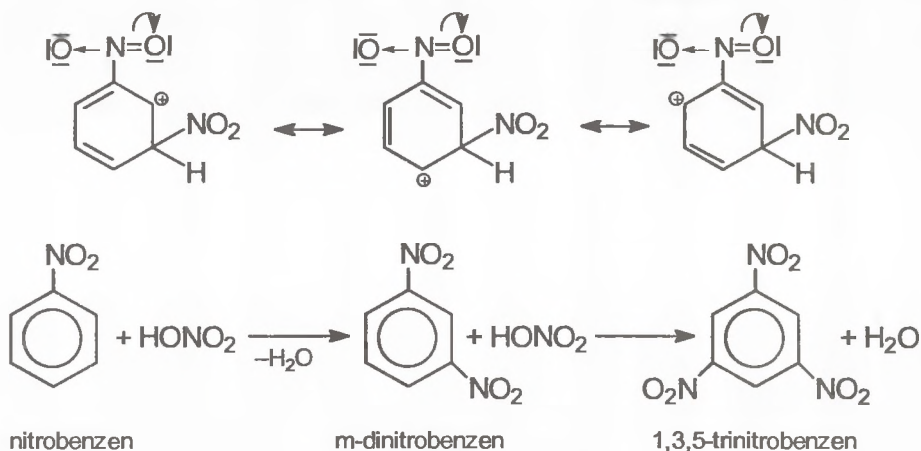
Jako czynnika nitrującego najczęściej używa się tzw. mieszaniny nitrującej składającej się ze stężonego kwasu azotowego(V) i stężonego kwasu siarkowego(VI) w stosunku wagowym 1:2. Między tymi kwasami zachodzi reakcja:



w wyniku której wytwarza się kation nitroniowy $[\text{NO}_2]^+$, będący właściwym czynnikiem elektrofilowym działającym na pierścień aromatyczny. Adekwatnie do ogólnego schematu S_E w związkach aromatycznych, podanego na str. 143 reakcję nitrowania benzenu można zapisać następująco:

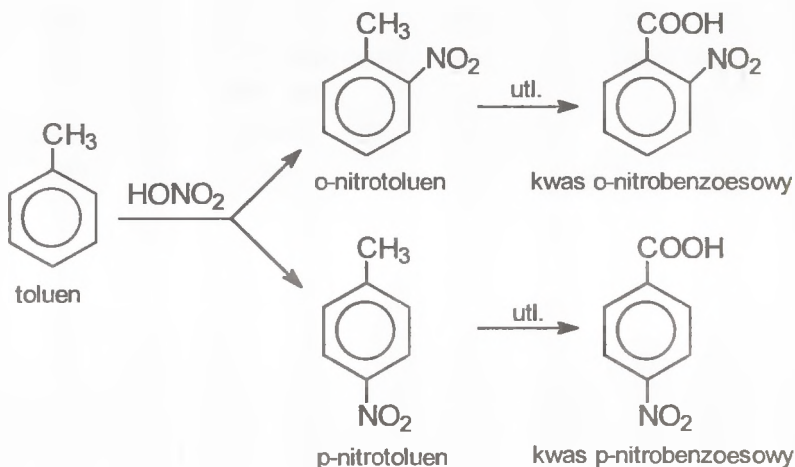


Dalsze nitrowanie nitrobenzenu prowadzi do otrzymania m-dinitrobenzenu i 1,3,5-trinitrobenzenu zgodnie z rozważanymi wcześniej regułami wpływu podstawnika na kierunek i szybkość dalszego podstawienia:



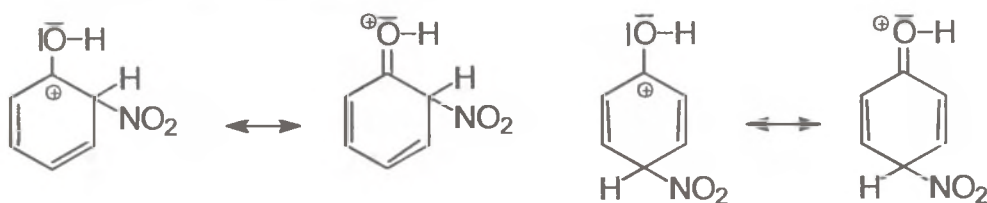
W podobny sposób będą zachowywać się podczas nitrowania inne pochodne benzenu zawierające podstawniki m-kierujące, dezaktywujące, jak np. aldehyd i kwas benzoesowy, estry kwasu benzoesowego, czy kwas benzenosulfonowy. Produktami reakcji ich bezpośredniego nitrowania będą pochodne podstawione w położeniu 3 i położeniach 3 i 5.

Podanej reguły nie należy rozumieć w ten sposób, że otrzymanie pochodnych orto i para związków zawierających podstawniki meta kierujące jest w ogóle niemożliwe. Pochodne takie można otrzymać na drodze pośredniej, np. kwasy o- i p-nitrobenzoesowe można uzyskać przez utlenianie o- i p-nitrotoluenów, które z kolei powstają przez bezpośrednie nitrowanie toluenu:

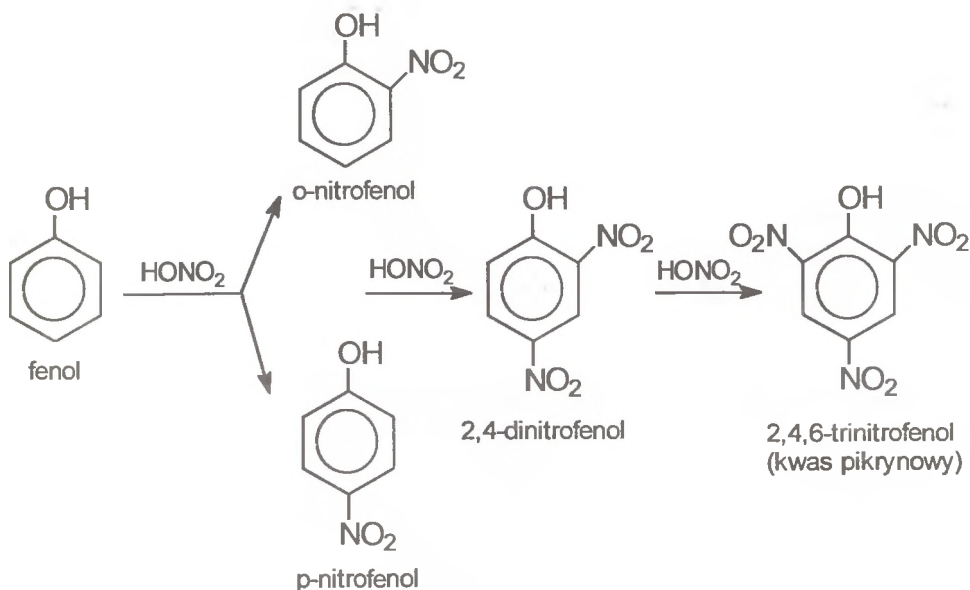


Ze względu na utleniające własności stęż. kwasu azotowego(V) w przypadkach związków zawierających grupy łatwo utleniające się (np. aldehyd benzoesowy) do nitrowania używa się azotanów(V) w obecności stęż. kwasu siarkowego(VI).

W przypadku pochodnych benzenu zawierających podstawniki aktywujące orto i para kierujące nitrowanie zachodzi łatwo i szybko działaniem stężonego lub nawet rozcieńczonego kwasu azotowego(V). Dzięki obecności wolnych par elektronowych na atomie podstawnika związanego bezpośrednio z atomem węgla pierścienia, powstałe w wyniku S_E kompleksy σ (orto i para) ulegają stabilizacji:



Produktami wyczerpującego nitrowania fenolu będą:



W podobny sposób będą ulegać nitrowaniu inne pochodne benzenu posiadające podstawniki aktywujące orto i para kierujące, natomiast w przypadku halogenobenzenów (dezaktywujący wpływ atomu chlorowca) również otrzymamy pochodne orto i para, ale podstawienie zachodzić będzie wolno i pod działaniem mieszaniny nitrującej.

Pierwszym produktem nitrowania fenolu i innych związków zawierających podstawniki orto i para kierujące jest zwykle mieszanina izomerów orto i para. Niekiedy można otrzymać w przeważającej ilości pożądanego izomer (orto lub para) przez odpowiedni dobór warunków reakcji. Jeżeli to nie jest możliwe, wówczas otrzymane dwa izomery oddziela się od siebie stosując jedną z metod rozdzielania mieszanin organicznych, np. w przypadku mieszaniny o- i p-nitrofenoli wydziela się łatwo lotny izomer orto przez destylację z parą wodną, natomiast dla rozdzielania o- i p-nitrotoluenów można stosować wymrażanie.

W węglowodorach aromatycznych o pierścieniach skondensowanych poszczególne atomy węgla nie są równocenne tak, jak to miało miejsce w benzenie, toteż reakcje S_E mogą prowadzić do różnych produktów, co najczęściej jest zależne od warunków, w jakich prowadzi się reakcję. W naftalenie najbardziej reaktywny jest atom węgla w pozycji 1 i produktem nitrowania naftalenu jest w zasadzie wyłącznie 1-nitronaftalen.

Ćwiczenie XXV. OTRZYMYWANIE p-NITROACETANILIDU

Sprzęt:

3 Zlewki 150, 400 i 800 cm³

3 Menzurki 10, 25 i 250 cm³

Wkraplacz 50 cm³ szlif

Termometr 0–100°C

Mieszadło mechaniczne

Łaźnia chłodząca

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Acetanilid

H₂SO₄ stężony

HNO₃ stężony

Kwas octowy stężony

NaHCO₃

Lód

W łaźni chłodzącej wypełnionej drobno potłuczonym lodem umieszcza się zlewkę o pojemności 150 cm³, do której wlewa się 22,5 cm³ stęż. H₂SO₄ i 5 cm³ stęż. kwasu octowego. Otrzymany roztwór miesza się mieszadłem mechanicznym i gdy osiągnie on temperaturę pokojową, dodaje się porcjami 6,7 g acetanilidu. Po obniżeniu temperatury do 0°C wkrapla się z wkraplacza mieszaninę nitrującą (3,5 cm³ stęż. HNO₃ i 8 cm³ stęż. H₂SO₄) z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 10°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę poreakcyjną umieszcza się na 45 min. w lodówce (nie w zamrażalniku), po czym wlewa się ją do zlewki zawierającej 250 cm³ wody z lodem. Otrzymany osad sący się pod zmniejszonym ciśnieniem,

przenosi do zlewki o poj. 800 cm³ i stale mieszając bagietką zadaje 3% roztworem NaHCO₃ do uzyskania odczynu zasadowego (silne burzenie!). Osad sączy się ponownie pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy kilka godzin w temp. 110°C, waży i oblicza wydajność reakcji.

Ćwiczenie XXVI. OTRZYMYWANIE 1-NITRONAFTALENU

Sprzęt:

Kolba dwuszyjna 250 cm³ szlif

2 Zlewki 800 cm³

3 Menzurki 50, 250 i 500 cm³

Termometr 0 – 100°C

Łaźnia wodna

Łaźnia chłodząca

Mieszadło mechaniczne

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Naftalen

HNO₃ stężony

H₂SO₄ stężony

Lód

Do kolby dwuszyjnej zaopatrzonej w termometr i mieszadło wlewa się 30 cm³ stęż. HNO₃ i 40 cm³ stęż. H₂SO₄, kolbę umieszcza się w łaźni chłodzącej wypełnionej lodem i chłodzi do temperatury pokojowej. Następnie intensywnie mieszając wprowadza się przez szeroką szyję 50 g drobno sproszkowanego naftalenu z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 45°C. Po dodaniu całej ilości naftalenu mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej przez 45 min. utrzymując temp. 60°C. Po zakończeniu ogrzewania zawartość kolby wlewa się do zlewki z 500 cm³ wody z lodem. Zlewa się ciecz znad nitronaftalenu, dodaje 200 cm³ wody i mieszając gotuje przez 15 min. (pod digestorium), następnie ponownie zlewa się ciecz znad nitronaftalenu, a pozostałość wlewa do 400 cm³ wody z lodem. Zestalony produkt odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XXVII. OTRZYMYWANIE o- I p-NITROTOLUENU

Sprzęt:

Kolba trójszyjna 250 cm³ szlif

3 Zlewki 50, 100 i 800 cm³

Erlenmajerka 100 cm³ z korkiem szlif

Odczynniki:

Toluen

HNO₃ stężony

H₂SO₄ stężony

2 Menzurki 25 i 500 cm³
Wkraplacz 50 cm³ szlif
Rozdzielacz 1000 cm³
Termometr 0 – 100°C szlif
2 Naczynka wagowe 3 x 3 cm
Szkielko zegarkowe
Mieszadło mechaniczne
Łaźnia wodna
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym
ciśnieniem

CaCl₂ bezwodny
Lód

Na łaźni wodnej umieszcza się kolbę trójszyjną z zamontowanymi w bocznych szybach wkraplaczem i termometrem, a w środkowej mieszadłem. Do kolby wlewa się 18,4 g toluenu ($d = 0,867 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) uruchamia mieszadło i wkrapla uprzednio przygotowaną zimną mieszaninę nitrującą (20 cm³ stęż. HNO₃ i 24 cm³ stęż. H₂SO₄) z taką prędkością, aby temperatura nie przekroczyła 10°C. Po dodaniu całej ilości mieszaniny nitrującej zawartość kolby miesza się jeszcze przez 70 min. ogrzewając na łaźni wodnej i utrzymując temperaturę 60°C. Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę poreakcyjną wlewa się do zlewki z 600 cm³ wody z lodem, dokładnie miesza, a następnie przenosi do rozdzielacza. Otrzymaną mieszaninę o- i p-nitrotoluenu oddziela się od warstwy wodnej, przenosi do erlenmajerki, dodaje 5 g bezwodnego CaCl₂ i wytrząsa przez 15 min., po czym odsącza ciecz przez sączek karbowany od uwodnionego chlorku wapnia. Przesącz w zlewce na 50 cm³ przykrytej szkiełkiem zegarkowym umieszcza się na kilka dni w zamrażalniku lodówki celem wymrożenia izomeru para. Po zakończeniu wymrażania osad odsącza się szybko pod zmniejszonym ciśnieniem do suchej kolbki z tubusem. W przesączu pozostaje izomer orto, a na sączku izomer para. Osad przenosi się szybko do uprzednio zważonego naczynka wagowego, a w drugim naczynku również zważonym umieszcza się przesącz. Otrzymane produkty waży się i oblicza wydajność nitrowania dla poszczególnych izomerów, ogólną wydajność reakcji nitrowania oraz procentowy udział izomerów orto i para otrzymanych w wyniku tej reakcji.

Ćwiczenie XXVIII. OTRZYMYWANIE ALDEHYDU m-NITROBENZOESOWEGO

Sprzęt:

2 Zlewki 250 cm³

2 Menzurki 10 i 50 cm³

Wkraplacz 100 cm³

Termometr 0 – 100°C

Mieszadło mechaniczne

Łaźnia chłodząca

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Aldehyd benzoesowy

H₂SO₄ stężony

KNO₃

Na₂CO₃

Lód

Zlewkę zaopatrzoną we wkraplacz, mieszadło i termometr umieszcza się na łaźni chłodzącej wypełnionej potłuczonym lodem. Do zlewki wprowadza się 11 g KNO₃ i 40 cm³ stęż. H₂SO₄. Gdy temperatura roztworu obniży się do 0°C wkrapla się mieszając 10 g aldehydu benzoesowego ($d = 1,050 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) z taką prędkością, aby mieszanina reakcyjna nie rozgrzała się powyżej 5°C. Po zakończeniu wkraplania zawartość zlewki miesza się jeszcze przez 50 min. utrzymując temp. pokojową, a następnie wlewa do zlewki zawierającej 70 g drobno potłuczonego lodu. Otrzymany osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywa na sączku najpierw 50 cm³ 5% roztworu Na₂CO₃, a następnie zimną wodą. Osad suszy się kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność reakcji.

Ćwiczenie XXIX. OTRZYMYWANIE m-DINITROBENZENU

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 250 cm³ szlif

Zlewka 600 cm³

3 Menzurki 10, 25 i 250 cm³

Chłodnica powietrzna (50 – 60 cm) szlif

Łaźnia wodna

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Nitrobenzen

HNO₃ stężony

H₂SO₄ stężony

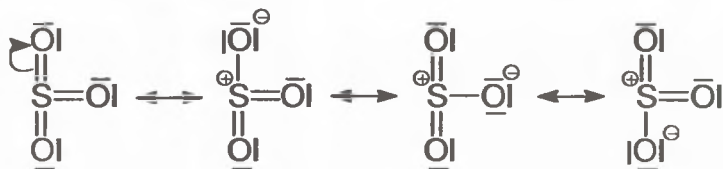
Na gorącej łaźni wodnej umieszcza się kolbę zawierającą 14 cm³ stęż. H₂SO₄ i 10 cm³ stęż. HNO₃ i zaopatrzoną w chłodnicę powietrzną. Roztwór ogrzewa się przez 20 min., po czym dodaje małymi porcjami przez górny otwór chłodnicy 9,8 g nitrobenzenu (d = 1,203 g·cm⁻³). W czasie dodawania nitrobenzenu należy często wstrząsać zawartością kolby. Kolbę z roztworem ogrzewa się jeszcze przez 90 min. wstrząsając nią co 5 min., po czym mieszaninę reakcyjną wlewa się do zlewki z 200 cm³ zimnej wody z lodem. Zawartość zlewki chłodzi się w miarę potrzeby pod bieżącą wodą aż do zestalenia się dinitrobenzenu. Osad sący się pod zmniejszonym ciśnieniem, odciska między warstwami bibuły, suszy kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność reakcji.

5.3.4. Sulfonowanie

Związkami sulfonowymi nazywamy związki zawierające w swym składzie grupę –SO₃M, gdzie M może być atomem wodoru (kwas sulfonowy) lub atomem metalu (sole kwasów sulfonowych – sulfoniany). W związkach sulfonowych atom siarki grupy –SO₃M wiąże się bezpośrednio z atomem węgla grupy alkilowej lub arylovej.

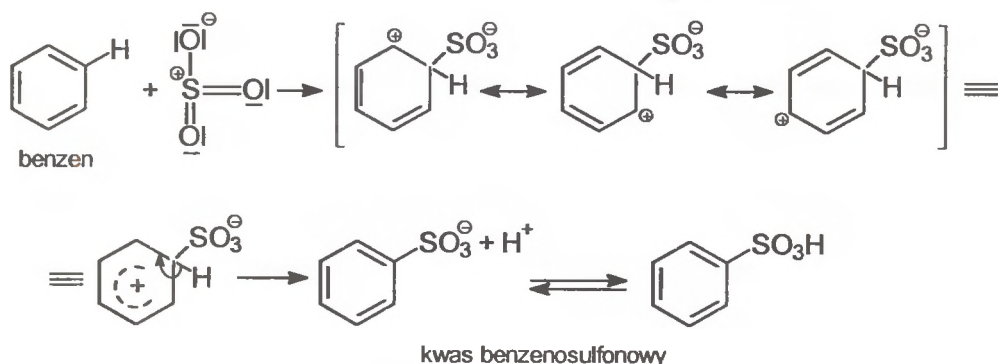
Kwasy sulfonowe oraz ich sole sodowe i potasowe znalazły zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym i farbiarskim. Są one na ogół dobrze rozpuszczalne w wodzie, dzięki czemu są łatwo przyswajane przez organizm jako leki i dobrze wiązane przez włókna tkanin jako barwniki.

Znaczenie praktyczne mają pochodne sulfonowe związków aromatycznych. Sulfonowanie związków aromatycznych przebiega jako S_E pod wpływem stężonego lub dymiącego kwasu siarkowego(VI). Dymiący H₂SO₄ nazywa się także oleum i jest roztworem tlenku siarki(VI) w stęż. H₂SO₄. Fakt, że oleum jest znacznie lepszym czynnikiem sulfonującym niż stęż. H₂SO₄ dowodzi, że właściwym odczynnikiem elektrofilowym atakującym pierścień aromatyczny jest tlenek siarki(VI). SO₃ zawiera elektrofilowy atom siarki:



Podstawienie SO₃ do pierścienia odbywa się zgodnie z ogólnymi zasadami substancji elektrofilowej, z tym że powstający przejściowo podczas sulfonowania kompleks σ jest amfoterem w odróżnieniu od przejściowych

struktur w reakcji nitrowania i chlorowcowania, które są kationami. Kom-
pleks σ ulega stabilizacji przez protonizację i powstaje zdysocjowany kwas
benzenosulfonowy oraz woda (z rozpadu H_2SO_4 na SO_3 i H_2O).

