

CHEMIA ORGANICZNA

CHEMIA ORGANICZNA – CHEMIA ZWIĄZKÓW PIERWIASTKA WĘGLA

WYJĄTKI: TENEK WĘGLA(II)
TLENEK WĘGLA (IV)
KWAS WĘGLOWY + SOLE KWASU WĘGLOWEGO

KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Lp	GRUPA ZWIĄZKÓW		Grupa FUNKCYJNA lub charakterystyczny fragment struktury	
	Nazwa	Wzór ogólny	Nazwa	Wzór
1	<p><i>Węglowodory</i></p> <p>1. Acykliczne</p> <p>a) nasycone (Alkany)</p> <p>b) nienasycone</p> <ul style="list-style-type: none"> - z 1 wiąz. podwójnym (Alkeny) - z 1 wiąz. potrójnym (Alkiny) - z 2 wiąz. podwójnymi (Alkadieny) - z 2 wiąz. potrójnymi (Alkadiiny) - z 3 wiąz. podwójnymi (Alkatrieny) <p>2. Cykliczne</p> <p>a) nasycone (Cykloalkany)</p> <p>b) nienasycone</p> <ul style="list-style-type: none"> - niearomatyczne - aromatyczne 	<p>C_nH_{2m} ($m \leq n+1$)</p> <p>C_nH_{2n+2}</p> <p>C_nH_{2n}</p> <p>C_nH_{2n-2}</p> <p>C_nH_{2n-2}</p> <p>C_nH_{2n-4}</p> <p>C_nH_{2n-4}</p>	<p>-</p> <p>wiązanie podwójne</p> <p>wiązanie potrójne</p> <p>cykl (pierścień)</p>	<p>-</p> <p>$C = C$</p> <p>$C \equiv C$</p>

KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

2	Fluorowc pochodne węglowodorów	$R-X$ $X=F, Cl, Br, I$	Grupa halogenkowa	F, Cl, Br, I
3	Alkohole	$R'-OH$	Grupa hydroksylowa	-OH
4	Fenole	$Ar-OH$	Grupa hydroksylowa	-OH
5	Etery	R_1-O-R_2	Ugrupowanie eterowe	-O-
6	Nitrozwiązki	$R-NO_2$	Grupa nitrowa	-NO ₂
7	Związki siarki 1. tiole 2. sulfidy 3. sulfotlenki 4. sulfony 5. kwasy sulfonowe	$R-SH$ R_1-S-R_2 R_1-SO-R_2 $R_1-SO_2-R_2$ $R-SO_3H$	Grupa tiolowa Ugrupowanie sulfidowe Gr. sulfonowa	-SH -S- -SO- -SO ₂ - -SO ₃ H
8	Aminy	$R-NH_2$, R_1-NH-R_2 $R_1-NR_2-R_3$	Gr. aminowa	-NH ₂

KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

2	Fluorowc pochodne węglowodorów	$R-X$ $X=F, Cl, Br,$ I	Grupa halogenkowa	F, Cl, Br, I
3	Alkohole	$R'-OH$	Grupa hydroksylowa	-OH
4	Fenole	$Ar-OH$	Grupa hydroksylowa	-OH
5	Etery	R_1-O-R_2	Ugrupowanie eterowe	-O-
6	Nitrozwiązki	$R-NO_2$	Grupa nitrowa	-NO ₂
7	Związki siarki 1. tiole 2. sulfidy 3. sulfotlenki 4. sulfony 5. kwasy sulfonowe	$R-SH$ R_1-S-R_2 R_1-SO-R_2 $R_1-SO_2-R_2$ $R-SO_3H$	Grupa tiolowa Ugrupowanie sulfidowe Gr. sulfonowa	-SH -S- -SO- -SO ₂ - -SO ₃ H
8	Aminy	$R-NH_2,$ R_1-NH-R_2 $R_1-NR_2-R_3$	Gr. aminowa	-NH ₂
9	Aldehydy	$R-C \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$	Grupa aldehydowa	$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{=C} \\ \text{H} \end{matrix}$

KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

10	Ketony	$R_1\text{-CO-}R_2$	Grupa karbonylowa	-CO-
11	Kwasy karboksylowe	$R\text{-COOH}$	Grupa karboksylowa	-COOH
12	Pochodne kwasów karboksylowych			
	1. Estry	$R\text{-COOR}_1$	Grupa estrowa	-COOR
	2. Amidy	$R\text{-CONH}_2$	Grupa amidowa	-COONH ₂
	3. Chlorki kwasowe	$R\text{-COCl}$	Grupa chloroformylowa	-COCl
	4. Nitryle	$R\text{-CN}$	Grupa cyjankowa	-CN
	5. Bezwodniki	$R_1\text{-CO-O-CO-}R_2$	Ugrupowanie bezwodnikowe	-CO-O-CO-