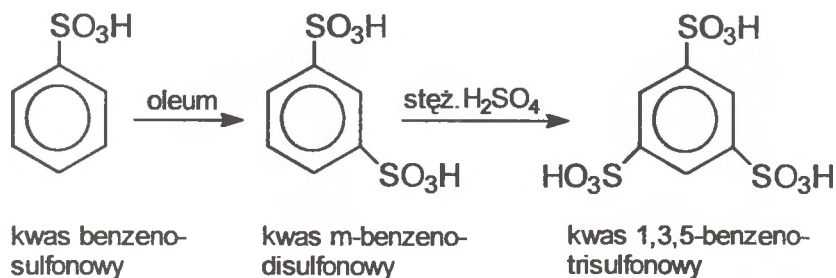


Reakcję sulfonowania benzenu będącą reakcją odwracalną można zapisać
sumarycznie:



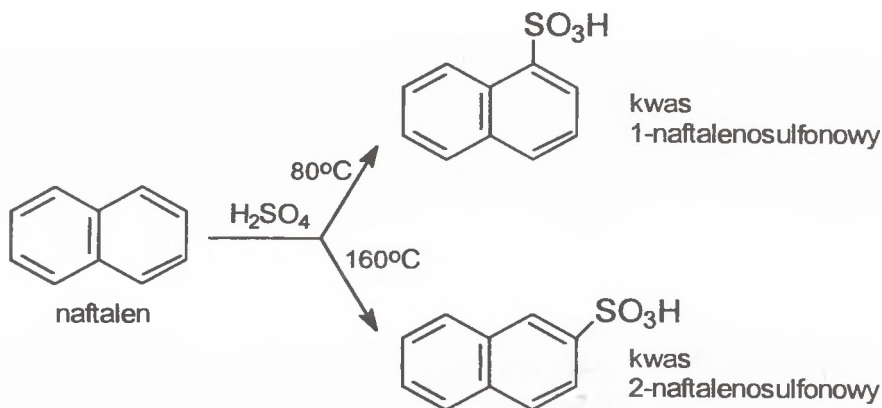
W wyniku reakcji sulfonowania powstaje woda, której obecność cofa reak-
cję. Fakt ten ma znaczenie, jeżeli sulfonujemy w temperaturze poniżej
 100°C , ponieważ wówczas dla związania powstającej wody musimy użyć
nadmiaru stęż. H_2SO_4 . Jeżeli natomiast sulfonowanie prowadzi się w tempe-
raturze znacznie wyższej niż 100°C , wtedy nadmiar czynnika sulfonującego
jest zbyteczny, ponieważ powstająca woda paruje.

Grupa sulfonowa SO_3H jako podstawnik dezaktywujący meta kierujący
będzie kierować następne podstawniki elektrofilowe w pozycje 3 oraz 3 i 5.
I tak kwas benzenosulfonowy poddany dalszemu sulfonowaniu daje kwasy:
m-benzenodisulfonowy i 1,3,5-benzenotrisulfonowy:



Sulfonowanie innych pochodnych benzenu zależy będzie od rodzaju grupy obecnej w pierścieniu (wprowadzającej), co zostało dokładnie omówione w rozdziale 5.3.3. i jest analogiczne do procesów nitrowania.

Reakcją sulfonowania naftalenu można kierować przez odpowiednią kontrolę temperatury i otrzymywać w zależności od potrzeby kwas 1- lub 2-naftalenosulfonowy. W przypadku sulfonowania naftalenu w temp. ok. 80°C otrzymuje się prawie wyłącznie kwas 1-naftalenosulfonowy, natomiast w temp. ok. 160°C tworzy się głównie jego izomer zawierający grupę sulfonową w pozycji 2. Odgrywa tu rolę odwracalność reakcji sulfonowania: jeżeli reakcja przebiega w niższej temperaturze, to otrzymuje się izomer 1-, którego szybkość powstawania jest większa; przedłużenie czasu reakcji i podwyższenie temperatury prowadzi do ustalenia stanu równowagi, w którym powstaje trwalszy izomer 2-.



Ćwiczenie XXX. OTRZYMYWANIE KWASU SULFANILOWEGO (p-AMINOBENZENOSULFONOWEGO)

Sprzęt:

Kolba dwuszyjna 250 cm³ szlif
Kolba okrągłodenna 500 cm³ szlif
2 Zlewki 250 i 400 cm³
2 Menzurki 50 i 250 cm³
Chłodnica powietrzna szlif
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Termometr do 250°C szlif

Odczynniki:

Anilina
 H_2SO_4 stężony
Lód
Węgiel aktywowany

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

W kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w termometr i chłodnicę powietrzną umieszcza się 15,5 g aniliny ($d = 1,022 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 27 cm^3 stęż. H_2SO_4 i 3 kamyczki wrzenne. Zawartość kolby ogrzewa się przez 75 min. utrzymując temperaturę 185°C , po czym wlewa do zlewki ze 100 cm^3 wody z lodem. Otrzymany osad odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem i krystalizuje z 250 cm^3 wody gotując go przez 5 min. z 1 g węgla aktywowanego. Wykrystalizowany kwas sulfanilowy suszy się kilka godzin w suszarce w temperaturze 110°C , a następnie waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XXXI. OTRZYMYWANIE p-TOLUENOSULFONIANU SODU

Sprzęt:

2 Kolby okrągłodenne 250 i 500 cm^3 szlif

Zlewka 1000 cm^3

3 Menzurki 25 , 50 i 100 cm^3

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Toluen

H_2SO_4 stężony

NaHCO_3

NaCl

Lód

W kolbie na 250 cm^3 zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się $36,9 \text{ g}$ toluenu ($d = 0,867 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 19 cm^3 stęż. H_2SO_4 i 3 kamyczki wrzenne. Zawartość kolby często wstrząsając ogrzewa się utrzymując lekkie wrzenie przez 1 godz. Po zakończonym ogrzewaniu mieszaninę reakcyjną wlewa się do zlewki ze 100 cm^3 wody i mieszając dodaje 15 g NaHCO_3 (ostrożnie, silne burzenie), a następnie 40 g NaCl , po czym zawartość zlewki wlewa się do kolby na 500 cm^3 . Kolbę zaopatruje się w wodną chłodnicę zwrotną i jej zawartość ogrzewa do wrzenia, gorący roztwór sączy się przez sączonek karbowany, przesącz chłodzi lodem i odsąca pod zmniejszonym ciśnieniem wydzielony osad. Otrzymaną sól suszy się kilka godzin w suszarce w 110°C , waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XXXII. OTRZYMYWANIE

2-NAFTALENOSULFONIANU SODU

Sprzęt:

Kolba trójszyjna 250 cm³ szlif
Kolba okrągłodenna 1000 cm³ szlif
Zlewka 3000 cm³
2 Menzurki 50 i 1000 cm³
Wkraplacz 100 cm³ szlif
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Termometr do 250°C szlif
Mieszadło mechaniczne
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Naftalen
H₂SO₄ stężony
Na₂CO₃
Węgiel aktywowany
Papierki uniwersalne

Do kolby trójszyjnej wsypuje się 50 g naftalenu. W szyjach bocznych umieszcza się termometr i wkraplacz, a środkową wprowadza się szklaną końcówkę mieszadła tak, aby sięgała do dna kolby. Po uruchomieniu mieszadła ogrzewa się zawartość kolby do temperatury 160°C. Następnie napełnia się wkraplacz 45 cm³ stęż. H₂SO₄. Kwas siarkowy(VI) wkrapla się porcjami cały czas utrzymując temperaturę 160°C. Po dodaniu ostatniej porcji miesza się jeszcze 5 min. utrzymując w dalszym ciągu tę samą temperaturę. Po zakończeniu ogrzewania roztwór wlewa się do kolby zawierającej 600 cm³ wody, dodaje 2 g węgla aktywowanego, 3 kamyczki wrzenne i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną tak, aby mieszanina wrzała 10 minut. Gorący roztwór sący się przez sączonek karbowany do zlewki. Intensywnie mieszając do przesączenia dodaje się porcjami Na₂CO₃ (silne burzenie) do momentu, aż roztwór będzie miał odczyn alkaliczny. Zalkalizowany roztwór chłodzi się, a wydzielony osad odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszy się w suszarce przez kilkanaście godzin w temp. 110°C, waży i oblicza wydajność procesu.

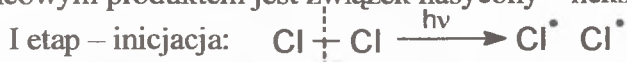
5.3.5. Chlorowcowanie

Chlorowcowanie (halogenowanie) związków organicznych może przebiegać wg różnych mechanizmów i pod działaniem rozmaitych czynników wprowadzających atomy chlorowca. Czynnikami tymi mogą być: wolne chlorowce Cl₂, Br₂ i I₂, chlorowcowodory, chlorek fosforu(III) PCl₃ czy chlorek tionylu SOCl₂.

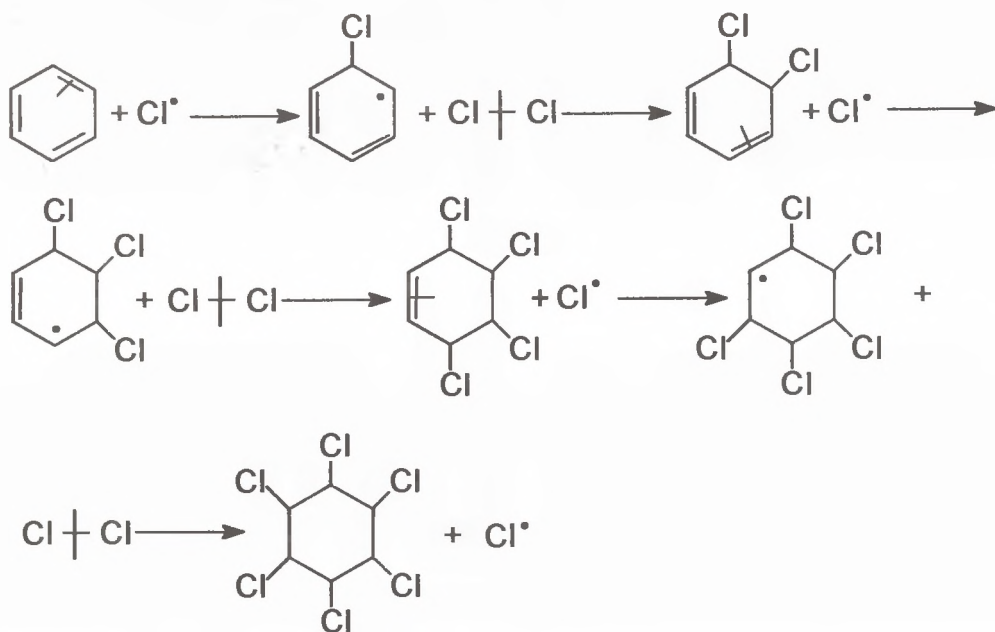
Chlorowcowanie alkanów przebiega wyłącznie wg mechanizmu substytucji rodnikowej S_R i jako takie jest reakcją nieselektywną, tzn. w jej wyniku otrzymuje się mieszaninę różnych chlorowcopochodnych. Natomiast chlorowcowanie węglowodorów nienasyconych może przebiegać w zależności od warunków reakcji jako przyłączenie elektrofilowe A_E lub rodnikowe A_R , a produktami tych reakcji są chlorowcopochodne alkanów.

Chlorowcowanie związków aromatycznych daje produkty zależne również od warunków prowadzenia reakcji. I tak, chlorowcowanie benzenu może zachodzić jako:

a. addycja rodnikowa A_R , jeżeli reakcję prowadzi się na świetle, a jej końcowym produktem jest związek nasycony – heksachlorocykloheksan:



II etap – propagacja:



heksachlorocykloheksan

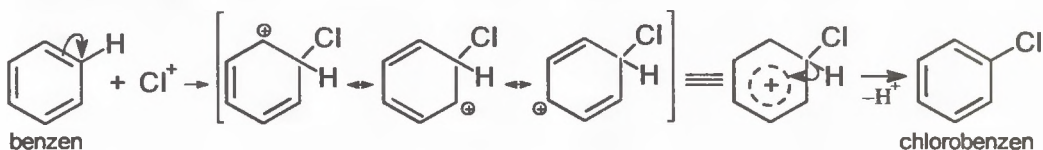
III etap – terminacja: $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$

b. substytucja elektrofilowa S_E , jeżeli chlorowanie przeprowadza się w obecności katalizatorów, jakimi są kwasy Lewisa (FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2).

Wymienione katalizatory mają zdolność tworzenia związków kompleksowych, dzięki czemu polaryzują cząsteczkę chlorowca i wiążą jego anion:



Wytworzony w ten sposób odczynnik elektrofilowy Cl^+ atakuje pierścień aromatyczny:

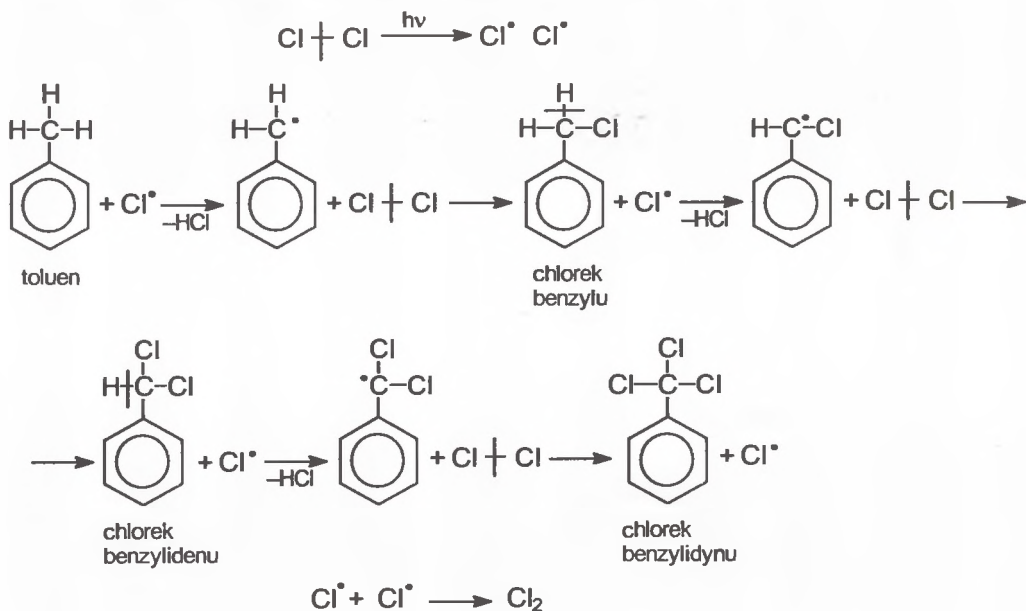


Odszczepiony proton reaguje z FeCl_4^- dając chlorowódor i wyjściowy katalizator:

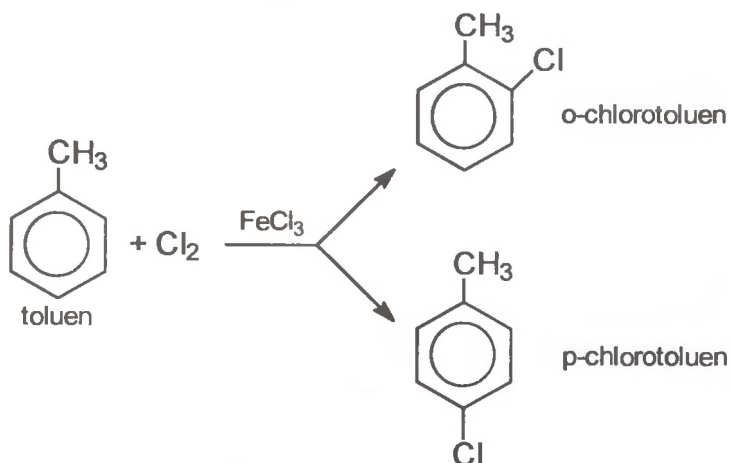


Dalsze chlorowcowanie chlorobenzenu prowadzi do powstania mieszaniny orto i para dichlorobenzenów. Zgodnie z regułami podanymi w rozdziale 5.3.2. reakcja ta zachodzi jednak wolno wskutek dezaktywującego wpływu obecnego w pierścieniu atomu chloru.

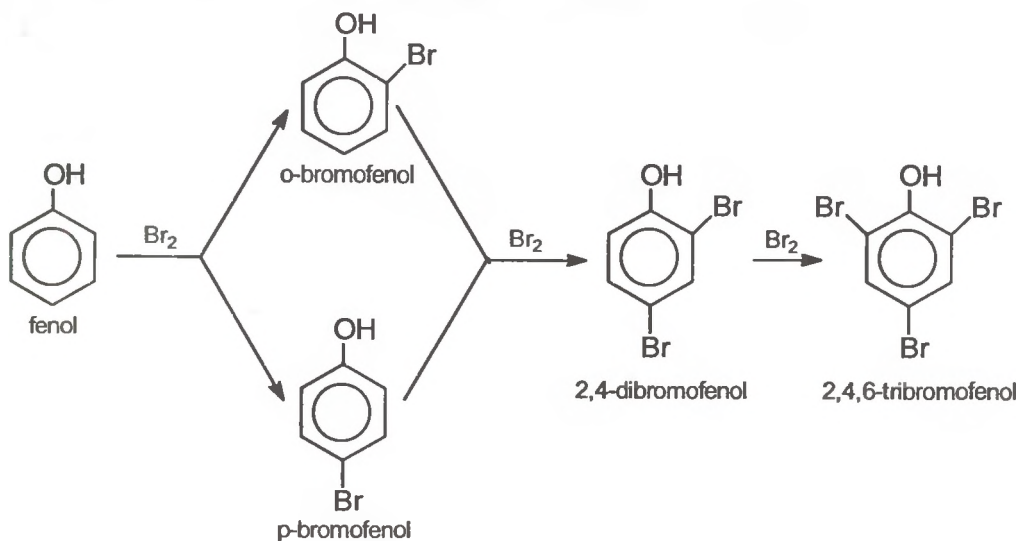
Chlorowcowaniu mogą ulegać także homologi benzeny, a jakość powstałych produktów zależy będzie również od warunków reakcji. Jeżeli np. będziemy chlorować toluen na świetle wówczas reakcja przebiegać będzie w grupie metylowej wg mechanizmu S_R tak samo jak u alkanów, a produktami jej jest mieszanina trzech związków:



Jeżeli natomiast chloruje się toluen w ciemności i wobec katalizatora, wówczas reakcja przebiega jako substytucja elektrofilowa i w jej wyniku otrzymuje się mieszaninę orto i para chlorotoluenów:



W przypadku chlorowania niektórych pochodnych benzeny zawierających podstawniki aktywujące orto i para kierujące, takie jak np. $-\text{OH}$ czy $-\text{NH}_2$ chlorowanie wg mechanizmu S_E przebiega bardzo łatwo i bez udziału katalizatora. Przykładem może być tu reakcja bromowania fenolu, której końcowym produktem jest 2,4,6-tribromofenol:



Ćwiczenie XXXIII. OTRZYMYWANIE 2,4,6-TRIBROMOFENOLU

Sprzęt:

Kolba trójszyjna 1000 cm³ szlif
Kolba okrągłodenna 250 cm³ szlif
Zlewka 600 cm³
2 Menzurki 100 i 500 cm³
Wkraplacz 100 cm³ szlif
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Termometr 0 – 100°C
Mieszadło mechaniczne
Łaźnia chłodząca
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Fenol
Metanol 50%
Nasycony wodny
roztwór bromu
Lód

UWAGA: Ćwiczenie należy wykonywać pod diagestorium.

Kolbę trójszyjną umieszcza się w łaźni chłodzącej wypełnionej lodem i wprowadza do niej 75 cm³ wody i 1,5 g fenolu. W bocznych szyjach umieszcza się termometr i wkraplacz, a środkową wprowadza się końcówkę mieszadła. Po uruchomieniu mieszadła, gdy temperatura roztworu opadnie poniżej 10°C, napełnia się wkraplacz nasyconym wodnym roztworem bromu. Wodę bromową dozuje się taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 10°C. Po około godzinie roztwór nad osadem przyjmuje zabarwienie żółte, co oznacza zakończenie reakcji. Osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i krystalizuje z 320 cm³ 50% metanolu. Otrzymany produkt suszy się kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XXXIV. OTRZYMYWANIE p-JODOANILINY

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 500 cm³ szlif
3 Zlewki 250, 800 (wysoka) i 1000 cm³
Wodna chłodnica zwrotna szlif
3 Menzurki 10, 100 i 500 cm³

Odczynniki:

Anilina
Metanol 40%
NaHCO₃
Lód

Termometr 0 – 100°C

Mieszadło mechaniczne

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Jod
KI

} lub

węgiel aktywowany

{ Odważka ana-

lityczna I₂

{ HCl stęż.

I Przygotowanie roztworu jodu:

a. W zlewce o pojemności 250 cm³ dokładnie rozciera się przez 10 min. 12,7 g jodu i 22 g KI z kilkoma kroplami wody. Następnie dodaje się małymi porcjami 150 cm³ wody intensywnie mieszając, aż do uzyskania roztworu.

b. Zawartość ampułki naważki analitycznej zawierającej 12,7 g jodu w postaci KIO₃ i KI, rozpuszcza się w zlewce, o pojemności 250 cm³ w 150 cm³ wody i dodaje 7 cm³ HCl. Po dokładnym wymieszaniu reagentów dodaje się małymi porcjami energicznie mieszając NaHCO₃ tak długo, aż przestaną wydzielać się bąbelczki gazu (uważać, aby roztworu zbytnio nie zalkalizować nadmiarem NaHCO₃).

II Jodowanie aniliny:

W zlewce o pojemności 800 cm³ zaopatrzonej w mieszadło umieszcza się 5,5 g aniliny ($d = 1,022 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 7,5 g NaHCO₃ oraz 50 cm³ wody. Mieszanie chłodzi się do temperatury 12 – 15°C poprzez wrzucanie do niej kawałeczków lodu. Po uruchomieniu mieszadła dodaje się małymi porcjami (po około 10 cm³) roztworu jodu utrzymując temperaturę około 12°C, przy czym każdą następną porcję dodaje się po odbarwieniu roztworu. Po dodaniu całej ilości roztworu jodu, miesza się jeszcze 10 min., po czym powstały osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i krystalizuje z 300 cm³ 40% metanolu. Krystalizację przeprowadza się gotując roztwór przez 10 min. z 2 g węgla aktywowanego. Otrzymaną p-jodoanilinę suszy się na powietrzu kilka dni, waży i oblicza wydajność procesu.

5.3.6. Zagadnienia

1. Napisz równania reakcji do wszystkich ćwiczeń praktycznych z rozdziału 5.3. i przestaw ich mechanizm elektronowy.

2. Ustal i uzasadnij kolejność szybkości nitrowania następujących związków: a. fenolu, b. nitrobenzenu i c. chlorobenzenu.

3. Napisz reakcje: a. wyczerpującego nitrowania metoksybenzenu, b. wyczerpującego sulfonowania toluenu, c. wyczerpującego chlorowania nitrobenzenu i nazwij produkty pośrednie i końcowe tych reakcji.

4. Wyjaśnij, dlaczego chlorowcowanie aniliny nie będzie zachodzić w środowisku kwaśnym.

5. Uzasadnij, w których z poniżej podanych reakcji S_E koniecznym jest użycie katalizatora: a. sulfonowania kwasu benzeosowego, b. bromowania aniliny, c. chlorowania nitrobenzenu, d. nitrowania toluenu.

6. Jak otrzymać z aniliny: a. m-chloronitrobenzen, b. p-chloronitrobenzen?

7. Czym różni się kompleks σ powstający w reakcji sulfonowania benzeny od kompleksów σ w reakcjach nitrowania i chlorowania benzeny?

8. W jakich warunkach można otrzymać z toluenu chlorek benzylu, a w jakich o-chlorotoluen?

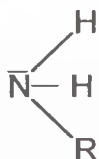
9. W jakich przypadkach do nitrowania związków aromatycznych używa się: a. stęż. HNO_3 , b. KNO_3 ?

10. Czy w reakcji sulfonowania t-butylobenzenu bardziej prawdopodobne jest otrzymanie izomeru orto czy izomeru para?

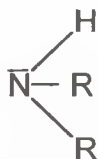
11. Porównaj rozpuszczalność produktów reakcji sulfonowania i nitrowania związków aromatycznych i uzasadnij swoją odpowiedź.

5.4. REAKCJE GRUPY AMINOWEJ

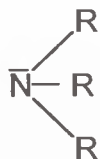
Do amin zaliczamy związki organiczne, których wzór można wyprowadzić z wzoru amoniaku przez podstawienie w nim atomu lub atomów wodoru odpowiednią grupą lub grupami organicznymi (alkilowymi lub aryłowymi). Ze względu na stopień podstawienia azotu grupami organicznymi aminy dzielimy na I-, II- i III-rzędowe. Ponieważ atom azotu posiada wolną parę elektronów zdolną do utworzenia wiązania koordynacyjnego, mogą także istnieć związki, w których jest on czwartorzędowy. Są to sole typu amoniowego.



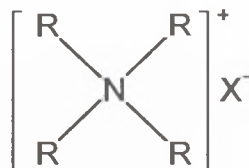
amina
I-rzędowa



amina
II-rzędowa

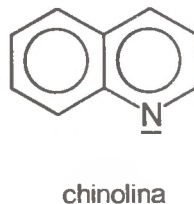
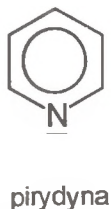
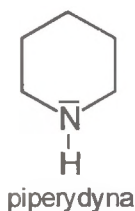


amina
III-rzędowa



IV-rzędowa sól
amoniowa

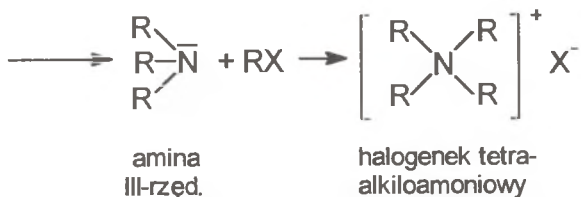
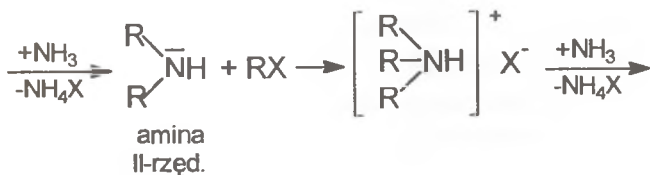
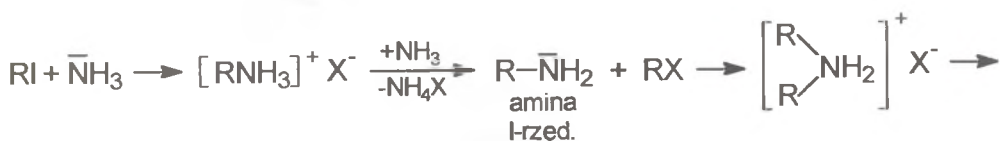
Ponadto azot może również występować jako ogniwo pierścienia w związkach heterocyklicznych i zachowuje on wówczas własności azotu aminowego. Przykładami takich związków są:



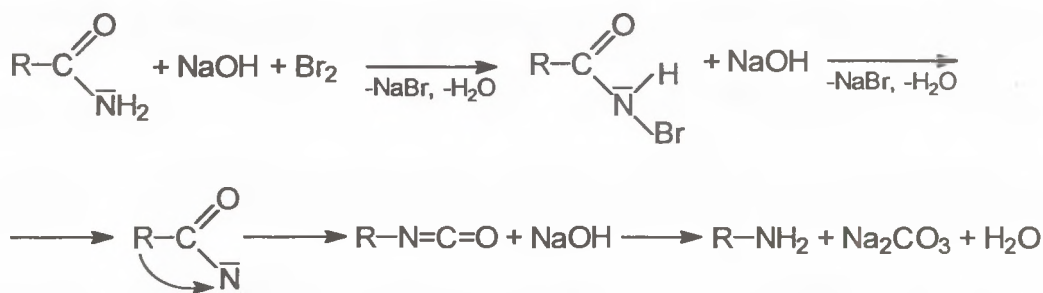
Piperydyna jest aminą II-rzędową, natomiast pirydyna i chinolina aminami III-rzędowymi.

Aminy można otrzymać różnymi sposobami. Najczęściej stosuje się następujące metody (nie dotyczą one azotowych połączeń heterocyklicznych):

1. Reakcja amoniaku z halogenkami alkilowymi. Reakcja ta przebiega łańcuchowo tak, że w jej wyniku otrzymuje się mieszaninę amin o różnej rzędowości. Mieszaninę tę rozdziela się na drodze destylacji lub metodami chemicznymi.



2. Przez degradację Hoffmana, działając na amidy kwasowe bromem w roztworze NaOH:



3. Poprzez redukcję związków azotowych, w których atom azotu wiąże się z atomem węgla reszty organicznej. Związkami takimi są: nitryle RCN , nitrozwiązki RNO_2 , azydki RN_3 i oksymy $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$. We wszystkich przypadkach produktami redukcji są aminy I-rzędowe.

W aminach I-, II- i III-rzędowych atom azotu posiada wolną parę elektronów, dzięki czemu aminy łatwo reagują z odczynnikami elektrofilowymi.

Przykładami reakcji charakterystycznych dla grupy aminowej są:

1. Reakcja amin z kwasami, w wyniku której powstają sole amoniowe:



Reakcja powyższa wskazuje, że aminy posiadają charakter zasadowy. Im łatwiej dostępna dla protonu wolna para elektronów na atomie azotu, tym amina jest mocniejszą zasadą. Dla amin alifatycznych zasadowość wzrasta ze wzrostem rzędowości, dla aromatycznych – maleje.

2. Reakcja acylowania amin (omówiona w rozdziale 5.1.3.).

3. Reakcja utleniania amin (omówiona w rozdziale 5.5.).

4. Reakcja amin z kwasem azotowym(III) (omówiona w rozdziale 5.4.2.).

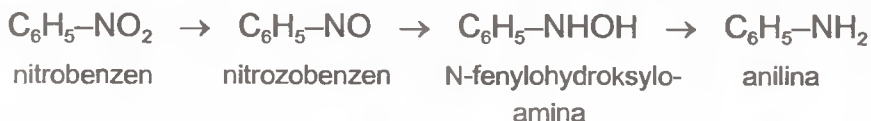
5.4.1. Redukcja nitrozwiązków

W wyniku redukcji nitrozwiązków w zależności od warunków reakcji można otrzymać różne produkty.

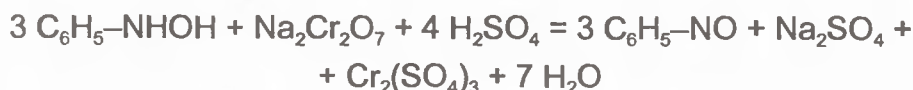
Redukcja w środowisku kwaśnym mocnymi reduktorami prowadzi zawsze do otrzymania amin. Reakcję redukcji nitrozwiązku aromatycznego przy pomocy cynku w obecności kwasu solnego można zapisać cząsteczkowo:



Proces redukcji nitrozozwiązku przebiega przez etapy pośrednie: nitrozozwiązek i N-pochodną hydroksyloaminy wg schematu:



Stosując silne reduktory tych produktów pośrednich nie można wyizolować. Stworzenie warunków, w których reakcja zatrzymałaby się na etapie nitrozozwiązku jest bardzo trudne. Dlatego też preparatywnie nitrozowe pochodne otrzymuje się innymi sposobami, np. nitrozobenzen można uzyskać przez utlenianie N-fenylhydroksyloaminy:



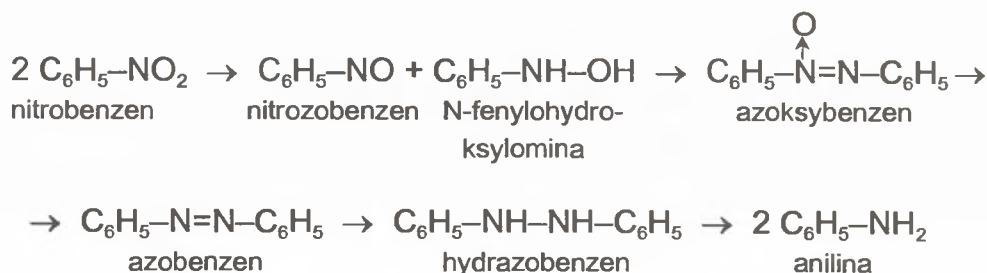
Jako środków utleniających używa się między innymi dichromianu(VI) sodu lub chlorku żelaza(III) w środowisku kwaśnym.

Nitrozobenzen jest substancją nietrwałą. Przechowywany dłużej w stanie zanieczyszczonym szybko się rozkłada, natomiast pochodne nitrozobenzenu wykazują większą trwałość. Podobnie nietrwała jest N-fenylhydroksyloamina. Otrzymuje się ją w niskiej temperaturze i jej dalsze reakcje np. utlenianie do nitrozobenzenu przeprowadza się w temperaturze 0°C. Natomiast pochodne N-fenylhydroksyloaminy są dużo trwalsze. Przykładowo, redukcję metylowych pochodnych nitrobenzenu przeprowadza się w temperaturze wrzenia metanolu, a otrzymaną N-tolilhydroksyloaminę utlenia się do metylnitrozobenzenu w temperaturze pokojowej.

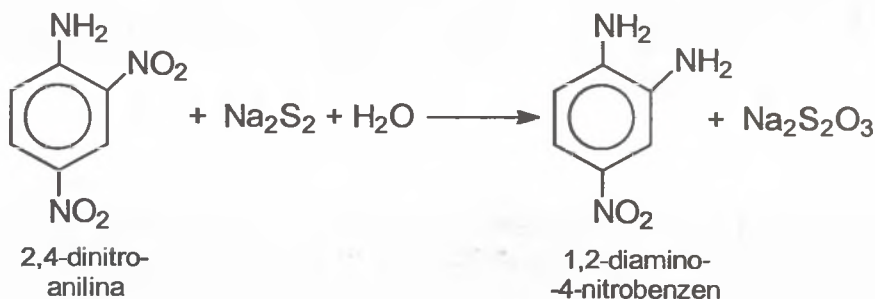
Preparatywnie N-fenylhydroksyloaminę otrzymuje się najczęściej redukując nitrobenzen pyłem cynkowym w obecności chlorku amonu jako buforu lub stosując siarczek amonu:



Redukcja nitrozwiązków w środowisku alkalicznym przebiega odmiennie niż w środowisku kwaśnym. Pośrednimi jej produktami mogą być różne związki, co ilustruje poniższy schemat:



Jak widać z przedstawionych przykładów na jakość otrzymanego produktu redukcji zasadniczy wpływ ma moc reduktora i pH środowiska reakcji. Metalami używanymi do redukcji są przeważnie cynk, żelazo i cyna. Ostatnio jako czynnik silnie redukujący stosuje się glinowodorek litu LiAlH_4 , którego użycie wymaga jednak dużej ostrożności ze względów bezpieczeństwa. Ze środków redukujących na uwagę zasługują jeszcze disiarczki sodu lub amonu, które działają selektywnie. Jeżeli związek ma dwie grupy nitrowe, to redukcji do grupy aminowej ulega tylko jedna z nich:



Ćwiczenie XXXV. OTRZYMYWANIE 1-NAFTYLOAMINY

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif

2 Zlewki 150 i 250 cm³

2 Menzurki 150 i 250 cm³

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Łaźnia wodna

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

1-Nitronaftalen

Metanol

Cynk granulowany

HCl stężony

KOH

Lód

Papierki uniwersalne

W kolbie rozpuszcza się 5,5 g 1-nitronaftalenu w 25 cm³ metanolu, dodaje 22 cm³ stęż. HCl i 7,5 g drobno granulowanego cynku. Po założeniu na kolbę chłodnicy zwrotnej ogrzewa się mieszaninę reakcyjną na łaźni wodnej aż do zakończenia reakcji, o czym świadczy całkowite rozтворzenie się cynku. Gorący roztwór sączy się przez sączek karbowany do zlewki na 250 cm³. Wykryształizowany osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i przenosi do zlewki na 150 cm³ zawierającej 80 cm³ wody z lodem. Do mieszaniny dodaje się KOH, aż do uzyskania odczynu alkalicznego. Otrzymany osad sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XXXVI. OTRZYMYWANIE p-CHLOROANILINY

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 250 cm³ szlif

2 Zlewki 250 cm³

3 Menzurki 50, 100 i 250 cm³

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Łaźnia wodna

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

p-Chloronitrobenzen

HCl stężony

Cyna granulowana

KOH

Metanol 20%

Papierki uniwersalne

W kolbie pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się przez 80 min. 7,5 g p-chloronitrobenzenu, 22,5 g drobno granulowanej cyny, 30 cm³ wody i 90 cm³ stęż. HCl. Gorący roztwór sączy się przez sączek karbowany i wstawia do zamrażalnika w celu silnego wychłodzenia (nie zamrożenia). Wykryształizowany osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i rozpuszcza w zlewce w 150 cm³ wody. Do roztworu dodaje się KOH do odczynu alkalicznego. Wytrącony osad sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem i kryształizuje ze 150 cm³ 20% metanolu. Otrzymany produkt suszy się kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XXXVII. OTRZYMYWANIE **p-CHLORONITROZOBENZENU**

Sprzęt:	Odczynniki:
Kolba okrągłodenna 100 cm ³ szlif	p-Chloronitrobenzen
2 Zlewki 150 cm ³	Cynk pył
3 Menzurki 5, 10 i 50 cm ³	Metanol
Wodna chłodnica zwrotna szlif	NH ₄ Cl
Łaźnia wodna	H ₂ SO ₄ stężony
Zestaw do sączenia	FeCl ₃ 50%
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem	Kwas octowy stężony

W kolbie umieszcza się 50 cm³ metanolu, 5 cm³ wody, 5 g p-chloronitrobenzen, 0,5 g NH₄Cl i 6 g pyłu cynkowego. Na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się zawartość kolby tak, aby utrzymać wrzenie roztworu przez 60 min. Po zakończeniu ogrzewania chłodny roztwór sący się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany przesącz przelewa się do zlewki, zadaje 4 cm³ stęż H₂SO₄, chłodzi i ponownie sący pod zmniejszonym ciśnieniem. Przesącz przenosi się do zlewki i mieszając intensywnie dodaje 9 cm³ 50% roztworu FeCl₃. Powstały osad odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa na sączku 10 cm³ zimnej wody i krystalizuje z 60 cm³ stężonego kwasu octowego (krystalizację przeprowadza się pod digestorium). Otrzymany produkt suszy się kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność reakcji.

Ćwiczenie XXXVIII. OTRZYMYWANIE m-NITROANILINY

Sprzęt:	Odczynniki:
Kolba dwuszyjna 500 cm ³ szlif	m-Dinitrobenzen
Kolba okrągłodenna 250 cm ³ szlif	Na ₂ S
2 Zlewki 250 i 400 cm ³	Siarka
2 Menzurki 25 i 100 cm ³	HCl stężony
Wkraplacz 100 cm ³ szlif	Amoniak stężony
Wodna chłodnica zwrotna szlif	Papierki uniwersalne
Mieszadło mechaniczne	
Zestaw do sączenia	
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem	

W kolbie pod chłodnicą zwrotną ogrzewa się 20 g Na_2S (jeżeli uległ rozplynięciu to 16 cm^3), 70 cm^3 wody i 5 g siarki, utrzymując wrzenie roztworu aż do całkowitego rozтворzenia się siarki. W czasie ogrzewania kolbą należy często wstrząsać.

W kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej we wkraplacz i mieszałko mechaniczne umieszcza się 12,5 g m-dinitrobenzenu i 100 cm^3 wody. Zawiesinę ogrzewa się stale mieszając, a gdy zacznie wrzeć rozpoczyna się wkraplanie otrzymanego uprzednio disiarczku sodu. Wrzenie mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się przez 40 min., przy czym w ciągu pierwszych 20 minut należy wkropić Na_2S_2 . Po zakończeniu ogrzewania roztwór przelewa się do zlewki i chłodzi, po czym sączy pod zmniejszonym ciśnieniem. Odsączony osad gotuje się w kolbie pod chłodnicą zwrotną przez 10 min. z 17,5 cm^3 stęż. HCl i 75 cm^3 wody. Roztwór w kolbie studzi się i sączy pod zmniejszonym ciśnieniem. Przesącz przenosi się do zlewki i zadaje stęż. amoniakiem aż do uzyskania odczynu alkalicznego. Wytrącony osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność reakcji.

5.4.2. Diazowanie

Reakcją diazowania nazywa się reakcję amin pierwszorzędowych z kwasem azotowym(III), a dokładniej z jonem NO^+ , w wyniku której powstają sole diazoniowe. Produkty tej reakcji wykazują bardzo małą trwałość. Aromatyczne sole diazoniowe można otrzymać tylko w roztworze wodnym, przeprowadzając reakcję w temperaturze około 0°C . Natomiast alifatyczne sole diazoniowe już w czasie powstawania ulegają rozkładowi na alkohol, azot i wodę.



Z powyższych względów reakcję diazowania uważa się za charakterystyczną dla I-rzędowych amin aromatycznych.

Diazowanie przeprowadza się najczęściej przy pomocy NaNO_2 w środowisku kwaśnym, wytworzonym przez dodanie nadmiaru HCl . Nadmiar kwasu solnego niezbędny jest do utworzenia jonów NO^+ oraz dostarczenia anionów Cl^- potrzebnych do utworzenia soli diazoniowej. Reakcje diazowania można zapisać sumarycznie:

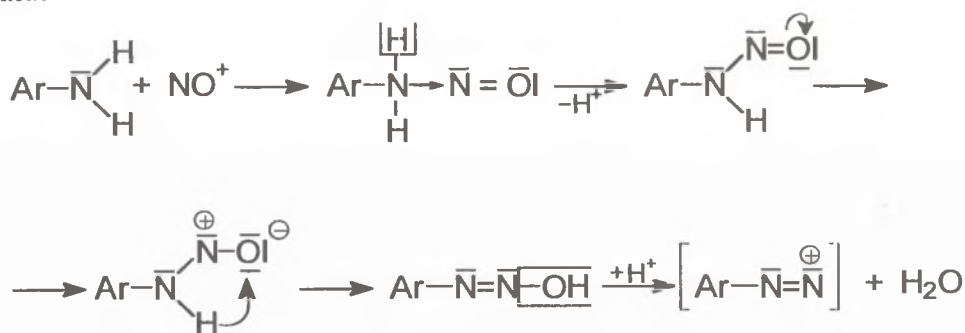


Aminy aromatyczne ulegają reakcji diazowania w roztworach silnie kwaśnych (pH poniżej 3), natomiast aminy alifatyczne w tych warunkach pozostają niezmienione. Powyższe wiąże się z silniejszym charakterem zasadowym amin alifatycznych, które przy takim pH istnieją tylko w postaci chlorowodorków, natomiast słabsze zasady aromatyczne pozostają w równowadze ze swoją solą.