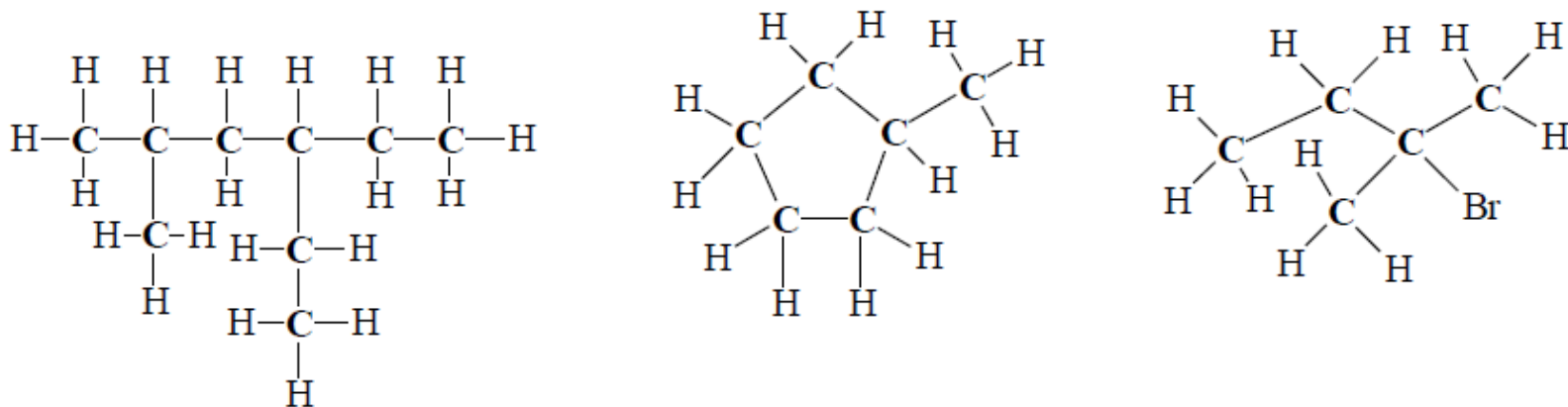
R' – grupa węglowodorowa niearomatyczna

Ar – Grupa węglowodorowa aromatyczna

R, R₁, R₂, R₃ - grupa dowolna (aromatyczna bądź niearomatyczna)

SPOSÓB ZAPISYWANIA WZORÓW

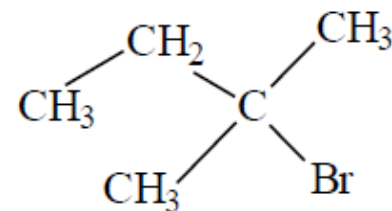
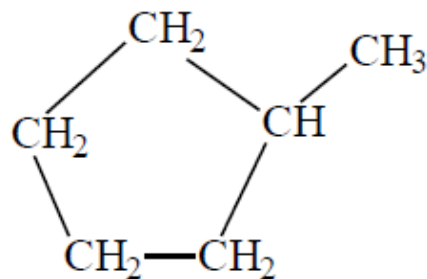
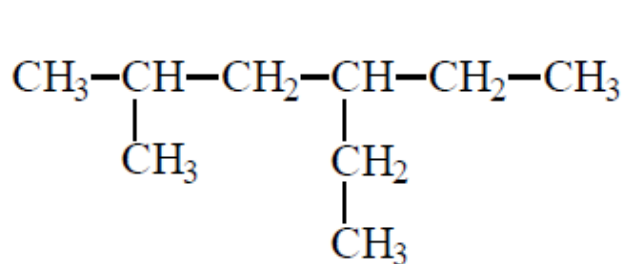
WZORY STRUKTURALNE KONSTYTUCYJNE



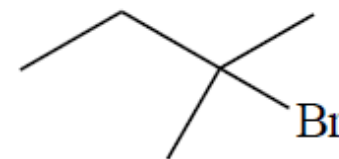
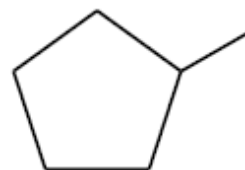
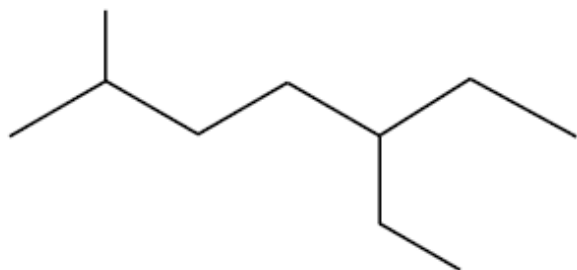
- odzwierciedlają jedynie sposób powiązania poszczególnych atomów lub grup funkcyjnych

SPOSÓB ZAPISYWANIA WZORÓW

WZORY GRUPOWE – nie rysuje się wiązań węgiel-wodór



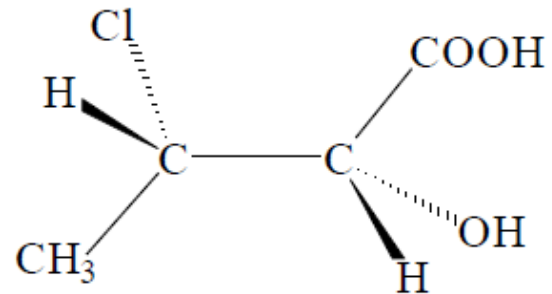
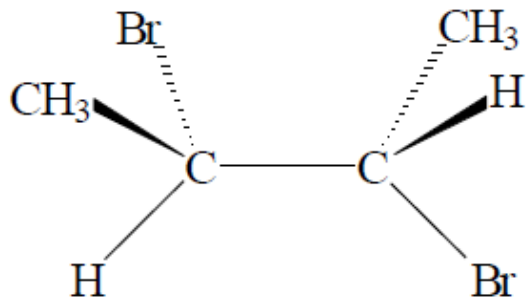
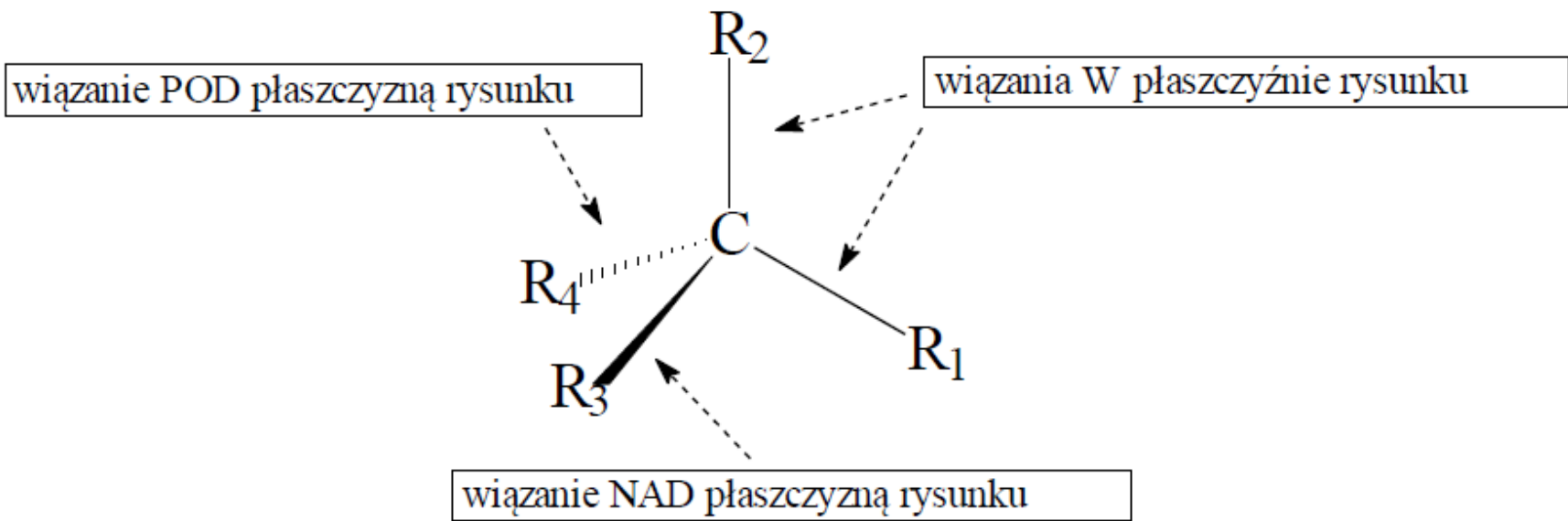
WZORY SZKIELETOWE - nie rysuje się atomów węgla i wodoru