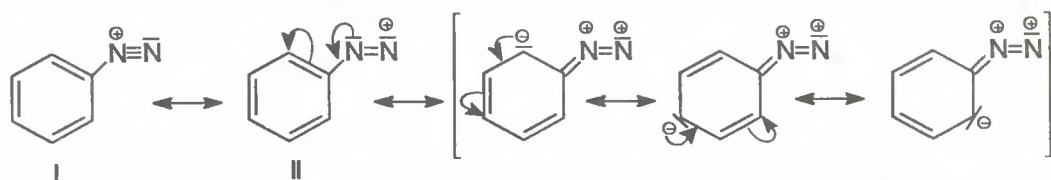
W reakcji diazowania czynnikiem atakującym aminę jest jon NO^+ , który powstaje w reakcji kwasu solnego z NaNO_2 .



Mechanizm reakcji diazowania można przedstawić wg następującego schematu:



Większa trwałość aromatycznej soli diazoniowej w porównaniu z alifatyczną spowodowana jest oddziaływaniem rezonansowym pomiędzy pierścieniem a grupą N_2^+ :

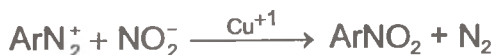


Ze względu na swoją dużą reaktywność sole diazoniowe znalazły zastosowanie w wielu syntezach organicznych, jednak z powodu niewielkiej ich trwałości nie są izolowane w postaci krystalicznej, lecz używane do dalszej przeróbki jako roztwory wodne.

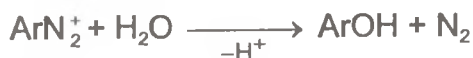
Sole diazoniowe są stosowane jako substraty do licznych reakcji:

1. Podstawienie grupy diazoniowej przez inne grupy lub atomy. Większość tych reakcji zachodzi w obecności jonów miedzi(I) jako katalizatora.

W ten sposób można otrzymać chloro-, bromo-, cyjano- i nitropochodne aryłowe:



Wymiana grupy diazoniowej na jod nie wymaga katalizowania, zachodzi ona już w czasie ogrzewania soli z jodkiem potasu. Podobnie wymiana na grupę hydroksylową zachodzi podczas ogrzewania wodnego roztworu soli diazoniowej:



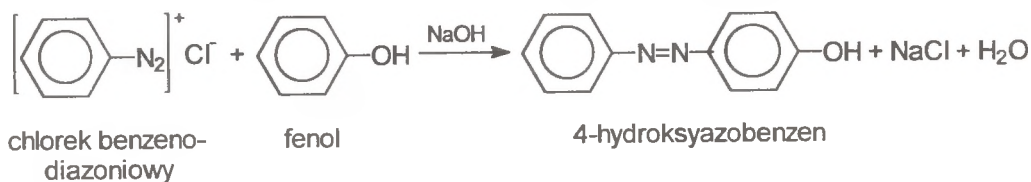
2. Redukcja soli diazoniowych siarczanami(IV) prowadzi do powstania pochodnych hydrazyny:



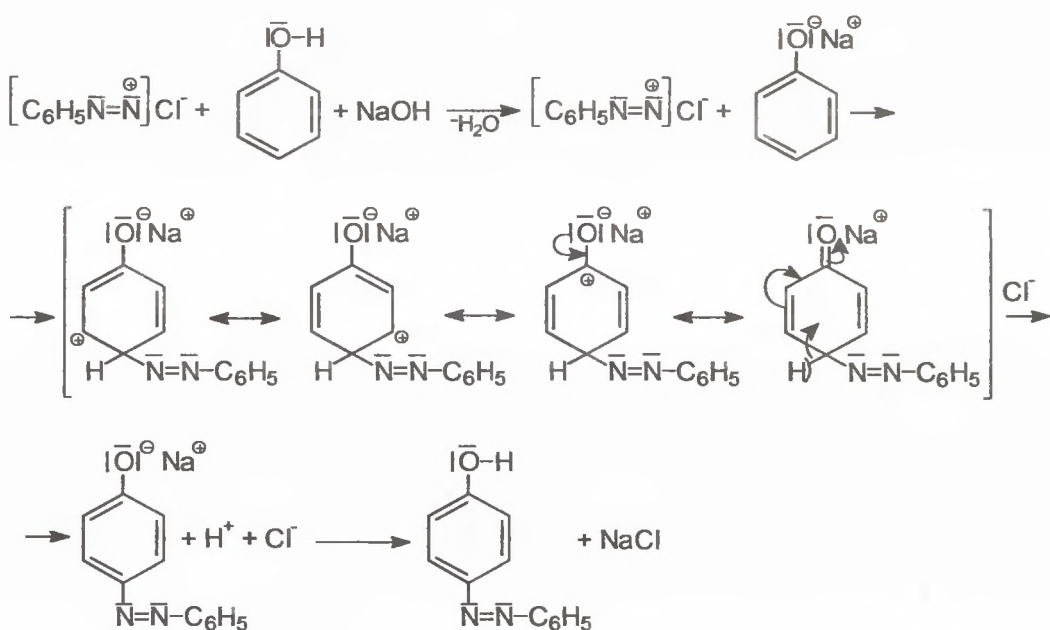
3. Reakcja sprzęgania, w którą wchodzi sole diazoniowe z fenolami lub aminami, w wyniku czego powstają jaskrawo zabarwione związki azowe, mające zastosowanie jako barwniki.

Reakcję sprzęgania z fenolami wykonuje się w środowisku alkalicznym. Przebiega ona zgodnie z mechanizmem S_E w pierścieniu aromatycznym. Sprzęganie następuje w pozycji para względem grupy OH. W przypadku, gdy pozycja para jest zajęta przez inny podstawnik, to sprzęganie zachodzi w pozycji orto.

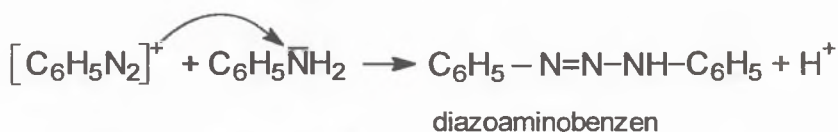
Reakcję sprzęgania fenolu z chlorkiem benzenodiazoniowym w środowisku alkalicznym można przedstawić poniższym równaniem:



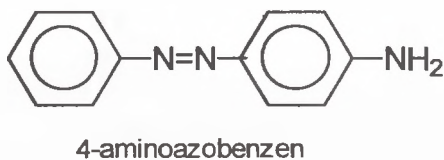
Mechanizm tej reakcji jest następujący:



W czasie sprzęgania soli diazoniowych z aminami aromatycznymi w środowisku obojętnym i zasadowym tworzą się związki diazoaminowe. Jest to spowodowane elektrofilowym atakiem jonu ArN_2^{+} na atom azotu w aminie:

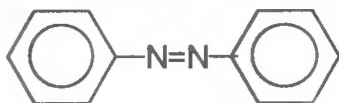


Po zakwaszeniu środowiska reakcji połączenia diazoaminowe przechodzą nieodwracalnie w produkt sprzężenia:



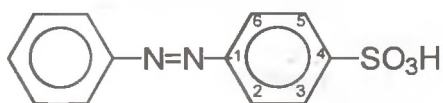
Zasady nazewnictwa związków azowych:

Jeżeli grupa azowa $-N=N-$ łączy się z identycznymi niepodstawionymi grupami aromatycznymi tworząc związki typu $Ar-N=N-Ar$, wówczas nazwę urabia się dodając przedrostek „azo” do nazwy związku macierzystego, np.

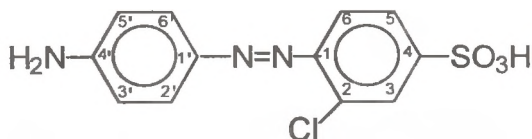


azobenzen

Jeżeli zaś w grupach aromatycznych pochodzących od takiego samego związku macierzystego znajdują się podstawniki, wówczas nazwę tworzy się dodając przedrostek „azo” do nazwy niepodstawionego związku macierzystego, następnie atomy węgla obu pierścieni numeruje się, przy czym jeden zespół cyfr oznacza się za pomocą wskaźników górnych (primów). Przy urabianiu nazwy grupa azowa ma pierwszeństwo przy wyborze najniższego wskaźnika cyfrowego:



kwas azobenzeno-4-sulfonowy



kwas 4'-amino-2-chloroazobenzeno-4-sulfonowy

Ćwiczenie XXXIX. OTRZYMYWANIE KWASU o-JODOBENZOESOWEGO

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 1000 cm³ szlif
4 Zlewki 50, 150, 250 i 800 cm³
3 Menzurki 25, 100 i 1000 cm³
Wkraplacz 50 cm³
Wodna chłodnica zwrotna szlif
Termometr 0 – 100°C
Mieszadło mechaniczne
Łaźnia wodna
Łaźnia chłodząca
Zestaw do sączenia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Kwas antranilowy
(o-aminobenzoesowy)
HCl stężony
NaNO₂
KI
Lód

Zlewkę o pojemności 250 cm³ umieszcza się na łaźni chłodzącej wypełnionej potłuczonym lodem. Do zlewki tej wprowadza się 6,9 g kwasu antranilowego, 11 cm³ stęż. HCl i 55 cm³ wody. Po uruchomieniu mieszadła i oziębieniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 2°C wkrapla się wolno zimny roztwór 3,5 g NaNO₂ w 14 cm³ wody, utrzymując przez cały czas temperaturę w granicach 2–5°C. Po zakończeniu wkrapłania dodaje się roztwór 18 g KI w 30 cm³ stęż. HCl i 30 cm³ wody. Uzyskany roztwór przenosi się na łaźnię wodną i dalej mieszając ogrzewa przez 10 min. utrzymując temperaturę 40–50°C. Po ochłodzeniu wydzielony osad sący się pod zmniejszonym ciśnieniem i krystalizuje z 550 cm³ wody. Produkt suszy się w szuszarce w temp. 110°C, waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XL. OTRZYMYWANIE SUDANU I (1-AZOBENZENO-2-NAFTOLU)

Sprzęt:

2 Zlewki 150 cm³

3 Menzurki 5, 10 i 25 cm³

Wkrapłacz 50 cm³

Termometr 0 – 100°C

Łaźnia chłodząca

Mieszadło mechaniczne

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Anilina

HCl stężony

2-Naftol

NaNO₂

NaOH 10%

Lód

Zlewkę o pojemności 150 cm³ umieszcza się w łaźni chłodzącej wypełnionej lodem. Do zlewki tej wprowadza się 2 g aniliny ($d = 1,022 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 20 g lodu i 6 cm³ stęż. HCl. Po uruchomieniu mieszadła i oziębieniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 2°C rozpoczyna się wolne wkraplanie roztworu 1,6 g NaNO₂ w 3,5 cm³ wody, uważając aby temperatura nie przekroczyła 5°C. Po zakończeniu wkrapłania otrzymuje się klarowny roztwór soli diazoniowej.

W zlewce na 150 cm³ rozpuszcza się 3,1 g 2-naftolu w 14,5 cm³ 10% NaOH. Roztwór miesza się przez 10 min., po czym dodaje 15 g lodu. Gdy temperatura opadnie poniżej 10°C wkrapla się otrzymany uprzednio roztwór soli diazoniowej z taką prędkością, aby nie przekroczyć temperatury 10°C. Po zakończeniu wkrapłania miesza się jeszcze zawartość zlewki przez

40 min. utrzymując temperaturę 7–10°C. Następnie wydzielony osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy w suszarce w temperaturze 110°C, po czym waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XLI. OTRZYMYWANIE ORANŻU METYLOWEGO (4'-N,N-DIMETYLOAMINOAZOBENZENO- -4-SULFONIANU SODOWEGO)

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 250 cm³ szlif

3 Zlewki 100 i 2 x 250 cm³

4 Menzurki 5, 10, 25 i 100 cm³

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Termometr 0 – 100°C

Mieszadło mechaniczne

Zestaw do sączenia

Łaźnia chłodząca

Zestaw do sączenia pod

zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

N,N-Dimetyloanilina

Kwas sulfanilowy

(p-aminobenzenosulfonowy)

Na₂CO₃

HCl stężony

NaNO₂

NaOH

NaCl

Lód

Zlewkę o pojemności 250 cm³ zawierającą roztwór 1,1 g Na₂CO₃ w 20 cm³ wody i 3,5 g kwasu sulfanilowego umieszcza się w łaźni chłodzącej wypełnionej potłuczonym lodem.

Równocześnie w zlewce na 100 cm³ sporządza się roztwór 1,4 g NaNO₂ w 7 cm³ wody z dodatkiem 10 g lodu.

Mieszając chłodzi się roztwór kwasu sulfanilowego do temperatury 3°C, a następnie dodaje 2/3 objętości sporządzonego roztworu NaNO₂ oraz 7 cm³ wody i 4,7 cm³ stęż. HCl. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temp. 3 – 5°C dodaje się pozostałą część roztworu NaNO₂, otrzymując klarowny roztwór soli diazoniowej.

W zlewce na 250 cm³ umieszcza się 2 cm³ wody, 2 cm³ stęż. HCl i 2,4 g N,N-dimetyloaniliny. Mieszając zawartość zlewki przez 25 min. w ciągu pierwszych 10 min. dodaje się otrzymany uprzednio roztwór soli diazoniowej, po czym wprowadza się 3/4 objętości roztworu: 2,5 g NaOH w 8 cm³ wody. Po dalszych 5 min. mieszania dodaje się resztę roztworu NaOH. Mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 15 min., po czym dalej mieszając dodaje porcjami 7 g NaCl. Wysolony związek odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym krystalizuje z 80 cm³ wody. Otrzymany produkt suszy się kilka dni na powietrzu, waży i oblicza wydajność reakcji.

5.4.3. Zagadnienia

1. Napisz równania reakcji do wszystkich ćwiczeń praktycznych z rozdziału 5.4. i przedstaw ich mechanizm elektronowy.
2. W jaki sposób z aniliny można otrzymać: a. azobenzen, b. cyjanobenzen, c. fenol.
3. Podaj, w jakim środowisku i dlaczego będzie najszybciej przebiegać reakcja sprzęgania fenolu z chlorkiem benzenodiazoniowym: a. słabo kwaśnym, b. obojętnym, c. słabo alkalicznym, d. silnie alkalicznym.
4. Jakie produkty powstaną w procesie redukcji 2,4-dinitrotoluenu: a. disiarczkiem sodu, b. cynkiem w środowisku kwaśnym.
5. Zaprojektuj schematy reakcji, wg których można z benzenu otrzymać 4'-aminoazobenzeno-4-sulfonian sodowy.
6. Jaki produkt otrzyma się w reakcji sprzęgania p-metylohydroksybenzenu z chlorkiem m-nitrobenzenodiazoniowym w środowisku zasadowym.

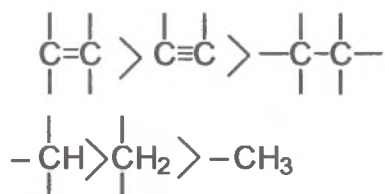
5.5. UTLENIANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Jak wiadomo z kursu chemii ogólnej utlenianiem nazywamy procesy, w których następuje utrata elektronów. Każdemu procesowi utleniania towarzyszy proces redukcji. Substancje utleniające zwane są utleniaczami i w czasie reakcji ulegają redukcji.

Utlenianie związków organicznych w przeważającej liczbie przypadków odbywa się za pomocą substancji nieorganicznych, charakteryzujących się dużym powinowactwem do elektronów. Utleniaczami będą nieorganiczne odczynniki elektrofilowe, takie jak: kwas azotowy(V), ozon, tlen oraz jego związki o charakterze nadtlenków (nadtlenek wodoru, nadtlenki metali, nieorganiczne i organiczne kwasy nadtlenowe), siarka, chlorowce, związki metali o wysokim stopniu utleniania (związki żelaza trójwartościowego, tlenek manganu(IV), manganian(VII) potasu, kwas chromowy(VI), bezwodnik kwasu chromowego(VI) itp.).

Szczególnym przypadkiem utleniania jest odwodornienie polegające na odjęciu z substratu dwóch atomów wodoru (ściślej na odjęciu dwóch elektronów i dwóch protonów).

Łatwość utleniania związku organicznego jest uzależniona od jego nukleofilowości. Dla różnych substratów wzrasta ona ze wzrostem ich nukleofilowości np.:

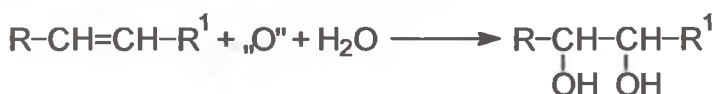


W preparatyce i analityce organicznej reakcje utleniania mają duże znaczenie ze względu na możliwość badania za ich pomocą struktury związków organicznych np. określenie miejsca położenia wiązanie podwójnego w cząsteczce czy określenie miejsca położenia i liczby grup alkilowych w pierścieniu aromatycznym itp.

Przykłady reakcji utleniania związków organicznych

1. Alkeny mogą dawać różne produkty utleniania zależnie od warunków reakcji i mocy utleniaczy np.:

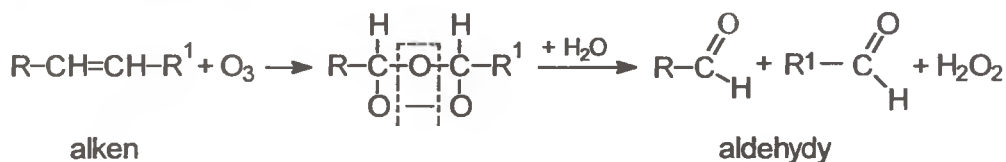
a. W wyniku utleniania alkenów manganianem(VII) potasu w środowisku zasadowym powstają diole:



alken

diol (alkohol diwodorotlenkowy)

b. Ozonoliza alkenów prowadzi do całkowitego rozerwania wiązania podwójnego. Reakcja ta służy do określenia miejsca położenia wiązania podwójnego w cząsteczce.

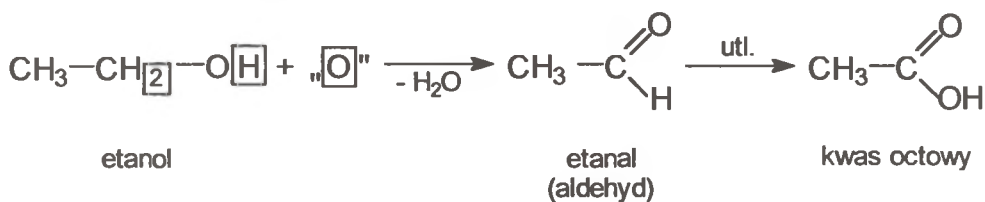


alken

aldehydy

2. Alkohole ulegają również utlenianiu:

a. alkohole I-rzędowe:

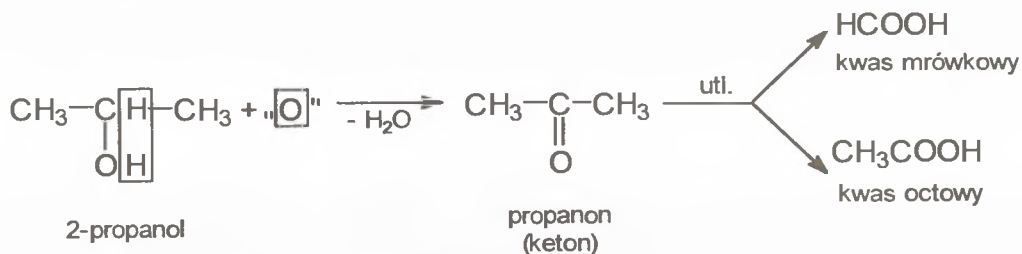


etanol

etanal
(aldehyd)

kwas octowy

b. alkohole II-rzędowe:

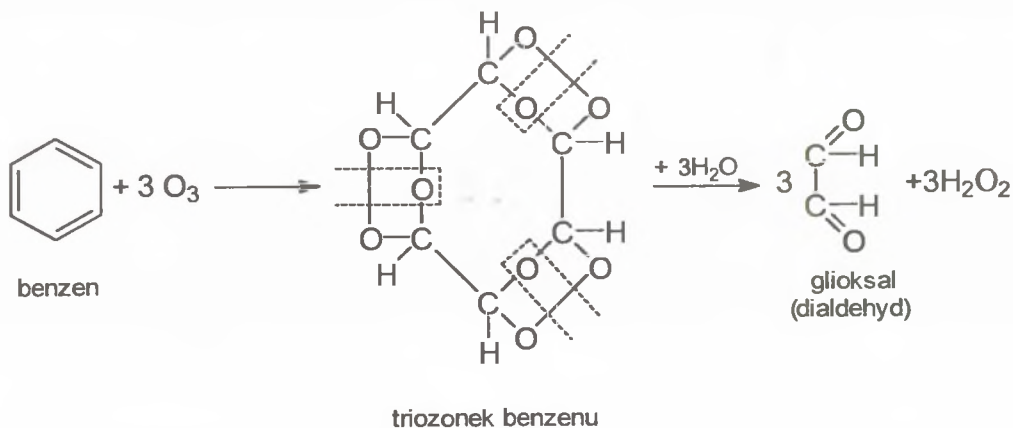


c. alkohole III-rzędowe poddane utlenianiu dają wprost mieszaninę kwasów monokarboksylowych.

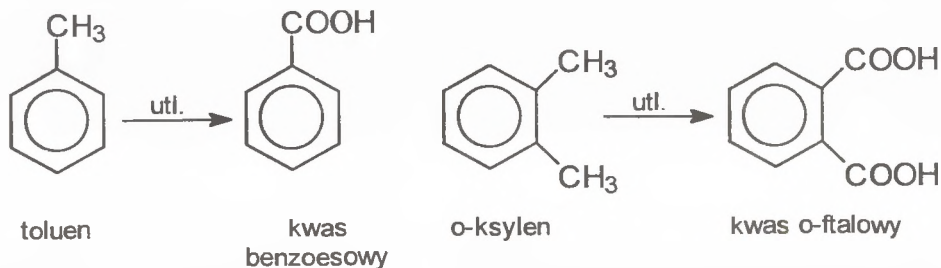
W reakcjach a i b jakość uzyskanych produktów zależy w pierwszym rzędzie od mocy użytego utleniacza.

3. Aldehydy utleniają się łatwo do odpowiednich kwasów (patrz rozdz. 4.3.3. i 5.2.), natomiast ketony ulegają utlenianiu znacznie trudniej (rozdz. 5.2.).

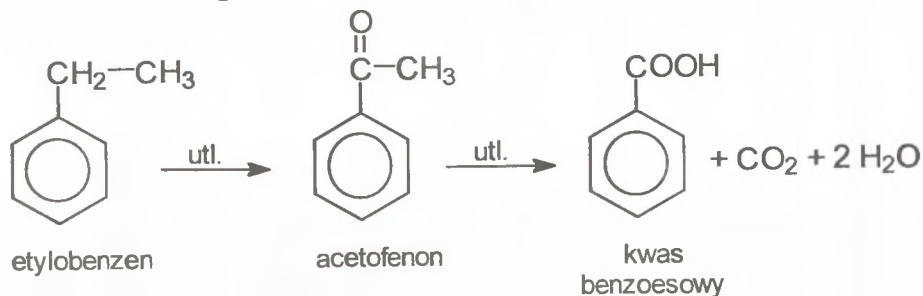
4. Benzen nie ulega działaniu czynników utleniających takich jak mangan(VII) potasu lub kwas chromowy(VI). Jedynie ozon reaguje z benzenem tworząc triozonek, z którego po redukcji i hydrolizie uzyskuje się glioksal:



Natomiast homologi benzeny poddane utlenieniu dają kwasy aromatyczne:



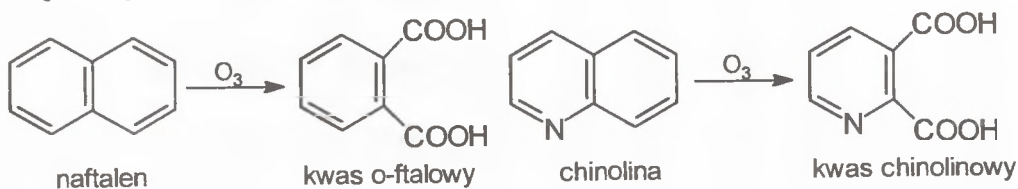
Charakterystycznym jest przy tym fakt, że długość łańcucha bocznego nie ma wpływu na jakość produktów utleniania. Utlenieniu do grupy COOH ulega bowiem tylko atom węgla α łańcucha bocznego, natomiast dalsze grupy węglowodorowe łańcucha bocznego utleniają się do CO_2 i H_2O . Tak więc przykładowo utlenienie metylobenzenu i etylobenzenu prowadzi do kwasu benzoesowego:



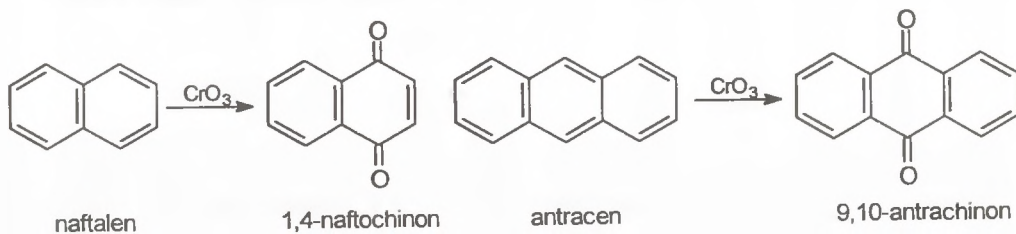
W przypadku utleniania ksylenów otrzymujemy głównie kwasy dikarboksylowe, jednakże stwarzając odpowiednie warunki reakcji można utlenić tylko jedną grupę metylową do karboksylowej uzyskując odpowiednie pochodne metylowe kwasu benzoesowego (kwasy: o-, m-, lub p-metylobenzoesowe czyli toluilowe).

5. Utlenianie związków wielopierścieniowych może prowadzić do powstania różnych produktów.

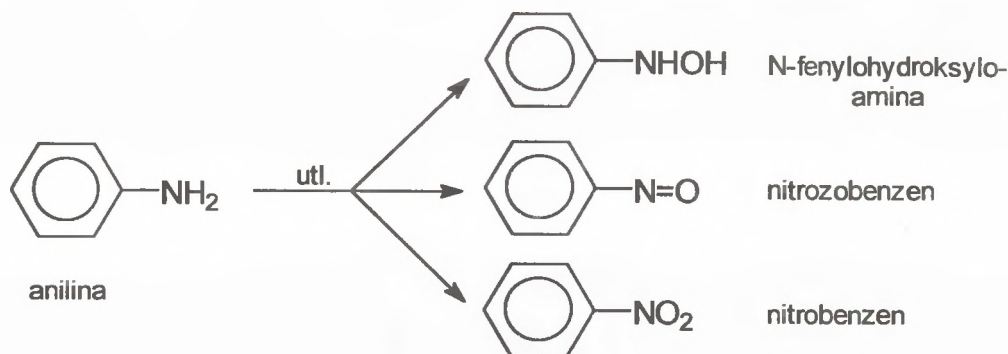
a. Przez działanie silnych środków utleniających, np. ozonu, otrzymuje się kwasy dikarboksylowe (utlenieniu ulega jeden z pierścieni), np.:



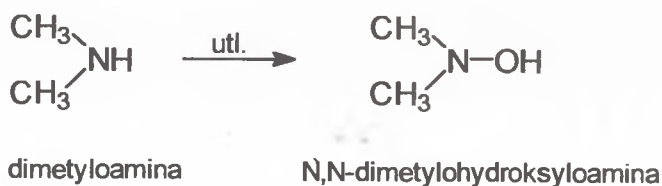
b. Przez działanie na węglowodory wielopierścieniowe bezwodnikiem kwasu chromowego(VI) w obecności kwasu octowego powstają związki o charakterze chinonów, np.:



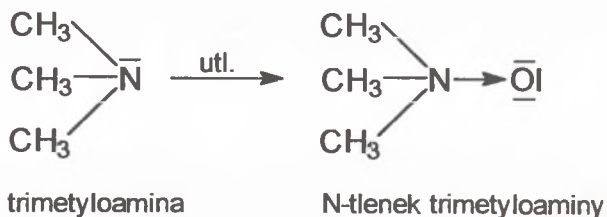
6. Produkty utlenienia amin są zależne od warunków reakcji i jakości czynnika utleniającego. Głównym produktem utleniania pierwszorzędowych amin alifatycznych i aromatycznych są nitrozwiązki, ale utlenienie np. aniliny przy pomocy H_2O_2 lub nadkwasów może prowadzić w zależności od warunków do N-fenylohydroksyloaminy, nitrozobenzenu lub nitrobenzenu:



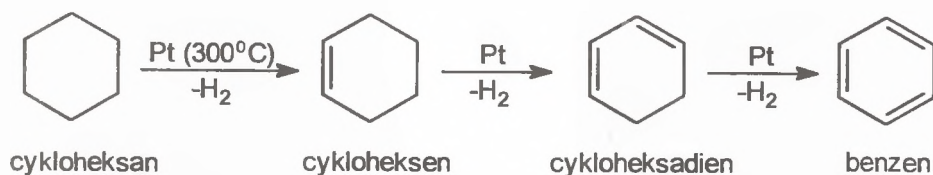
Utlenienie amin drugorzędowych prowadzi najczęściej do odpowiednich pochodnych hydroksyloaminy:



natomiast aminy trzeciorzędowe utleniają się do N-tlenków:



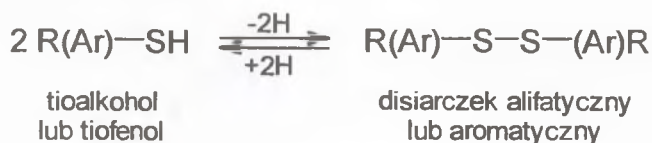
7. Szczególnym przypadkiem utleniania jest odwodornienie. Przykładem takim może być reakcja katalicznego odwodornienia cykloheksanu, w wyniku której powstaje benzen:



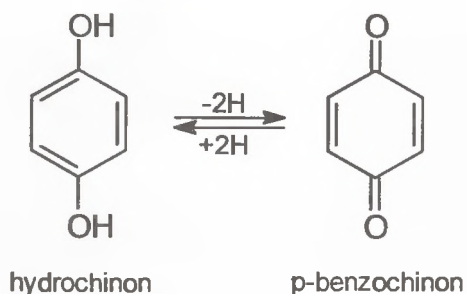
Reakcja ta jest reakcją odwrotną do katalitycznego uwodornienia benzenu.

Reakcje odwodornienia są często reakcjami odwracalnymi. Przykładami mogą tu być:

a. Utlenienie (odwodornienie) tioalkoholi i tiofenoli oraz redukcja (uwodornienie) produktów ich utlenienia. Tioalkohole i tiofenole pod wpływem łagodnych czynników utleniających dają disiarczki, które z kolei w wyniku redukcji np. cynkiem i kwasem solnym przechodzą w odpowiednie tioalkohole i tiofenole:



b. Utlenienie fenoli diwodrotlenowych do chinonów i redukcja tych ostatnich do odpowiednich fenoli:



Ćwiczenie XLII. OTRZYMYWANIE KWASU p-NITROBENZOESOWEGO

Sprzęt:

2 Kolby okrągłodenne 100 i 500cm³ szlif

Zlewka 600 cm³

3 Menzurki 25, 100 i 500 cm³

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Odczynniki:

p-Nitrotoluen

Na₂Cr₂O₇

H₂SO₄ stężony

Węgiel aktywowany

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ umieszcza się 2 g p-nitrotoluen, 8 g Na₂Cr₂O₇ i 20 cm³ wody. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i dodaje porcjami przez górny otwór chłodnicy 14 cm³ stęż. H₂SO₄, stale wstrząsając zawartością. Jeżeli reakcja nie rozpocznie się samorzutnie, to mieszaninę reakcyjną ogrzewa się. Po zakończeniu reakcji roztwór ogrzewa się do wrzenia jeszcze przez 25 min. po czym rozcieńcza 60 cm³ wody, chłodzi, a wydzielony osad odsąca pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany kwas krystalizuje się z 300 cm³ wody, gotując go przez 10 min. z 1 g węgla aktywowanego. Wykryształizowany produkt suszy się w suszarce w temp. 110°C, waży i oblicza wydajność procesu.

Ćwiczenie XLIII. OTRZYMYWANIE KWASU p-N-ACETYLO-AMINOBENZOESOWEGO

Sprzęt:

Zlewka 600 cm³

Menzurka 500 cm³

Termometr 0 – 100°C

Mieszadło mechaniczne

Łaźnia wodna

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

p-Acetylotoluidyna

(p-Metylo-N-acetyloanilina)

KMnO₄

HCl stężony

(COOH)₂ roztwór nasycony

Papierki uniwersalne

Zlewkę zawierającą 300 cm³ wody i 7,3 g p-acetylotoluidyny umieszcza się na łaźni wodnej. Zawartość zlewki miesza się mieszadłem mechanicznym, a gdy temperatura osiągnie 65°C rozpoczyna się dodawanie 21 g KMnO₄. Manganian(VII) potasu dodaje się porcjami w ciągu 60 min. utrzymując temperaturę roztworu 65°C. Gorący roztwór sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem. Przesącz zakwasza się stęż. HCl, co powoduje wytrącanie się osadu. W przypadku gdy uzyskana mieszanina reakcyjna jest zabarwiona na kolor fioletowy należy ją podgrzać do wrzenia i dodawać nasyconego roztworu kwasu szczawiowego aż do odbarwienia. Otrzymany osad sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem, i suszy w suszarce w temperaturze 110°C, a następnie waży i oblicza wydajność reakcji.

Ćwiczenie XLIV. OTRZYMYWANIE 1,4-NAFTOCHINONU

Sprzęt:

Kolba trójszyjna 500 cm³ szlif

2 Zlewki 150 i 600 cm³

4 Menzurki 10, 50, 100 i 500 cm³

Wkraplacz 100 cm³ szlif

Termometr 0 – 100°C szlif

Mieszadło mechaniczne

Łaźnia chłodząca

Łaźnia wodna

Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

Naftalen

CH₃COOH stężony

CrO₃

Lód

Kolbę trójszyjną zawierającą 6,3 g naftalenu, 9 cm³ wody i 81 cm³ stęż. CH₃COOH umieszcza się w łaźni chłodzącej wypełnionej potłuczonym lodem. W bocznych szyjach kolby umieszcza się wkraplacz i termometr, a w środkowej mieszadło. Następnie uruchamia się mieszadło, a gdy temperatura osiągnie 5°C, dodaje się małymi porcjami roztwór 25 g bezwodnika kwasu chromowego(VI) w 30 cm³ stęż. CH₃COOH i 20 cm³ wody, utrzymując temperaturę 5 – 15°C. Po zakończeniu wkraplania zestaw przenosi się na łaźnię wodną i mieszając dalej ogrzewa utrzymując temperaturę 40°C przez 30 min. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wlewa się do zlewki z 250 cm³ wody i pozostawia na 24 godz. Wydzielony osad sący pod zmniejszonym ciśnieniem, suszy w suszarce w temperaturze 110°C, waży i oblicza wydajność reakcji.

Ćwiczenie XLV. OTRZYMYWANIE KWASU m-FTALOWEGO (1,3-BENZENODIKARBOKSYLOWEGO)

Sprzęt:

Kolba okrągłodenna 500 cm³ szlif

Zlewka 1000 cm³

3 Menzurki 10, 50 i 500 cm³

Wodna chłodnica zwrotna szlif

Zestaw do sączenia

Zestaw do sączenia pod

zmniejszonym ciśnieniem

Odczynniki:

m-Ksylen

KMnO₄

Na₂CO₃

H₂SO₄ 50%

(COOH)₂ roztwór nasycony

Papierki uniwersalne

W kolbie okrągłodennej umieszcza się 18 g KMnO_4 , 6 g Na_2CO_3 i 380 cm^3 wody, a następnie dodaje 6 g m-ksylenu ($d = 0,864 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i 3 kamyczki wrzenne. Zawartość kolby ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 75 min. Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę reakcyjną wlewa się do zlewki i do ciepłego roztworu dodaje ostrożnie kroplami 50% H_2SO_4 intensywnie mieszając (wydziela się CO_2), aż roztwór uzyska odczyn silnie kwaśny. Do zakwaszonego ciepłego roztworu dodaje się energicznie mieszając bardzo małymi porcjami nasycony roztwór kwasu szczawiowego (intensywne wydzielanie się CO_2), aż do całkowitego odbarwienia się mieszaniny. Roztwór chłodzi się i sączy pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad na sączku przemycza trzema porcjami wody (po 30 cm^3). Otrzymany produkt suszy się w suszarce w temperaturze 110°C, waży i oblicza wydajność reakcji.

5.5.1. Zagadnienia

1. Napisz równania wszystkich reakcji do ćwiczeń z rozdziału 5.5.
2. Porównaj produkty utleniania 1-pentenu i 2-pentenu za pomocą:
a. KMnO_4 w środowisku alkalicznym, b. ozonu.
3. Podaj, jakie produkty mogą powstać w wyniku utleniania o-amino-toluenu.
4. Napisz wszystkie możliwe produkty utleniania 1,2-etanodiolu.
5. W jaki sposób z etylobenzenu można otrzymać kwas p-chlorobenzo-esowy.
6. Wypisz wszystkie możliwe struktury naftochinonów.
7. Uzasadnij, jak na podstawie reakcji utlenienia można rozróżnić aminy o różnej rzędowości.

Rozdział VI

SPEKTROSKOPOWE METODY BADANIA STRUKTURY ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

6.1. WIDMA ABSORPCYJNE

Dominującą rolę w ustalaniu struktury cząsteczek związków organicznych odgrywają obecnie metody spektroskopowe. Polegają one na badaniu wzajemnego oddziaływania cząsteczek i promieniowania elektromagnetycznego. Promieniowanie to może być przez cząsteczkę pochłaniane (absorbowane) lub wysyłane (emitowane). Jeżeli bada się zależność zmian absorpcji od długości fali promieniowania elektromagnetycznego otrzymuje się wykres zwany widmem absorpcyjnym, natomiast wykres obrazujący zależność zmian emisji od długości fali tegoż promieniowania zwie się widmem emisyjnym. W badaniu struktury związków organicznych wykorzystuje się tylko widma absorpcyjne.

Promieniowane elektromagnetyczne zależnie od częstości charakteryzuje się różną energią, określoną wzorem:

$$E = h \cdot \nu$$

gdzie: E – energia w ergach,

h – stała Plancka = $6.67 \cdot 10^{-20}$ J·s

ν – częstość w s^{-1}

Z kolei częstość związana jest z długością fali zależnością:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

gdzie c – szybkość światła = $3 \cdot 10^{10}$ cm/s

λ – długość fali w cm,

a zatem wzór na energię można zapisać w postaci:

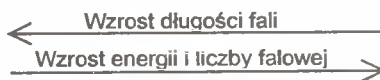
$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Jak więc wynika z powyższej zależności absorpcja lub emisja promieniowania przez cząsteczkę jest związana ze zmianami jej energii wewnętrznej. Upraszczając nieco zagadnienie, można przyjąć, że energia wewnętrzna cząsteczki jest sumą energii elektronów, energii drgań (oscylacji) atomów tworzących cząsteczkę oraz energii obrotu (rotacji) całej cząsteczki:

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}$$

Określone rodzaje energii tworzą poziomy energetyczne cząsteczki. Przejścia między poszczególnymi poziomami będą więc związane z absorpcją lub emisją ściśle określonych kwantów promieniowania oraz pojawieniem się w widmie pasm przy odpowiedniej długości fali (Rys. 52). przejścia między poziomami rotacyjnymi wymagają energii rzędu 10^{-2} – 10^{-3} kJ/mol i są wywoływane przez promieniowane mikrofalowe (λ od 0,003–100 cm). Przejścia między poziomami oscylacyjnymi charakteryzują się energią rzędu kilkudziesięciu kJ/mol i są powodowane przez promienie podczerwone (λ od 5–50 μ m). Przejściom oscylacyjnym towarzyszą zwykle liczne przejścia rotacyjne wymagające znacznie mniejszej energii. Wreszcie przejścia między poziomami elektronowymi są najwyższej energetyczne (od kilkudziesięciu do kilku tysięcy kJ/mol) i są wywoływane przez promieniowanie widzialne i nadfioletowe (λ od 100 – 800 nm).