SPOSÓB ZAPISYWANIA WZORÓW

WZORY STRUKTURALNE PRZESTRZENNE

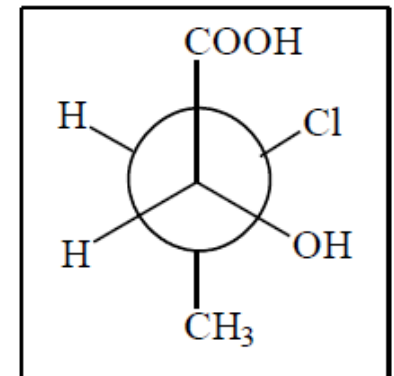
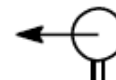
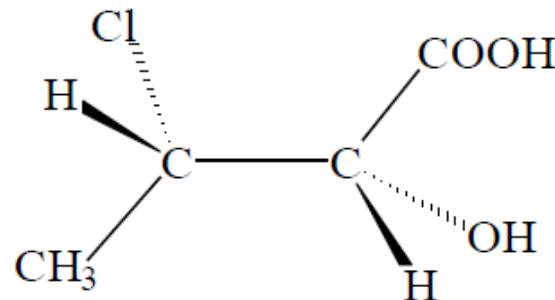
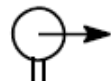
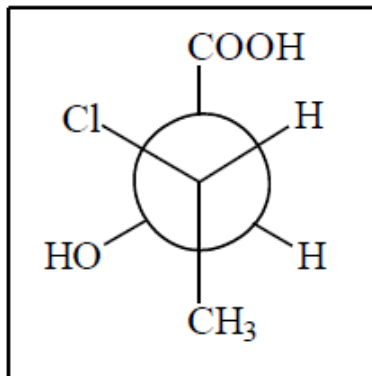
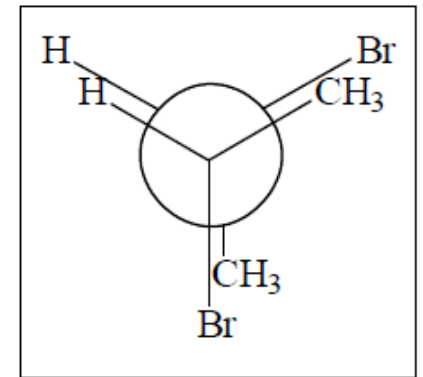
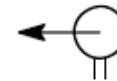
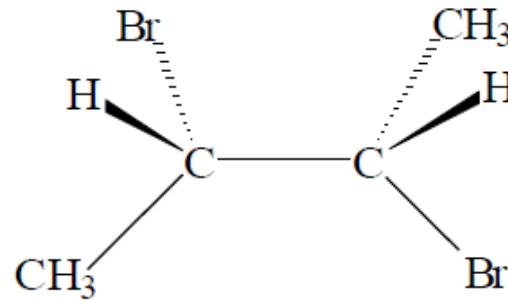
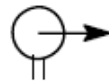
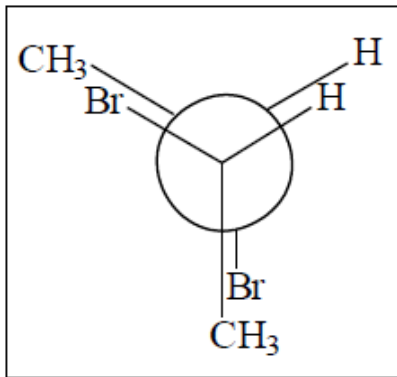
Wzory perspektywiczne