λ	50 μ m	5 μ m	0,8 μ m	0,4 μ m	0,1 μ m
			800 nm	400 nm	100 nm
Zakres dalekiej podczerwieni (widma rotacyjne i długofalowe widma oscylacyjne)	Zakres widm oscylacyjno-rotacyjnych	Zakres bliskiej podczerwieni (widma oscylacyjno-rotacyjne i długofalowe widma elektronowe)	Zakres widzialny	Zakres nadfioletu	Zakres promieniowania rentgenowskiego (przejścia elektronów wewnętrznych powłok)
			Przejście elektronów zewnętrznych powłok		



Rys. 52. Zakresy promieniowania elektromagnetycznego

Długość fali λ może być wyrażona w różnych jednostkach zależnie od zakresu promieniowania elektromagnetycznego. W zakresie nadfioletu długość fali jest wyrażana w nanometrach (nm) lub angstrémach Å ($10 \text{ Å} = 1 \text{ nm}$). W zakresie podczerwieni jednostkami, w których wyraża się λ są mikrometry (μm) ($1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$). Określenia położenia pasm w podczerwieni można także dokonać przez podanie tzw. liczby falowej, korzystając z zależności, że:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

gdzie: $\bar{\nu}$ – liczba falowa w cm^{-1}

λ – długość fali w cm

Liczba falowa jest więc liczbą fal mieszczących się na odcinku 1 cm. W podczerwieni korzysta się najczęściej z liczb falowych, ponieważ przyjmują one wartości całkowite, natomiast długości fal są wyrażone w wartościach ułamkowych. Korzystając z powyżej podanego wzoru łatwo jest przeliczyć λ na $\bar{\nu}$ i odwrotnie, pamiętając o przeliczeniu jednostek, np.:

$$\lambda = 5,17 \mu\text{m} = 5,17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{5,17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}} = \frac{10000}{5,17} \text{ cm}^{-1} = 1936 \text{ cm}^{-1}$$

Cechami charakterystycznymi każdego widma absorpcyjnego są: położenie, intensywność i obrys pasma.

Położenie pasm jest odczytywane na osi odciętych wykresu widma i podawane w odpowiednich jednostkach długości fali λ lub w liczbach falowych $\bar{\nu}$.

Intensywność pasm jest miarą ilości energii zaabsorbowanej przez próbę i odczytuje się ją na osi rzędnych wykresu. Wielkość ta może być wyrażona liczbowo lub orientacyjnie opisowo. W pierwszym przypadku odczytana liczba jest charakterystyczna tylko dla danego aparatu, warunków pomiaru, składu próbki i jej grubości. W drugim przypadku określa się tę intensywność jako słabą, średnią lub mocną.

Obrys pasma podawany jest opisowo jako szeroki, wąski, ostry, rozmyty itp.

Widma absorpcyjne są przedmiotem badań różnych rodzajów spektroskopii:

Spektroskopia mikrofalowa jest metodą badania widm rotacyjnych cząsteczek. Nie znajduje ona jednak szerszego zastosowania ze względu na skomplikowaną aparaturę i trudności z interpretacją uzyskanych widm. Ponadto zasięg tej metody ograniczony jest tylko do cząsteczek posiadających trwały moment dipolowy.

Spektroskopia w podczerwieni IR (ang. *infra red*) służy do badania widm oscylacyjno-rotacyjnych i dostarcza informacji o występujących w cząsteczce wiązaniach i grupach funkcyjnych.

Spektroskopia w nadfiolecie UV (ang. *ultra-violet*) i światle widzianym jest metodą badania widm elektronowych i dotyczy przejść elektronowych, którym towarzyszą przejścia oscylacyjne i rotacyjne. Widma UV dostarczają wiadomości o układzie elektronów w cząsteczkach.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR (ang. *nuclear magnetic resonance*), w której wykorzystuje się fakt, że promieniowanie elektromagnetyczne może oddziaływać nie tylko na całą cząsteczkę związku, ale także na jądra poszczególnych atomów posiadające własności magnetyczne. Właściwościami takimi obdarzone są jądra takich izotopów, których liczba masowa jest niepodzielna przez 4. Jeżeli jądra takie umieści się w zewnętrznym polu magnetycznym, wówczas mogą one zajmować różne poziomy energetyczne. Przejścia między takimi poziomami wymagają energii rzędu 10^{-6} kJ/mol i są wywoływane przez promieniowanie o długości fal rzędu kilku metrów (zakres fal radiowych). Energia potrzebna do przeniesienia jądra z niższego poziomu energetycznego na wyższy zależy od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego, od którego zależy z kolei tzw. częstość absorpcji rezonansowej czyli częstość absorbowanego promieniowania elektromagnetycznego. Częstość rezonansowa jest różna dla jąder różnych izotopów i jest wrażliwa na nawet nieznaczne zmiany w strukturze cząsteczki. W pomiarach NMR wykorzystuje się jądra różnych atomów: ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P . Ze względu na to, że wodór wchodzi w skład prawie wszystkich związków organicznych w badaniach tychże związków najczęściej stosuje się spektroskopię magnetycznego rezonansu jąder atomów wodoru (protonów) czyli **protonowy rezonans magnetyczny PMR** (ang. *proton magnetic resonance*).

6.2. ELEMENTY SPEKTROSKOPII W NADFIOLECIE

Zakres nadfioletu zawarty w granicach długości fal między 400–100 nm został podzielony na tzw. „bliski” (400–200 nm) i „daleki” (200–100 nm) zwany także próżniowym. W zakresie próżniowym bada się prawie wyłącznie substancje w stanie gazowym, toteż dalsze rozważania dotyczyć będą zakresu bliskiego nadfioletu.

6.2.1. Podstawowe prawa

Informacji o badanym związku na podstawie widma UV dostarczają: długość fali, przy której następuje maksimum absorpcji $\lambda_{\max}$ (na osi odciętych) i intensywność tego maksimum (na osi rzędnych).

Intensywność absorpcji można wyrazić jako przepuszczalność promieniowania przez próbkę czyli transmitancję T :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

gdzie I_0 – natężenie promieniowania padającego na próbkę,

I – natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę.

Częściej intensywność pasm określa się za pomocą współczynników absorpcji definiowanych na podstawie prawa Lamberta-Beera, zgodnie z którym część zaabsorbowanego promieniowania jest proporcjonalna do liczby pochłaniających cząsteczek znajdujących się na drodze promieniowania:

$$A = \log \frac{1}{T}$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

gdzie A – absorbancja,

ε – molowy współczynnik absorpcji,

c – stężenie w molach/dm³,

l – grubość warstwy badanej substancji w cm.

Współczynnik ε jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danej substancji i rozpuszczalnika przy określonej długości fali λ .

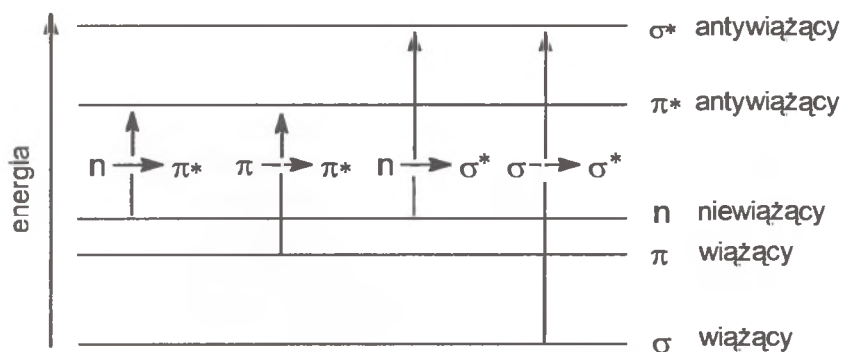
W wykresach widma UV zazwyczaj na ośi rzędnych odkłada się nie wartość ϵ , lecz $\log \epsilon$. Otrzymana krzywa pochłaniania promieniowania jest funkcją długości fali:

$$\log \epsilon = f(\lambda)$$

6.2.2. Przejścia elektronowe

Pod wpływem światła nadfioletowego i widzialnego w cząsteczce związku mogą zachodzić różne typy przejść elektronowych. Aby oddziaływanie promieniowania doprowadziło do absorpcji energii podczas przejścia ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego musi nastąpić zmiana rozkładu gęstości elektronowej. Pochłanianie energii przez związki organiczne w zakresie widzialnym i nadfioletowym pociąga za sobą przejścia elektronów σ, π i n ze stanu podstawowego do stanu o wyższej energii. Za elektrony n uważa się nie biorące udziału w wiązaniach elektrony orbitali heteroatomów: tlenu, siarki, azotu i chlorowców. Orbitale o wyższej energii (stan wzbudzony) nazywają się antywiązącymi i oznaczane są jako σ^* i π^* . Ponieważ elektrony n nie tworzą wiązań, nie mają one przynależnych im orbitali antywiązących.

Rys. 53 przedstawia różne typy przejść elektronowych i odpowiadającą im energię konieczną do określonego przejścia. Wynika z niego, że przejścia $\sigma \rightarrow \sigma^*$ wymagają największej energii i dlatego związki zawierające tylko elektrony σ np. alkany nie wykazują absorpcji w bliskim nadfiolecie, lecz w zakresie próżniowym. Przejścia $n \rightarrow \sigma^*$ wymagają mniejszej energii, absorpcja pojawia się w bliskim nadfiolecie, przy ok. 200 nm. Przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ związane są z nienasyconymi centrami cząsteczki. Podobnie jak przejścia $n \rightarrow \pi^*$ wymagają małych ilości energii i zachodzą przy falach dłuższych bliskiego nadfioletu. Wzbudzenie elektronu z orbitalu wiążącego na tego samego typu orbital antywiązący, a więc przejścia $\sigma \rightarrow \sigma^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ oznacza się jako przejście $N \rightarrow V$, natomiast przejścia z orbitali niewiązących na antywiązące ($n \rightarrow \sigma^*$ i $n \rightarrow \pi^*$) określa się jako $N \rightarrow Q$.



Rys. 53. Niektóre typy przejść elektronowych

6.2.3. Widma UV a struktura związków organicznych

Podczas interpretacji widm absorpcyjnych korzysta się z szeregu podstawowych pojęć. Ogólną zasadą jest, że związki zawierające tą samą grupę funkcyjną absorbują przy zbliżonej długości fali λ i charakteryzują się podobnym współczynnikiem absorpcji ϵ . Grupy atomów zawierające wiązania wielokrotne i atomy z wolnymi parami elektronów, które są przyczyną absorpcji w nadfiolecie, nazywa się **chromoforami**. Typowymi chromoforami są: >C=C< , >C=O , >C=S , >C=N- , -N=N- , $\text{-C}\equiv\text{C-}$, $\text{-C}\equiv\text{N}$.

Na strukturę widm oprócz chromoforów mają także wpływ obecne w cząsteczkach grupy auksochromowe nie posiadające wiązań wielokrotnych, ale zawierające atomy z wolnymi parami elektronów (n). Pospolite grupy auksochromowe to: -OH , -NH_2 , -SH , -OR , -OCH_3 , $\text{-NR}_1\text{R}_2$.

Gdy w cząsteczce związku jest kilka grup chromoforowych, to struktura widma zależy od ich wzajemnego położenia. Jeżeli są one od siebie oddalone, to widmo składa się addytywnie z pasm tych chromoforów, jeżeli zaś są związane z sąsiednimi atomami lub z tym samym atomem, wówczas następuje przesunięcie absorpcji w stronę fal dłuższych, czyli tzw. efekt batochromowy (ang. *red shift*). Efekt batochromowy wywołują także grupy auksochromowe wówczas, gdy są połączone z ugrupowaniami chromoforowymi. Grupy auksochromowe same nie wykazują absorpcji powyżej 200 nm, ale powodują przesunięcie pasm połączonego z nimi chromoforu w kierunku fal dłuższych i wzrost intensywności absorpcji.

Przy interpretacji widm UV można się także spotkać z odwrotnym do batochromowego efektem. Jest to przesunięcie pasm w kierunku fal krótszych, czyli tzw. efekt hipsochromowy (ang. *blue shift*).

Oprócz samej struktury związku na wygląd widma mają wpływ czynniki zewnętrzne, a to rozpuszczalnik, pH oraz temperatura i światło, zwłaszcza słoneczne.

Do pomiarów widma w nadfiolecie należy dobrać taki rozpuszczalnik, który nie reaguje z substancją rozpuszczoną i nie wykazuje absorpcji własnej w badanym obszarze widmowym. W spektroskopii UV najczęściej używanymi rozpuszczalnikami są: nasycone węglowodory, alkohole, etery i woda. W przypadku stosowania rozpuszczalników silnie polarnych trzeba wziąć pod uwagę możliwości bato- lub hipsochromowego przesunięcia pasm.

Wpływ pH środowiska na wygląd widma jest bardzo duży szczególnie wówczas, gdy badane związki mają ugrupowania kwasowe (COOH , SO_3H , OH) lub zasadowe (NH_2 , NR^1R^2). Podobnie istotnym czynnikiem jest temperatura. Z tego względu rozpuszczanie związku przed pomiarem należy wykonać na zimno, ponieważ ze wzrostem temperatury pasma absorpcji przesuwają się batochromowo.

Widma w nadfiolecie wykorzystuje się do badań strukturalnych związków zawierających sprzężone układy wiązań wielokrotnych oraz związków posiadających atomy z wolnymi parami elektronów. Na podstawie tych widm nie można jednak uzyskać zbyt wielu informacji o strukturze cząsteczki i dlatego w aspekcie badań strukturalnych UV jest metodą uzupełniającą, oddającą usługi w powiązaniu z innymi metodami spektroskopowymi (IR, NMR).

Obok zastosowania do badań strukturalnych spektrofotometrię w nadfiolecie stosuje się m.in. do:

- a. oznaczeń ilościowych (wyznaczenie stężeń, ciężaru cząst. i badania kinetyczne),
- b. wyznaczanie stałych dysocjacji kwasów i zasad,
- c. stwierdzenia tożsamości związku przez porównanie widm wzorca i danego preparatu wykonanych w identycznych warunkach.

6.2.4. Widma UV wybranych grup związków organicznych

Niektóre grupy połączeń organicznych, takie jak węglowodory nasycone, alkohole czy etery pochłaniają w dalekim nadfiolecie (poniżej 200 nm). Stąd znajdują zastosowanie jako rozpuszczalniki w badaniach tych związków, które absorbują w bliskim nadfiolecie i świetle widzialnym.

Poniżej zostaną omówione widma UV tylko tych grup związków organicznych, które zawierają najczęściej spotykane chromofory.

6.2.4.1. Alifatyczne węglowodory nienasycone

Alkeny i alkiiny absorbują w zakresie 160 – 180 nm (daleki nadfiolet), przy czym pasma alkinów charakteryzują się mniejszym natężeniem niż alkenów. Absorpcja ta jest przypisywana przejściem $N \rightarrow V$ typu $\pi \rightarrow \pi^*$. W miarę podstawiania alkilami atomów wodoru przy atomach węgla związanych wielokrotnie następuje batochromowe przesunięcie pasm absorpcji.

Alkadieny o układzie izolowanym wiązań podwójnych wykazują takie samo położenie pasm absorpcji jak u pojedynczych chromoforów, jedynie wzrasta intensywność tych pasm. Natomiast u alkadienów o układzie sprzężonym wiązań podwójnych, w których mamy do czynienia z delokalizacją czterech elektronów π , energia potrzebna do wywołania przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ jest znacznie mniejsza. Skutkiem tego następuje batochromowe przesunięcie pasma, absorpcja pojawia się przy wyższych długościach fal i jest silniejsza.

Absorpcję w nadfiolecie wybranych alifatycznych węglowodorów nienasyconych przedstawia tabela 2.

Polieny zawierające dużą liczbę sprzężonych wiązań podwójnych wykazują absorpcję przy falach dłuższych. Jeżeli liczba takich wiązań jest większa od pięciu, związek charakteryzuje się barwą i zaczyna absorbować w świetle widzialnym (karotenoidy).

Tabela 2

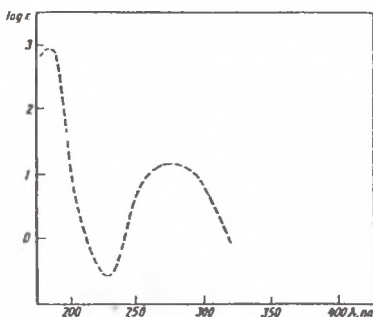
Absorpcja alifatycznych węglowodorów nienasyconych
(typ przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$)

Związek	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	162	15000
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	173	6000
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	177	13000
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ (trans)	179	15000
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ (cis)	183	13000
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \quad \text{R}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \quad \quad \text{R}^4 \end{array}$	196	12000
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	21000
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array}$	220	24000
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	226	21500

6.2.4.2. Związki karbonylowe

Związki karbonylowe zawierające w swym składzie grupę $\text{C}=\bar{\text{O}}$ posiadają charakterystyczne widma UV, podobnie jak i inne połączenia, w składzie których występują heteronuklearne wiązania podwójne, takie jak: $\text{C}=\bar{\text{S}}$, $\text{C}=\bar{\text{N}}$, czy $-\text{N}=\bar{\text{O}}$. Widma tych związków charakteryzują się typowymi dla alkanów pasmami odpowiadającymi przejściom $\text{N} \rightarrow \text{V}$ typu $\pi \rightarrow \pi^*$, a także ze względu na obecność z wymienionych ugrupowań atomów z wolnymi parami elektronów, pojawiają się pasma $\text{N} \rightarrow \text{Q}$ $n \rightarrow \sigma^*$ i $n \rightarrow \pi^*$.

Wszystkie wymienione przejścia można znaleźć w widmach związków karbonylowych: aldehydów, ketonów, kwasów karboksylowych, ich estrów, chlorków, bezwodników i amidów kwasowych. Np. w widmie acetonu (Rys. 54) występują pasma przypisane przejściom: $\lambda_{\text{max}} = 187 \text{ nm}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) i $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ ($n \rightarrow \pi^*$) oraz niewidoczne na rysunku pasmo $\lambda_{\text{max}} = 156 \text{ nm}$ ($n \rightarrow \sigma^*$) pojawiające się w zakresie dalekiego nadfioletu.



Rys. 54. Widmo absorpcyjne UV acetonu w heksanie

Najbardziej charakterystycznym dla związków karbonylowych jest przejście $n \rightarrow \pi^*$ (Tabela 3), które charakteryzuje się:

- małą wartością molowego współczynnika absorpcji ($\epsilon < 100$),
- dużą szerokością bez wyraźnie zaznaczonej struktury oscylacyjnej,
- wrażliwością na działanie rozpuszczalników polarnych.

Ze wzrostem polarności rozpuszczalnika przesuwają się one hipsochromowo. W szczególności silnie działają rozpuszczalniki hydroksylowe, które z grupą karbonylową tworzą wiązania wodorowe: $\text{C}=\bar{\text{O}} \cdots \text{H}-\bar{\text{O}}-\text{R}$.

Tabela 3

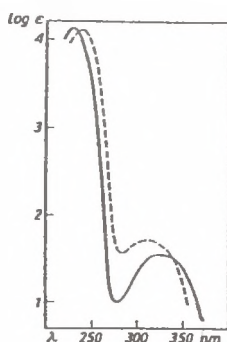
Absorpcja nasyconych związków karbonylowych przejścia $n \rightarrow \pi^*$

Związek	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	Rozpuszczalnik
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	279	13	izooktan
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	279	16	izooktan
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	290	17	izooktan
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	292	21	izooktan
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	204	41	etanol
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{ONa}$	210	150	woda
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	235	53	heksan
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	204	60	woda
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	220	63	woda

W widmach związków tiokarbonylowych (grupa $\text{C}=\text{S}$) pismo $n \rightarrow \pi^*$ jest wyraźnie przesunięte batochromowo w porównaniu z połączeniami karbonylowymi.

Nienasycone związki karbonylowe (Tabela 4), w których wiązanie podwójne $\text{C}=\text{C}$ tworzy układ sprzężony z wiązaniem podwójnym $\text{C}=\text{O}$ ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$), charakteryzują się intensywnym pasmem absorpcji odpowiadającym przejściu $\pi \rightarrow \pi^*$, położonym w takim samym zakresie jak u alkadienów oraz słabym długofalowym pasmem odpowiadającym prze-

ściu $n \rightarrow \pi^*$. Wzrost polarności rozpuszczalnika powoduje przesunięcie batochromowe pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ i hipsochromowe pasma $n \rightarrow \pi^*$ (Rys. 55).



Rys. 55. Widmo UV tlenku mezytylu ($\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$) w heksanie (—) i metanolu (-----)

Tabela 4

Absorpcja nienasyconych związków karbonylowych przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$

Związek	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	ϵ_{max}
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	219	3600
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	224	9700
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	200	10000
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{O}$	205	14000

6.2.4.3. Związki aromatyczne

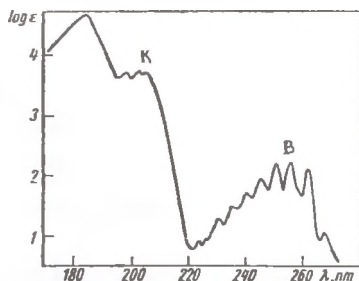
Podstawową dla właściwej interpretacji widm UV związków aromatycznych jest znajomość widma benzenu.

Widmo benzenu (Rys. 56) wykazuje trzy pasma absorpcji związane z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$:

a. pismo krótkofalowe o dużej intensywności ($\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 50000$) zwane drugim pasmem głównym,

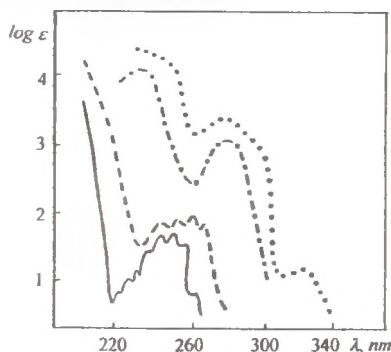
b. pasmo przy 200 nm ($\epsilon_{\max} = 7000$) o rozmytej strukturze oscylacyjnej zwane pierwszym pasmem głównym, oznaczone literą K,

c. najbardziej charakterystyczne pasmo absorpcji benzenowej o wyraźnej zaznaczonej strukturze oscylacyjnej i małej intensywności. Występuje w obszarze 230 – 270 nm (ϵ ok. 200) i nazywa się pasmem ubocznym lub pasmem B.



Rys. 56. Widmo UV benzenu w heptanie

Przy wprowadzeniu do pierścienia podstawnika obserwuje się w widmie zmiany (Rys. 57 i Tabela 5). I tak podstawniki alkilowe i chlorowcowe wywołują niewielkie przesunięcie batochromowe i nieco zwiększają natężenie pasma B. Natomiast podstawniki zawierające atomy z wolnymi parami elektronów ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$) powodują wyraźne przesunięcie batochromowe i około dziesięciokrotny wzrost intensywności pasma B. Z kolei podstawniki, w których składzie występują wiązania podwójne ($-\text{COH}$, $-\text{COR}$, $-\text{NO}_2$) wykazują obok wymienionych charakterystyczne pasmo odpowiadające przejściu $n \rightarrow \pi^*$, które w postaci przegięcia pojawia się w zakresie 320 – 330 nm.



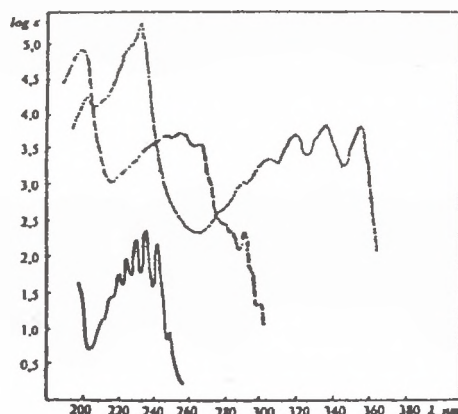
Rys. 57. Widma UV: benzenu w heksanie (—), chlorobenzenu w heksanie (---), aniliny w metanolu (-.-.) i acetofenonu w heksanie (.....)

Absorpcja monopodstawionych pochodnych benzenu

Związek	Przejście $\pi \rightarrow \pi^*$		Przejście $n \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}$
C_6H_6	256	204		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_3$	261	225		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--Cl}$	263	190		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--OH}$	270	1450		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--NH}_2$	280	1430		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--CH}_3$	278	1100	319	500
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--COH}$	280	1500	328	200
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--NO}_2$	280	1000	333	1250

Jeżeli w pierścieniu znajdują się dwa podstawniki, widmo związku zależy od ich wzajemnego położenia i rodzaju. Największe zmiany w widmie występują wówczas, gdy związek zawiera równocześnie podstawniki elektronodonorowy i elektronoakceptorowy. Izomery orto i meta mają widma do siebie podobne, natomiast widmo izomeru para różni się znacznie i ma zazwyczaj jedno pasmo o dużym natężeniu. Np. widma o- i m-nitrofenolu mają dwa pasma w zakresie 270 – 280 nm i 330– 350 nm, natomiast w widmie p-nitrofenolu występuje tylko jedno, intensywniejsze od wyżej wymienionych pasmo o $\lambda_{\max} = 318 \text{ nm}$.

Widma węglowodorów aromatycznych o liniowo skondensowanych pierścieniach charakteryzują się pasmami K i B, które są przesunięte batochromowo w stosunku do pasm w widmie benzenu (Rys. 58). Widma węglowodorów skondensowanych angularnie są bardziej skomplikowane.



Rys. 58. Widma UV: benzenu w cykloheksanie (—), naftalenu w etanolu (-.-.-) i antracenu w cykloheksanie (-.-.-.-)

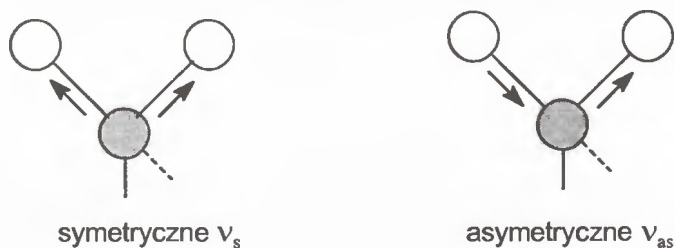
6.3. ELEMENTY SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI

Zakres zwykłej podczerwieni obejmuje część widma elektromagnetycznego od $2,5\text{ }\mu\text{m}$ do $16\text{ }\mu\text{m}$ ($4000 - 667\text{ cm}^{-1}$) i w tym właśnie zakresie najczęściej dokonuje się pomiarów widm IR. W myśl zasad podanych w rozdz. 6.1., im większa energia tym krótsza fala $\lambda(\mu\text{m})$, przy której następuje absorpcja, natomiast liczba falowa $\bar{\nu}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ jest wprost proporcjonalna do energii.

6.3.1. Rodzaje drgań cząsteczkowych

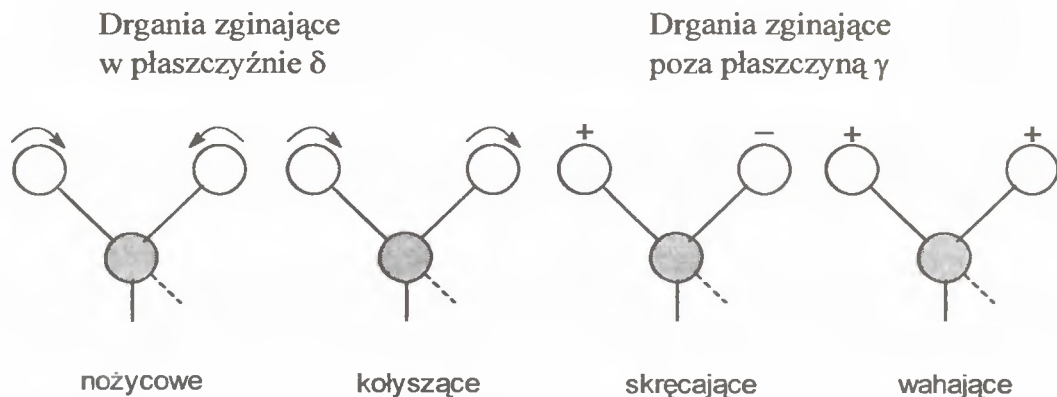
Widma w podczerwieni odpowiadają przejściom pomiędzy oscylacyjnymi poziomami energetycznymi podstawowego stanu cząsteczki, stąd noszą nazwę widm oscylacyjnych. Widma oscylacyjne cząsteczek wieloatomowych są zazwyczaj bardzo złożone, ponieważ wchodzące w skład cząsteczek atomy biorą równocześnie udział w licznych i różnorodnych oscylacjach. Można wykazać, że w N-atomowej cząsteczce nieliniowej może zachodzić $3N-6$ drgań podstawowych, zaś w liniowej $3N-5$ tychże drgań. Oscylacje podstawowe mają charakterystyczną częstość własną i mogą zostać wzbudzone w wyniku absorpcji promieniowania podczerwonego o określonej częstości, efektem czego są pojawiające się w widmie podstawowe pasma oscylacji. Oprócz pasm podstawowych w widmie IR mogą pojawiać się i inne dodatkowe pasma jako tzw. nadtony (drgania harmoniczne), pasma kombinacyjne (suma dwóch lub więcej liczb falowych) i pasma różnicowe (różnica dwóch lub więcej liczb falowych).

Drgania podstawowe (normalne) można podzielić na rozciągające i deformacyjne. Drgania rozciągające ν zwane też walencyjnymi są drganiami, podczas których zmieniają się tylko odległości międzyatomowe, a więc drgania te zachodzą wzdłuż kierunku wiązania między atomami. Mogą być asymetryczne i symetryczne (Rys. 59).



Rys. 59. Drgania rozciągające

O drganiach deformacyjnych (zginających) mówimy wówczas, gdy zmieniają się kąty między wiązaniami, natomiast odległości międzyatomowe pozostają niezmienione. Drgania te dzielą się na zginające w płaszczyźnie δ i zginające poza płaszczyznę γ (Rys. 60).



Rys. 60. Rodzaje drgań deformacyjnych
(+ wychylenie ponad płaszczyznę, – wychylenie pod płaszczyznę)

Drgania rozciągające i deformacyjne wywołują absorpcję wówczas, gdy powodują zmianę momentu dipolowego cząsteczki. Drgania deformacyjne wymagają na ogół mniejszej energii i dlatego odpowiadające im pasma absorpcji leżą w zakresie fal dłuższych (mniejszych liczb falowych), podczas gdy pasma drgań rozciągających występują przy krótszych falach (większych liczbach falowych).

Podstawą analizy strukturalnej w oparciu o widma IR są tzw. częstości grupowe czyli drgania związane z pewnymi elementami struktury związku, które pojawiają się w widmach w stałych pozycjach. Zakresy występowania najważniejszych pasm odpowiadającym poszczególnym wiązanom i grupom strukturalnym podaje Tabela 6.

6.3.2. Interpretacja widm w podczerwieni

W spektroskopii w podczerwieni można badać substancje w stanie gazowym, ciekłym i stałym. Widma ciał stałych wyznacza się w różny sposób:

a. w pastylkach, poprzez sproszkowanie i sprasowanie badanej próbki z bezwodnym bromkiem potasu, który nie absorbuje w zakresie bliskiej podczerwieni;

b. w postaci zawiesiny, przy czym najczęściej stosowanym środkiem zawieszającym jest tzw. nujol, stanowiący mieszaninę ciekłych węglowodorów nasyconych. Przy tym sposobie pomiaru należy przy interpretacji widma pamiętać o pasmach własnych nujolu;

c. w postaci roztworu ciała stałego w określonym rozpuszczalniku. Dobór właściwego rozpuszczalnika jest tu bardzo istotny: należy stosować rozpuszczalniki niepolarne i dające mało pasm absorpcji własnej.

Na osi odciętych widma IR występuje liczba falowa $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) lub długość fali λ (μm), zaś na osi rzędnych % transmisji lub absorpcji. Intensywność pasma wyrażoną jako % transmisji lub absorpcji podaje się zazwyczaj w oznaczeniach ilościowych, natomiast przy jakościowej interpretacji widma IR intensywność tę opisuje się słownie jako pasmo silne „s” (ang. *strong*), średnie „m” (ang. *middle*) i słabe „w” (ang. *weak*).

Przy analizowaniu widm najczęściej postępuje się następująco:

1. Dzieli się obszar całego widma na zakresy podane w rubryce pierwszej Tabeli 6.

2. Korzystając z odpowiednich tabel eliminuje się pasma absorpcyjne pochodzące od nujolu lub rozpuszczalnika.

3. Odczytuje się i zestawia wartości liczb falowych lub długości fali odpowiadające poszczególnym pasmom zaczynając od największych liczb falowych i zwracając szczególną uwagę na zakres grup funkcyjnych ($3800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$).

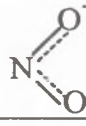
4. Opisuje się intensywność poszczególnych pasm przez podanie przy odpowiadających im liczbach falowych litery „s”, „m” lub „w” oraz zwraca się uwagę na kształt pasma (ostre, szerokie itp.).

5. W zakresie $3800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ przypisuje się poszczególnym pasmom drgania określonych wiązań i grup funkcyjnych (C–H, C=O, O–H, C=C, N–H itd.) korzystając przy tym z katalogów i monografii publikujących szczegółowe tabele widm IR różnych grup związków.

6. Zakres poniżej 1300 cm^{-1} jest pomocny w analizie strukturalnej wówczas, gdy analizuje się go w powiązaniu z obszarem krótkofalowym ($3800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$). Stwierdzona w tym ostatnim obszarze obecność pasm drgań rozciągających pewnych wiązań lub grup funkcyjnych jest wskazówką do poszukiwania w długofalowej części widma (poniżej 1300 cm^{-1}) właściwych tym grupom drgań deformacyjnych. Obszar daktyloskopowy wykorzystuje się także do stwierdzenia identyczności badanej substancji na podstawie jej widma IR w porównaniu z widmem związku wzorcowego.

Tabela 6

Zestawienie położenia pasm absorpcji w podczerwieni
dla różnych wiązań i grup strukturalnych

Zakres (cm^{-1})	Wiązanie	Typ drgania	Położenie pasma (cm^{-1})
4000 – 2500	O–H	rozciągające	3700 – 2500
	N–H	rozciągające	3500 – 3300
	C–H (aromat.)	rozciągające	3100 – 3000
	C–H (olefin.)	rozciągające	3085 – 3020
	C–H (alifat.)	rozciągające	2960 – 2890
	S–H	rozciągające	2600 – 2550
2500 – 2000	$\text{C}\equiv\text{C}$	rozciągające	2220 – 2120
	$\text{C}\equiv\text{N}$	rozciągające	2260 – 2240
	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	rozciągające	2000 – 1930
2000 – 1500	$\text{C}=\text{O}$	rozciągające	1740 – 1600
	$\text{C}=\text{C}$ (olefin.)	rozciągające	1670 – 1600
	$\text{C}=\text{C}$ (aromat.)	rozciągające	1610 – 1500
	$\text{C}=\text{N}$	rozciągające	1640 – 1500
	N–H	deformacyjne	1650 – 1490
		rozciąg. asym.	1620 – 1550
		rozciąg. sym.	1440 – 1360
1500 – 650 zakres dakty- loskopowy (ang. <i>finger- print</i>) cha- rakterystycz- ny dla danej cząsteczki	$\text{C}-\text{O}$	rozciągające	1430 – 1050
	$\text{C}-\text{N}$	rozciągające	1350 – 1050
	$\text{C}-\text{Cl}$	rozciągające	800 – 600
	$\text{C}-\text{Br}$	rozciągające	700 – 500
	$\text{C}-\text{I}$	rozciągające	600 – 500
		prawie wszy- stkie drgania deformacyjne różnych grup	

Informacje dotyczące budowy cząsteczki uzyskane na podstawie widma IR należy powiązać z innymi danymi otrzymanymi przez analizę jakościową, badanie grup rozpuszczalności, stwierdzenie obecności grup funkcyjnych metodami chemicznymi, a także wynikami innych metod analizy spektralnej (UV, NMR). Należy przy tym pamiętać, że położenie pasm charakterystycznych dla określonych wiązań i grup funkcyjnych może się zmieniać w zależności od bezpośredniego sąsiedztwa tychże grup. W szczególności, jeżeli wiązanie danej grupy wchodzi w rezonans z wiązaniem sąsiednim, wówczas położenie pasma takiej grupy przesuwa się z reguły w stronę niższych liczb falowych.

Obok zastosowania do badań struktury związków spektroskopię w podczerwieni wykorzystuje się także do:

- a. wykrywania wiązań wodorowych i stwierdzenia ich charakteru (wewnątrz- czy międzycząsteczkowe),
- b. rozróżniania izomerów (geometrycznych i optycznych),
- c. analizy ilościowej mieszaniny związków,
- d. badań kinetyki reakcji chemicznych.

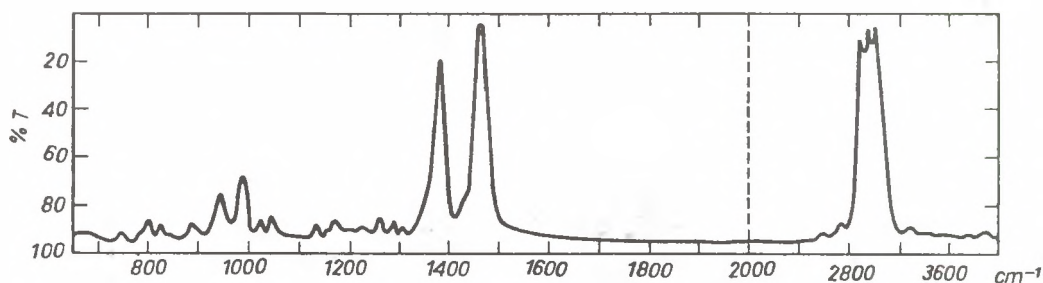
6.3.3. Widma IR wybranych grup związków organicznych

6.3.3.1. Węglowodory alifatyczne

Charakterystycznymi dla widm IR alkanów są pasma odpowiadające drganiom C–H. Drgania rozciągające ν dla grup CH_3 i CH_2 leżą nieco poniżej 3000 cm^{-1} . Drgania deformacyjne δ wiązań C–H występują w obszarze $1460\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 7, Rys. 61). Ponadto w zakresie $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ pojawiają się w widmach alkanów słabe pasma odpowiadające drganiom wahającym i skręcającym grupy CH_2 , a także drganiom szkieletu węglowego.

Pasma absorpcji alkanów

Grupa	Typ drgania C-H	Położenie pasma cm^{-1}	Intensywność
CH_3	ν_{as}	2960 ± 10	w
	ν_{s}	2870 ± 10	w
CH_2	ν_{as}	2925 ± 10	w
	ν_{s}	2850 ± 10	w
CH	ν	2890 ± 10	w
CH_3	δ_{as}	1460	m
	δ_{s}	1375	m
CH_2	δ	1465	m
CH	δ	1340	w

Rys. 61. Widmo IR 3-metylopentanu (ciecz). Pasma (cm^{-1}):2970 – $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, 2930 – $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$, 2880 – $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3 + \nu_{\text{s}}\text{CH}_2$,1460 – $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_2$, 1380 – $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$

Węglowodory nienasycone (Tabela 8): Alkeny mają pasma $\nu\text{C-H}$ powyżej 3000 cm^{-1} , co odróżnia je od alkanów. Pasma $\nu\text{C=C}$ charakteryzuje się małą intensywnością, która może ulegać zmianie w zależności od rodzaju podstawników przy atomach węgla związanych podwójnie. W dienach występuje silne sprzężenie drgań rozciągających wiązań C=C , wskutek czego pojawiają się dwa pasma ν_{as} i ν_{s} . Natomiast u alkinów $\nu\text{C-H}$ występują około 3300 cm^{-1} i są ostre (odróżnianie od $\nu\text{N-H}$). Drgania rozciągające $\text{C}\equiv\text{C}$ są bardzo słabe i często niedostrzegalne w widmie IR.

Pasma absorpcji alifatycznych węglowodorów nienasyconych

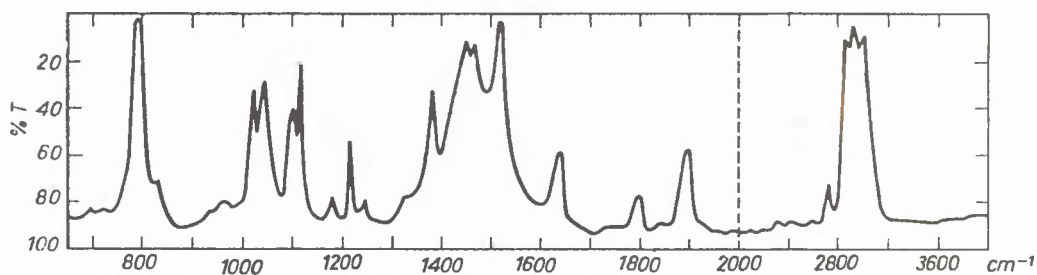
Grupa	Typ drgania, położenie pasma (cm^{-1}), intensywność			
	$\nu\text{C-H}$	$\nu\text{C=C}$ ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$)	$\delta\text{C-H}$ w płaszczyz.	$\gamma\text{C-H}$ poza płaszczyz.
RCH=CH_2	3095–3075 m 3040–3010 m	1645–1630 m	1420–1400 s 1300–1290 w	995–985 m 915–905 s
$\text{R}^1\text{R}^2\text{C=CH}_2$	3095–3075 m	1660–1640 m	1420–1400 s	895–885 s
$\text{R}^1\text{CH=CHR}^2$ (cis)	3040–3010 m	1665–1635 w	1420–1400 m	730–665 s
$\text{R}^1\text{CH=CHR}^2$ (trans)	3040–310 m	1675–1665 w	1310–1290 w	980–960 s
$\text{Ar-C}\equiv\text{C}$		1630–1620 m		
$\text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}$		1650 m 1600 s		
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	3320–3300 s	2140–2100 w		700–600 s
$\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2$		2260–2190 w		

6.3.3.2. Węglowodory aromatyczne

W widmach IR układów aromatycznych charakterystyczne są pasma $\nu\text{C-H}$ i $\nu\text{C=C}$ pierścienia (symbol $\nu\text{C=C}$ odpowiada drganiom rozciągającym wiązania między atomami węgla pierścienia, choć wiadomo, że wiązania w pierścieniu są pośrednie między pojedynczymi i podwójnymi). Pasma $\nu\text{C-H}$ są słabe i liczba ich maleje ze wzrostem stopnia podstawienia w pierścieniu. W widmach benzenu i jego pochodnych w zakresie $1650\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ mogą występować cztery pasma $\nu\text{C=C}$ o różnej intensywności (Tabela 9). Natomiast sposób podstawienia pierścienia benzenowego można określić na podstawie drgań deformacyjnych $\gamma\text{C-H}$, których na ogół silne pasma pojawiają się w zakresie $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 9, Rys. 62). Rozmieszczenie podstawników można także wskazać kierując się położeniem pasm kombinacyjnych i nadtonów w zakresie $2000\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$.