SPOSÓB ZAPISYWANIA WZORÓW

WZORY STRUKTURALNE PRZESTRZENNE

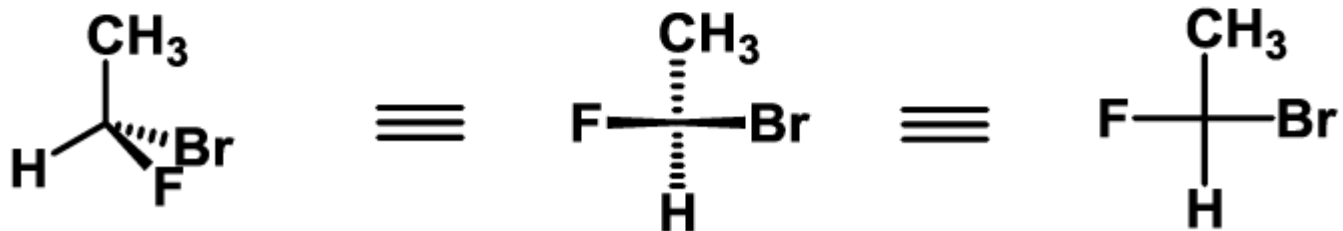
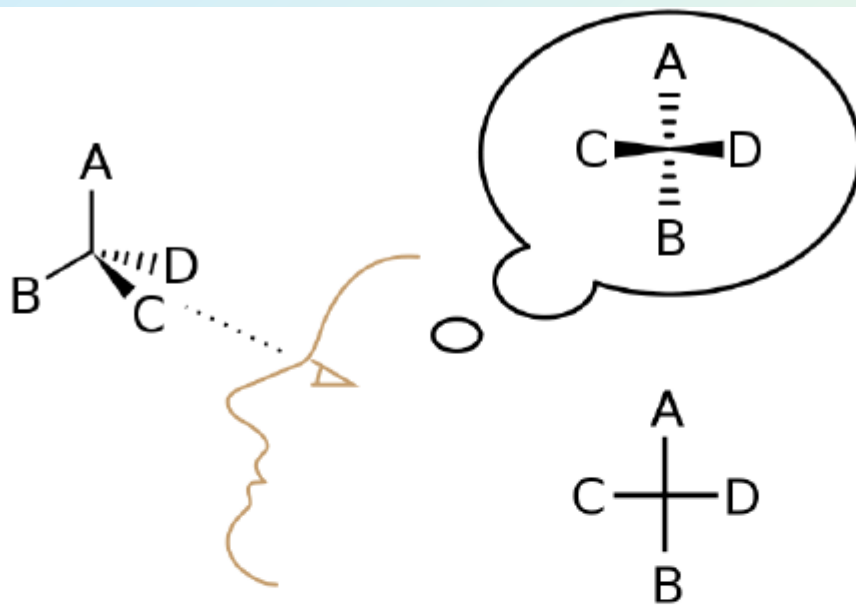
Wzory Newmanna



SPOSÓB ZAPISYWANIA WZORÓW

WZORY STRUKTURALNE PRZESTRZENNE

Wzory Fishera



BUDOWA PRZESTRZENNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

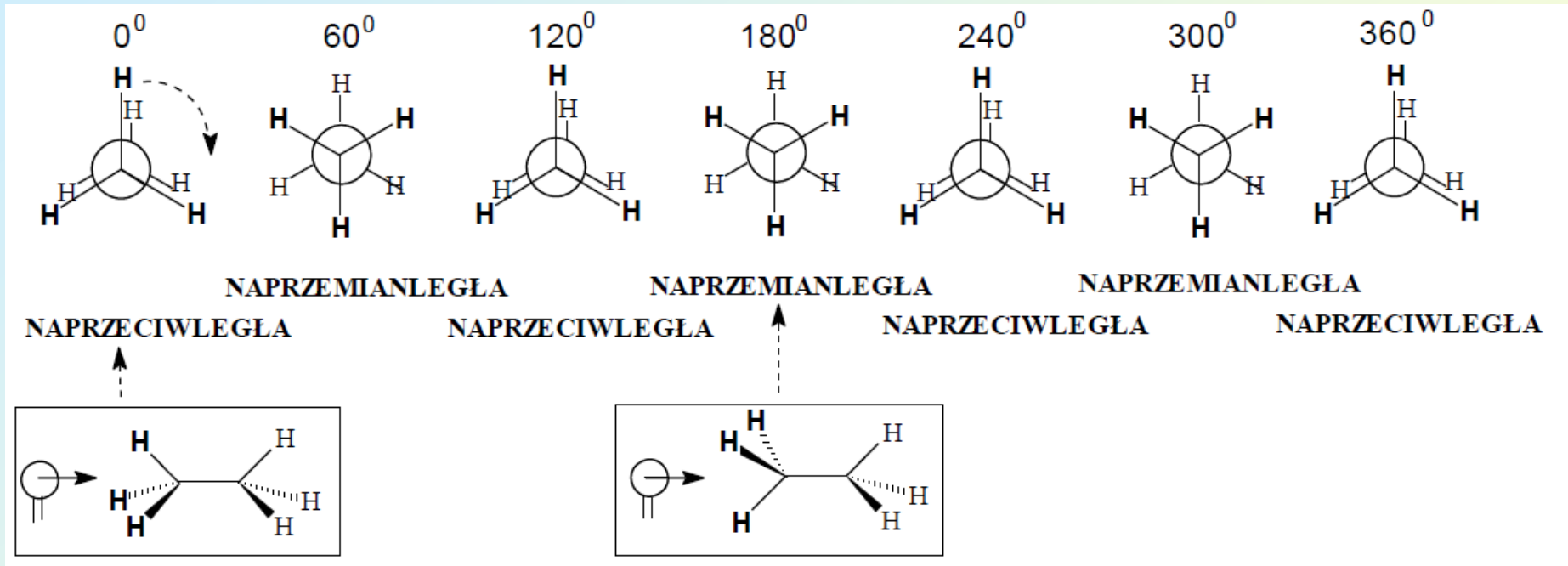
Konstytucja – sekwencja, w jakiej połączone są atomy w cząsteczce

Konformacja – różne rozmieszczenie atomów w przestrzeni wynikające z rotacji wokół wiązania pojedynczego

Konfiguracja – różne rozmieszczenie atomów w przestrzeni nie wynikające z rotacji wokół wiązania pojedynczego