Charakterystyczne pasma absorpcji benzenu i jego pochodnych

Typ związku	Drgania rozciągające	Położenie pasma (cm^{-1})	Drgania deformacyjne $\gamma\text{C-H}$ położenie pasma (cm^{-1})
C_6H_6	$\nu\text{C-H}$	3100–3000 m-w	670
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	2925 m-s	
Benzen i wszystkie jego pochodne	$\nu\text{C=C}$	1.1630–1580 m-s 2.1600–1560 w 3.1520–1475 s-m 4.1470–1420 m-s	
monopochodne			770–730, 710–690
1,2-di			770–730
1,3-di			810–750, 725–680
1,4-di			860–800
1,2,3-tri			810–750, 780–760, 745–705
1,2,4-tri			890–870, 820–800
1,3,5-tri			860–810, 730–670



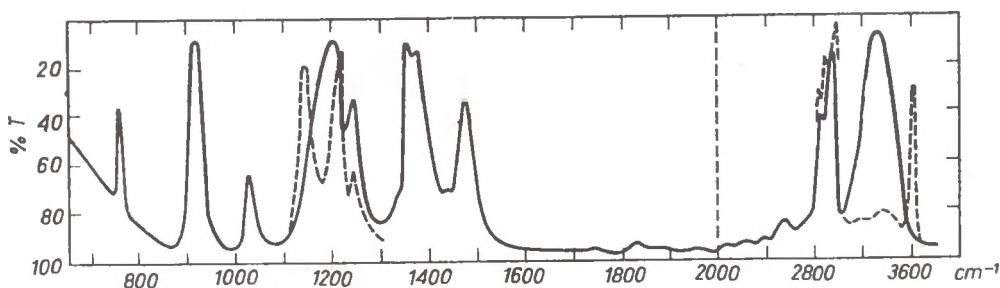
Rys. 62. Widmo IR p-ksylenu (ciecz). Pasma (cm^{-1}): 3020 – νCH aromat., 2925 i 2870 – ν_{as} i ν_{s} grup CH_3 , 1890 i 1790 nadtony charakterystyczne dla podstawienia para, 1628, 1512, 1460 – $\nu\text{C=C}$ aromat., 1450 – $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$, 1376 – $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$, 1218, 1120, 1103, 1042, 1022 – δCH atomów wodoru pierścienia, 796 – γCH dwu sąsiadujących atomów wodoru w paradipodstawionej pochodnej benzenu

Widma IR wielopierścieniowych związków aromatycznych posiadają pasma w podobnych zakresach jak pochodne benzenu z tym, że liczba pasm jest znacznie większa (szczególnie w zakresie $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$), co utrudnia interpretację. Z tego względu typ związku wielopierścieniowego lepiej jest określić na podstawie widma UV.

6.3.3.3. Alkohole i fenole

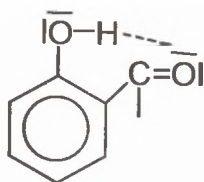
Dla alkoholi charakterystyczne jest pasmo $\nu\text{O-H}$. Wskutek tworzenia przez alkohole silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w widmach tych związków omawiane pasmo jest szerokie i występuje w zakresie $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. Jeżeli widmo wykonane jest dla roztworu rozcieńczonego w rozpuszczalniku niepolarnym, wówczas pasmo $\nu\text{O-H}$ jest wąskie i zlokalizowane przy ok. 3600 cm^{-1} (Rys. 63).

Drugie pasmo charakterystyczne dla alkoholi to $\nu\text{C-O}$. Położenie tego pasma zależy od struktury cząsteczki. I tak, dla alkoholi I-rzędowych występuje ono w zakresie $1075 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, dla II-rzędowych w zakresie $1120 - 1130 \text{ cm}^{-1}$, a dla trzeciorzędowych w zakresie $1200 - 1130 \text{ cm}^{-1}$ (Rys. 63).



Rys. 63. Widmo IR alkoholu t-butyłowego (ciecz — oraz fragment widma roztworu w CCl_4 ----). Pasma (cm^{-1}): 3340 – νOH grupy OH zasocjowanej (3615 – grupy niezasocjowanej), 1200 – $\nu\text{C-O}$ alkoholu trzeciorzędowego (przesunięte do 1145 w widmie roztworu)

Natomiast widma IR fenoli charakteryzują się obecnością w nich pasm grupy OH i pierścienia aromatycznego. Jeżeli grupa OH jest zasocjowana, wówczas pasmo νOH pojawia się w zakresie $3300 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, jeżeli niezasocjowana to w zakresie $3610 - 3590 \text{ cm}^{-1}$. Ponadto u pochodnych fenoli, posiadających w pozycji orto grupę protonoakceptorową (C=O , NO_2 , $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}$), występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe:



wskutek czego pasmo νOH występuje przy niższych liczbach falowych, niż dla wolnej grupy OH.

6.3.3.4. Aldehydy i ketony

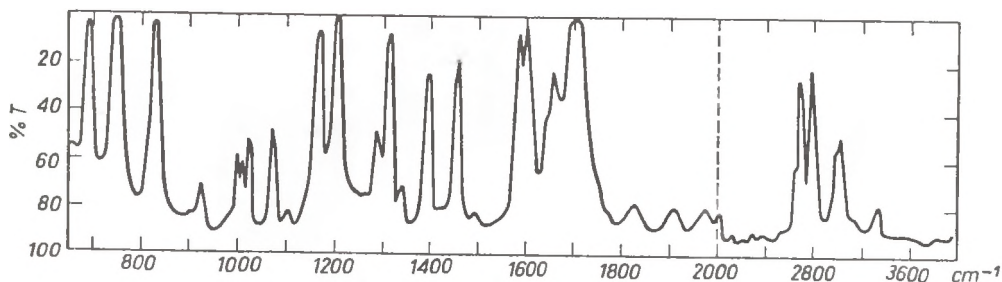
W widmach IR aldehydów i ketonów występuje charakterystyczne, intensywne pasmo $\nu\text{C=O}$, przy czym położenie tego pasma u ketonów jest o $10 - 20 \text{ cm}^{-1}$ niższe niż u aldehydów o podobnej budowie. Położenie pasma $\nu\text{C=O}$ u obu grup związków zależy od sąsiedztwa tejże grupy (Tabela 10).

Pasmo $\nu\text{C=O}$ aldehydów i ketonów

Tabela 10

Związek lub ugrupowanie	Położenie pasma $\nu\text{C=O}$ (cm^{-1})	Związek lub ugrupowanie	Położenie pasma $\nu\text{C=O}$ (cm^{-1})
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	1740–1720	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	1725–1705
$\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	1700–1680	$\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	1700–1670
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	1680–1660	$\text{C}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}=\text{C}$	1680–1640
$\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	1710–1690	$\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	1670–1660

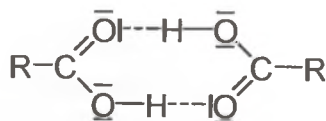
Ponadto w widmach aldehydów występuje charakterystyczny dla grupy COH dublet w zakresie $2850-2700 \text{ cm}^{-1}$, którego obecność odróżnia widma aldehydów od widm innych związków karbonylowych (Rys. 64).



Rys. 64. Widmo IR aldehydu benzoowego (ciecz). Pasma (cm^{-1}):
3050 i 3020 – νCH arom., 2819 i 2725 – dublet charakterystyczny dla grupy
COH, 1700 – $\nu\text{C=O}$ aldehydu aromat., 1600, 1585, 1495, 1456 – $\nu\text{C=C}$ aromat.,
745 i 688 – pasma γCH wskazujące na monopochodną benzenu

6.3.3.5. Kwasy karboksylowe

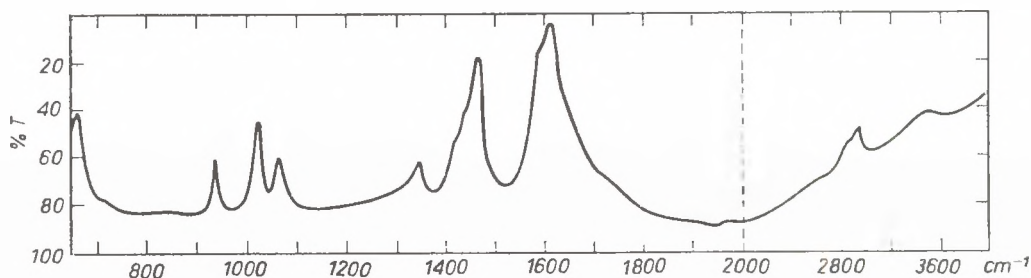
Z uwagi na to, że kwasy karboksylowe są silnie zasocjowane (głównie jako dimery):



drganiami walencyjnym grupy OH odpowiada w widmach IR bardzo szerokie pasmo, którego położenie nie ulega zasadniczej zmianie nawet w rozcieńczonych roztworach w rozpuszczalnikach niepolarnych. Maksimum tego pasma występuje w granicach 3000 cm^{-1} . Pasmo $\nu\text{C=O}$ kwasów jest bardziej intensywne i szersze niż w przypadku ketonów, przy czym wpływ struktury cząsteczki na położenie tego pasma jest podobny jak u innych związków karbonylowych. W widmach kwasów dikarboksylowych (niższych) pasmo $\nu\text{C=O}$ występuje jako dublet. U ortopodstawionych pochodnych kwasów aromatycznych (głównie u aromatycznych o-hydroksy- i o-aminokwasów) występuje, podobnie jak to opisano dla ortopochodnych fenoli, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, które bardzo wyraźnie wpływa na obniżenie częstości drgań grupy C=O .

Pasmo $\nu_{\text{C=O}}$ występuje u wszystkich pochodnych kwasów karboksylowych takich jak: estry, chlorki, bezwodniki i amidy kwasowe, w zakresie $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ zależnie od struktury badanego związku. Natomiast

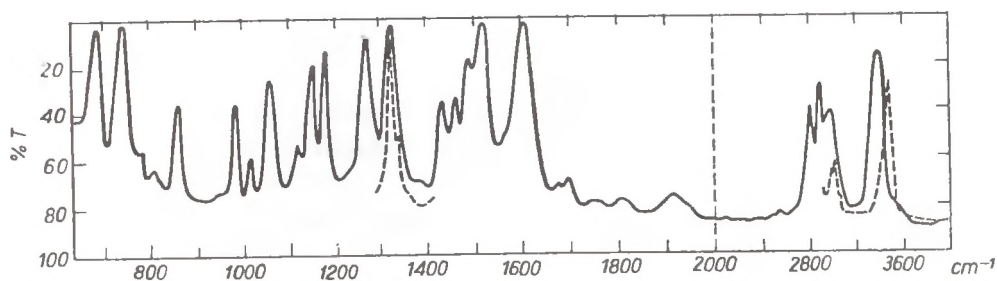
w widmach soli kwasów karboksylowych pasmo to nie występuje. Charakterystycznymi dla tych soli są dwa intensywne pasma odpowiadające asymetrycznym ($1620 - 1550\text{ cm}^{-1}$) i symetrycznym ($1440 - 1350\text{ cm}^{-1}$) drganiom rozciągającym właściwym równocennym (tzw. półtorakrotnym) wiązaniom ($\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{O}$)⁻ anionu karboksylanowego (Rys. 65).



Rys. 65 Widmo IR octanu sodu (stały w KBr). Pasma (cm^{-1}): 2960, 2895 – νCH , 1615 i 1440 – ν_{as} i $\nu_{\text{s}}\text{CO}$ grupy karboksylanowej, 1470 i 1375 – δ_{as} i $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$

6.3.3.6. Aminy

Aminy pierwszo- i drugorzędowe charakteryzują się pasmami w zakresie $3500 - 3300\text{ cm}^{-1}$ odpowiadającymi drganiom rozciągającym $\nu\text{N-H}$ (Tabela 11). U amin pierwszorzędowych występują dwa takie pasma ($\nu_{\text{as}}\text{NH}$ i $\nu_{\text{s}}\text{NH}$), zaś u amin drugorzędowych tylko jedno. Pasma νNH są słabsze niż pasma νOH i ulegają mniejszym przesunięciom do wyższych częstotliwości przez sporządzenie roztworu w rozpuszczalniku niepolarnym, ponieważ aminy tworzą słabsze wiązania wodorowe niż alkohole. Obok pasm drgań rozciągających grup N-H w widmach amin występują także drgania deformacyjne $\delta\text{N-H}$ w zakresie $1650 - 1500\text{ cm}^{-1}$ oraz pasma $\nu\text{C-N}$ w zakresie $1350 - 1050\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 11, Rys. 66). Drgania νNH i νCN amin aromatycznych są znacznie silniejsze niż te same pasma w widmach amin alifatycznych, przy czym pasma νCN amin aromatycznych leżą przy wyższych liczbach falowych niż amin alifatycznych. Aminy drugorzędowe typu R(Ar)NHCH_3 , a także aminy trzeciorzędowe można scharakteryzować na podstawie intensywnych pasm $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$ właściwych grupie CH_3 związanej z atomem azotu (N-CH_3). Pasma te występują przy niższych liczbach falowych i są bardziej intensywne niż u alkanów.



Rys. 66. Widmo IR N-metyloaminy (ciecz) (—) oraz jej rozcieńczonego roztworu w C_2Cl_4 (-----). Pasma (cm^{-1}): 3400 – ν_{NH} (zasocjowana) 3445 – ν_{NH} niezasocjowana, 3085 – ν_{CH} aromat., 2900 i 2810 – $\nu_{as}CH_3$ i ν_sCH_3 grupy N- CH_3 , 1605, 1512, 1480 – $\nu_{C=C}$ aromat., 1455 – ν_{C-C} aromat. + $\delta_{as}CH_3$, 1427 – δ_sCH_3 , 1320 – ν_{CN} aminy aromatycznej, 750, 690 – γ_{CH} monopochoďnej benzenu

Tabela 11

Charakterystyczne pasma absorpcji w widmach IR amin

Związek	Typ drgań	Położenie pasma (cm^{-1})	Związek	Typ drgań	Położenie pasma (cm^{-1})
$R-NH_2$	$\nu_{as}NH$ ν_sNH δNH_2 ν_{CN}	3550–3350 m 3450–3300 m 1650–1590 m-s 1150–1080 m	$Ar-NH_2$	$\nu_{as}NH$ ν_sNH δNH_2 ν_{CN}	3500–3400 s 3400–3300 s 1650–1580 s 1350–1260 s
$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ R^2 \end{array}$	ν_{NH} δNH ν_{CN}	3500–3300 m-w 1580–1490 w 1145–1130 m	$\begin{array}{c} Ar \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ R \end{array}$	ν_{NH} δNH ν_{CN}	3500–3300 s 1650–1550 w 1340–1280 s
$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	ν_sCH (N- CH_3)	2805–2780 m-s	$\begin{array}{c} Ar \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	ν_sCH (N- CH_3)	2820–2810 m-s
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ R-N \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	ν_sCH (N- CH_3) ν_{CN}	2825–2780 m-s 1220–1020 m-s	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ Ar-N \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	ν_sCH (N- CH_3) ν_{CN}	2810–2710 m-s 1360–1310 s

Wykaz piśmiennictwa

1. Alpert N.L., Keiser W.E., Szymański H.A., Spektroskopia w podczerwieni – teoria i praktyka, PWN, Warszawa, 1974.
2. Bobrański B., Chemia organiczna, PWN, Warszawa 1966.
3. Brewster R.Q., Mc Ewen W.E., Podstawy chemii organicznej, PWN, Warszawa, 1968.
4. Ćwiczenia z analizy i preparatyki organicznej, praca zbiorowa pod redakcją J. Bojarskiego, A.M. Kraków, 1980.
5. Dyer J.R., Spektroskopia absorpcyjna w chemii organicznej, PWN, Warszawa, 1967.
6. Gatterman L., Wieland H., Preparatyka chemiczna organiczna, PWN, Warszawa, 1952.
7. Jerzmanowska Z., Analiza jakościowa związków organicznych, PZWL, Warszawa, 1967.
8. Jerzmanowska Z., Preparatyka organicznych związków chemicznych, PZWL, Warszawa, 1972.
9. Kazicyna L.A., Kupletska N.B., Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych, PWN, Warszawa, 1974.
10. Kupryszewski G., Wstęp do chemii organicznej, PWN, Warszawa, 1979.
11. March J., Chemia organiczna – reakcje, mechanizmy, budowa, WNT, Warszawa, 1975.
12. Mastalerz P., Mechanizmy elektronowe w chemii organicznej, WNT, Warszawa 1970.
13. Nomenklatura związków organicznych, Część A i C, Polskie Towarzystwo Chemiczne, PWN, Warszawa-Łódź, 1978, 1979.
14. Poradnik fizykochemiczny, praca zbiorowa, WNT, Warszawa, 1974.
15. Preparatyka organiczna, praca zbiorowa pod redakcją W. Polackowej, PWR, Warszawa, 1954.
16. Preparatyka organiczna, tłumaczenie zbiorowe z języka niemieckiego pod redakcją B. Bochwica, PWN, Warszawa, 1971.
17. Roberts J.D., Caserio M.C., Chemia organiczna, PWN, Warszawa, 1969.
18. Silverstein R.M., Bassler G.C., Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN, Warszawa, 1970.
19. Skrypt do ćwiczeń z zastosowania spektroskopii w chemii organicznej, praca zbiorowa, UJ, Kraków, 1975.
20. Vogel A.I., Preparatyka organiczna, WNT, Warszawa, 1964.
21. Woliński J., Terpiński J., Organiczna analiza jakościowa, PWN, Warszawa, 1973.

Wykaz ćwiczeń praktycznych

I.	Krystalizacja mocznika	64
II.	Destylacja aniliny	66
III.	Oczyszczanie naftalenu poprzez destylację z parą wodną	68
IV.	Ekstrakcja acetanilidu z wodnego roztworu	72
V.	Oczyszczanie i odwadnianie chloroformu	74
VI.	Oczyszczanie i odwadnianie acetonu	75
VII.	Oznaczenie liczby zmydlenia	105
VIII.	Oznaczenie liczby jodowej	106
IX.	Otrzymywanie chlorków niższych kwasów alifatycznych działaniem PCl_3 , na kwasy karboksylowe	117
X.	Otrzymywanie chlorków kwasowych przez działanie chlorkiem tionylu na kwasy karboksylowe	118
XI.	Otrzymywanie symetrycznych bezwodników ciekłych kwasów alifatycznych	119
XII.	Otrzymywanie acetamidu	119
XIII.	Otrzymywanie benzamidu	120
XIV.	Otrzymywanie anilidów kwasu benzoowego	121
XV.	Otrzymywanie octanu etylu	125
XVI.	Otrzymywanie octanów wyższych alkoholi alifatycznych	126
XVII.	Otrzymywanie benzoesanu fenylu	126
XVIII.	Otrzymywanie octanu 2-naftyłu	127
XIX.	Otrzymywanie kwasu acetylosalicylowego (aspiryny)	131
XX.	Otrzymywanie acetylotolidyn	131
XXI.	Otrzymywanie kwasu o-benzoilobenzoowego	132
XXII.	Otrzymywanie 1-fenyl-1-buten-3-onu	140
XXIII.	Otrzymywanie kwasu cynamonowego	140
XXIV.	Otrzymywanie kwasu adypinowego	141
XXV.	Otrzymywanie p-nitroacetanilidu	150
XXVI.	Otrzymywanie 1-nitronaftalenu	151
XXVII.	Otrzymywanie o- i p-nitrotoluenu	151
XXVIII.	Otrzymywanie aldehydu m-nitrobenzoowego	153
XXIX.	Otrzymywanie m-dinitrobenzenu	153

XXX.	Otrzymywanie kwasu sulfanilowego (p-aminobenzenosulfonowego).....	156
XXXI.	Otrzymywanie p-toluenosulfonianu sodu	157
XXXII.	Otrzymywanie 2-naftalenosulfonianu sodu	158
XXXIII.	Otrzymywanie 2,4,6-tribromofenolu	162
XXXIV.	Otrzymywanie p-jodoaniliny	162
XXXV.	Otrzymywanie 1-naftyloaminy	168
XXXVI.	Otrzymywanie p-chloroaniliny	169
XXXVII.	Otrzymywanie p-chloronitrozobenzenu	170
XXXVIII.	Otrzymywanie m-nitroaniliny.....	170
XXXIX.	Otrzymywanie kwasu o-jodobenzoesowego.....	175
XL.	Otrzymywanie Sudanu I (1-azobenzeno-2-naftolu).....	176
XLI.	Otrzymywanie oranżu metylowego (4'-N,N-dimetyloaminoazobenzeno-4-sulfonianu sodowego)	177
XLII.	Otrzymywanie kwasu p-nitrobenzoesowego	183
XLIII.	Otrzymywanie kwasu p-N-acetyloaminobenzoesowego	184
XLIV.	Otrzymywanie 1,4-naftochinonu	185
XLV.	Otrzymywanie kwasu m-ftalowego (1,3-benzenodikarboksylowego).....	185

ISBN 83-87513-37-7