BUDOWA PRZESTRZENNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

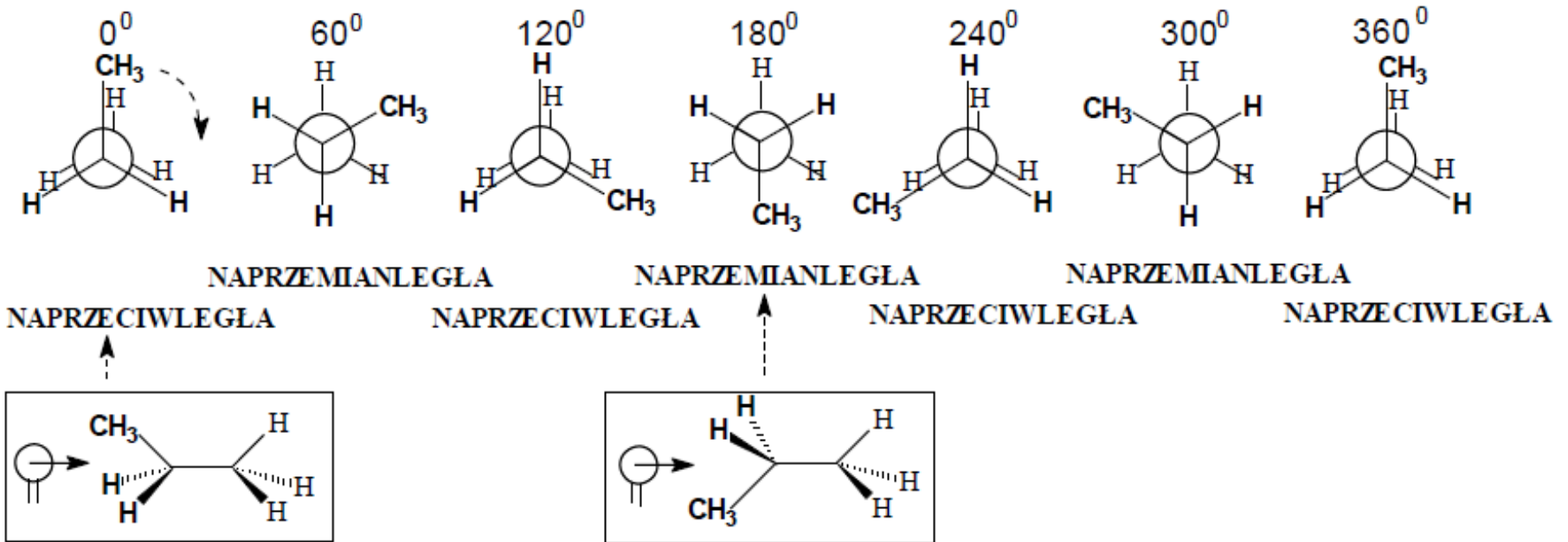
KONFORMACJE



Konformacje etanu

BUDOWA PRZESTRZENNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

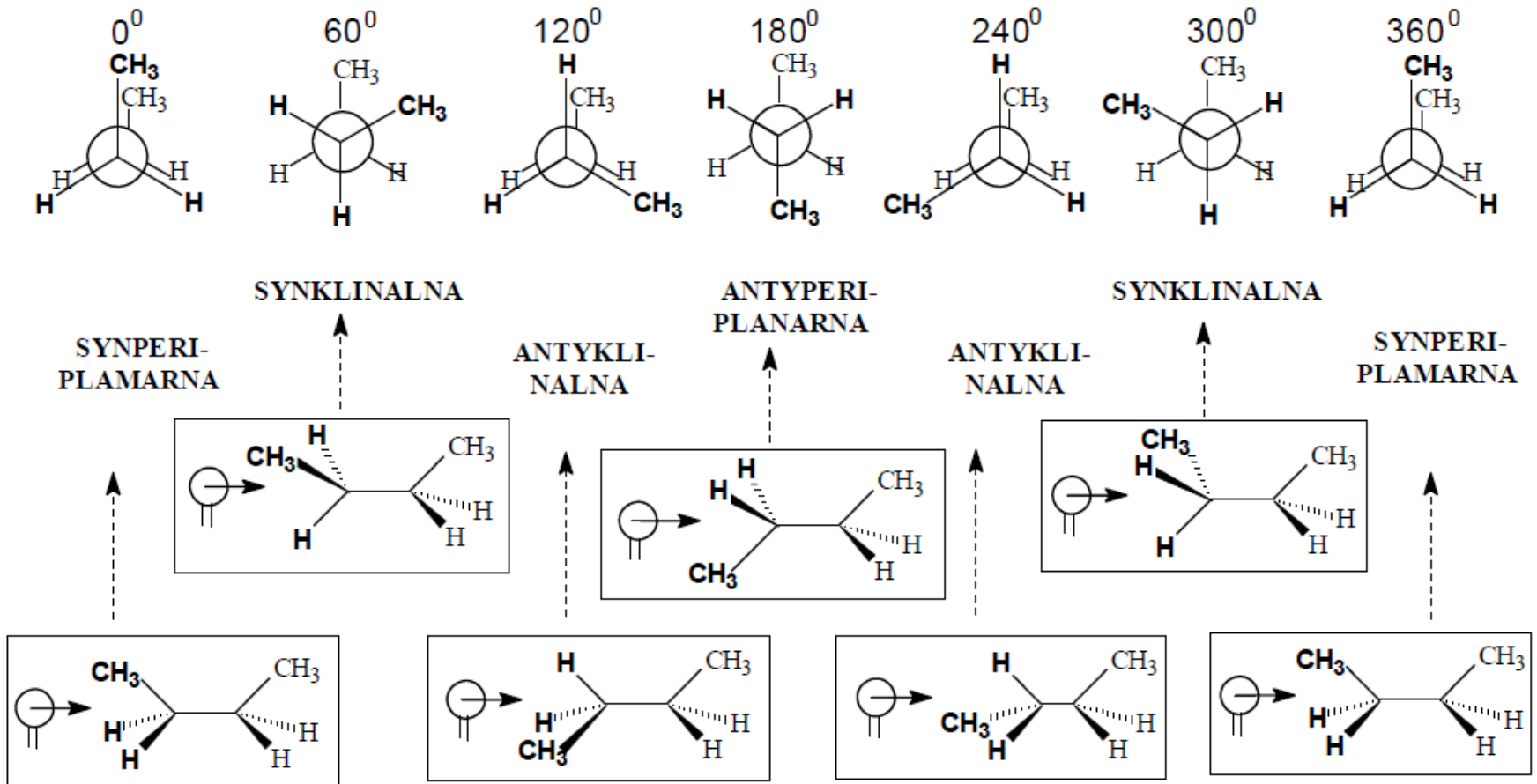
KONFORMACJE



Konformacje propanu

BUDOWA PRZESTRZENNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

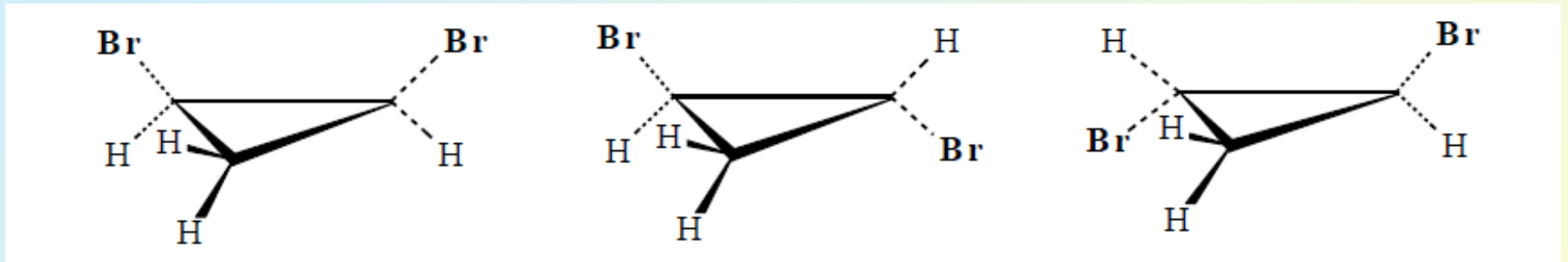
KONFORMACJE



Konformacje butanu

BUDOWA PRZESTRZENNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

KONFIGURACJE



- różne przestrzenne ustawienia atomów w cząsteczkach, przy czym nie można przeprowadzić ich w siebie w wyniku rotacji dookoła wiązań (aby tego dokonać trzeba rozerwać wiązania i utworzyć je ponownie w innym porządku)

BUDOWA PRZESTRZENNA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

IZOMERIE

IZOMERIA - zjawisko występowania cząsteczek o takim samym składzie atomowym, różniących się budową przestrzenną i właściwościami

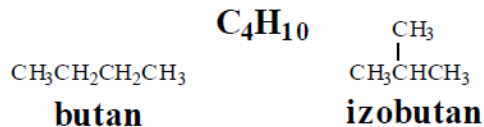
IZOMERIA

IZOMERIA

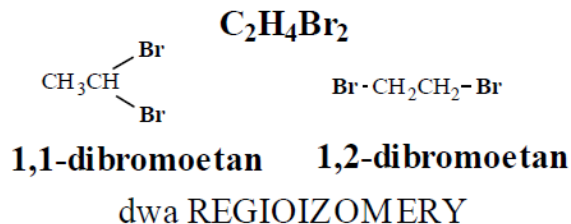
KONSTYTUCYJNA

atomy izomerów konstytucyjnych różnią się sposobem powiązania

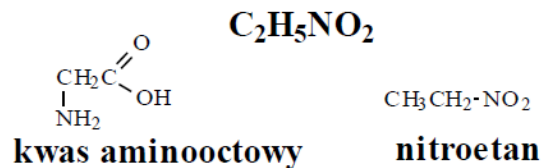
IZOMERIA ROZGAŁĘZIENIA



IZOMERIA PODSTAWIENIA (Regioizomeria)



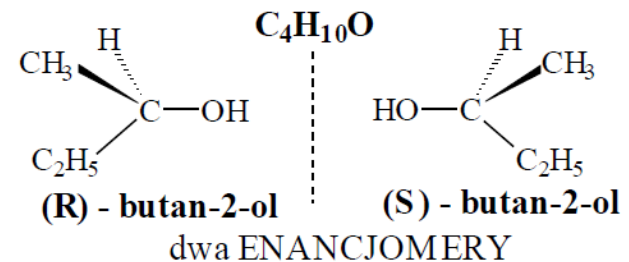
IZOMERIA GRUP FUNKCYJNYCH



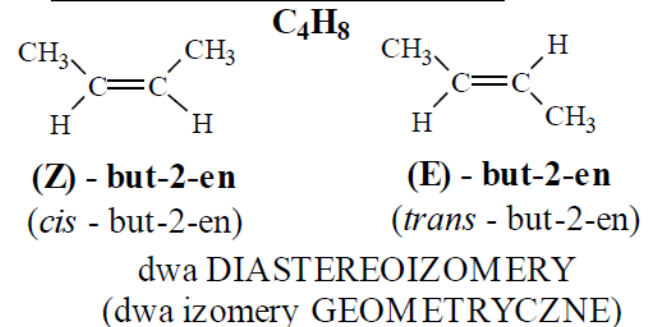
STEREOIZOMERIA

atomy stereoizomerów powiązane są w ten sam sposób lecz różnią się usytuowaniem w przestrzeni

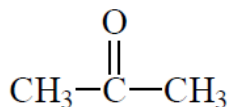
ENANCJOMERIA cząsteczki są wzajemnymi odbiciami lustrzanymi



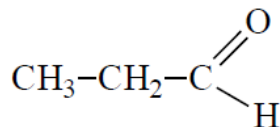
DIAS TEROIZOMERIA cząsteczki NIE SĄ wzajemnymi odbiciami lustrzanymi



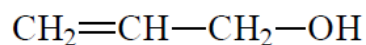
IZOMERY O WZORZE



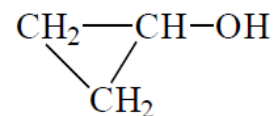
ACETON



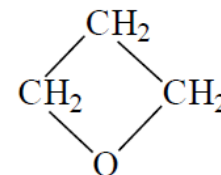
PROPANAL
(Aldehyd propionowy)



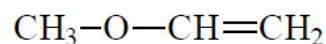
ALKOHOL ALLILOWY
(Prop-2-en-1-ol)



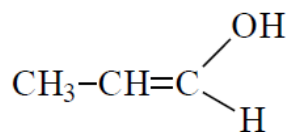
CYKLOPROPANOL



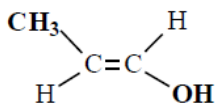
OKSETAN
(Tlenek trimetyleny)



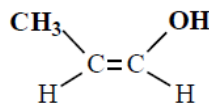
ETER METYLOWO-WINYLOWY



Prop-1-en-1-ol
(enolowa forma PROPANALU)

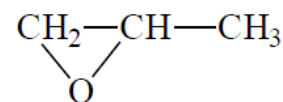


(E)-prop-1-en-1-ol

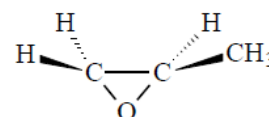


(Z)-prop-1-en-1-ol

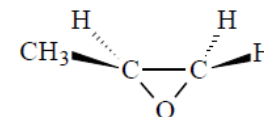
DIASTEREOIZOMERY
(izomery geometryczne)



TLENEK PROPYLENU
(1,2-epoksypropan)
(2-metylooksyran)



(S)-1,2-epoksypropan



(R)-1,2-epoksypropan

ENANCJOMERY
(izomery optyczne)

ANALIZA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Schemat identyfikacji czystego związku organicznego

Określenie właściwości fizycznych

Próba spalania

próba Beilsteina , stapanie z sodem

Określenie grupy rozpuszczalności

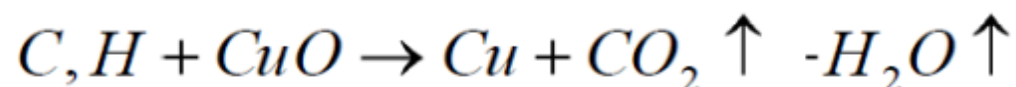
Określenie grup funkcyjnych

Synteza stałych pochodnych

Analiza spektroskopowa

Ustalenie składu pierwiastkowego

wykrywanie węgla i wodoru - ogrzewanie związku z tlenkiem miedziowym
- powstaje dwutlenek węgla i woda



próba Beilsteina

Związki halogenowe na drucie miedzianym dają niebiesko-zielony płomień

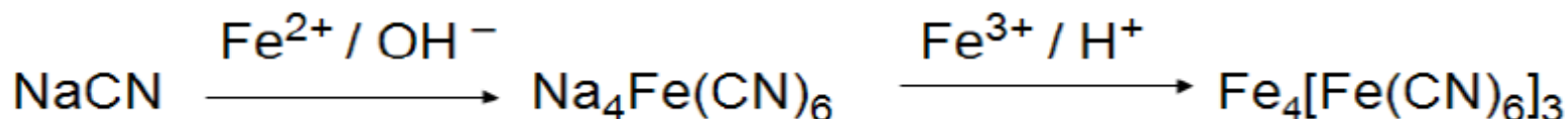
stapianie z sodem

Skład pierwiastkowy

Badanie wodnego roztworu soli nieorganicznych

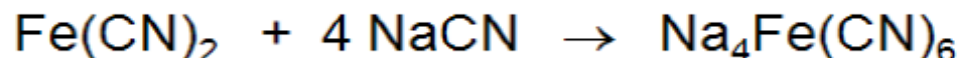
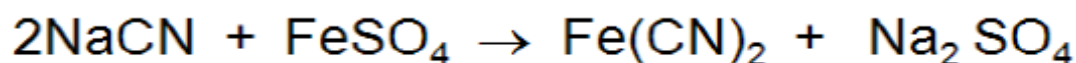
– wykrywanie azotu, siarki, chloru, bromu, jodu

Azot → NaCN

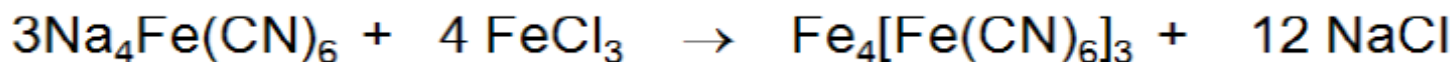


błękit pruski

(błękitne zabarwienie lub osad)



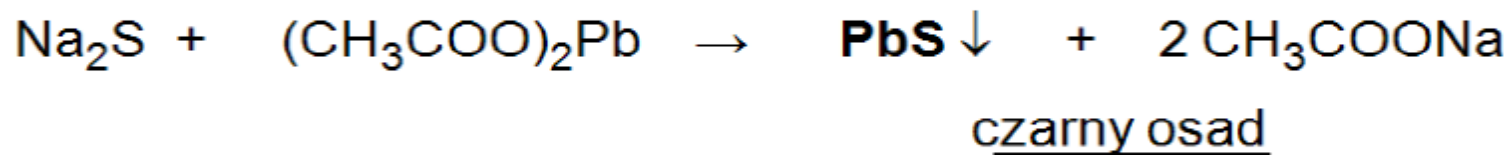
heksacyjanożelazian(II) sodu



heksacyjanożelazian (II) żelaza(III)

Skład pierwiastkowy

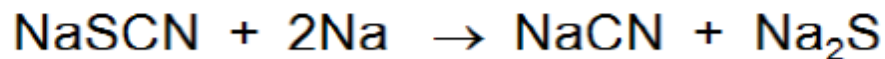
Siarka → Na_2S



Azot i Siarka → NaCN , Na_2S , NaSCN

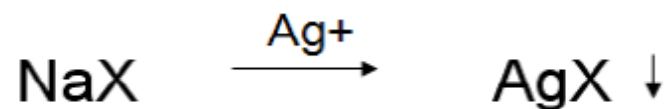
NaSCN z solami żelaza (III) daje **czzerwone zabawienie**

Do stapiania stosujemy zwykle nadmiar sodu !

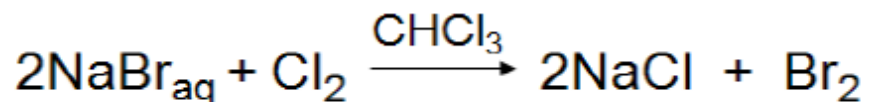


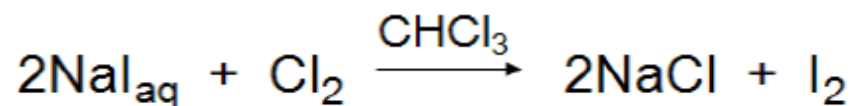
Skład pierwiastkowy

chlor, brom, jod \rightarrow NaCl, NaBr NaI



Związek	barwa	Rozpuszczalność w NH_3aq
AgCl	biały osad	dobrze
AgBr	jasno-żółty	trudno
AgI	ciemno-żółty	źle





Określenie grupy rozpuszczalności

Wykonanie próby :

- na „zimno”, w temperaturze pokojowej
- ilość substancji ÷ 75 - 90 mg (pół ziarnka grochu)
lub 0,1 cm³ (4-5 krople)
- ilość rozpuszczalnika ÷ 3 cm³
- dodajemy kolejno **po 1cm³** rozpuszczalnika
i energicznie wytrząsamy

Za każdym razem wytrząsanie powinno trwać **1 min.**

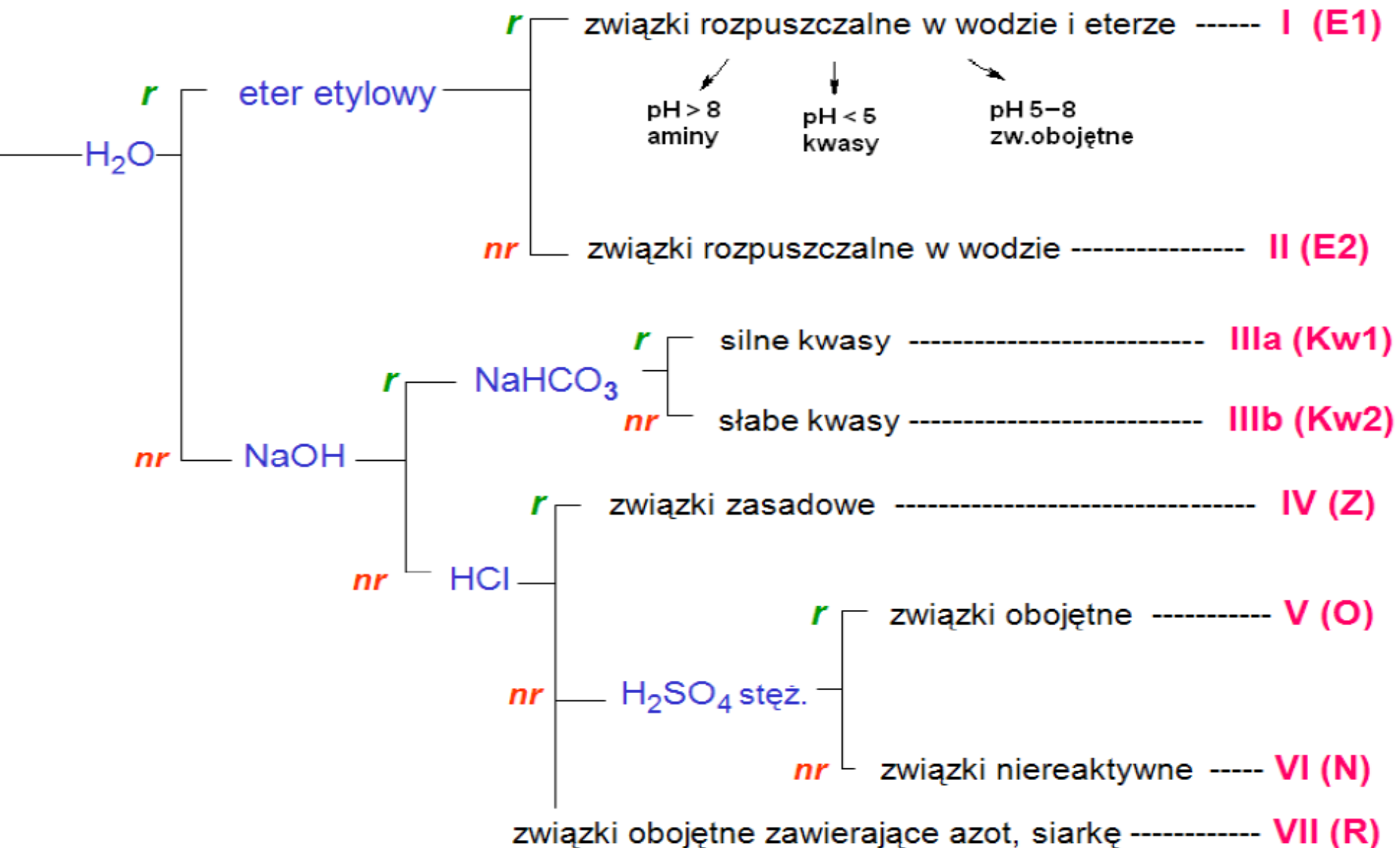
bardzo mało!

razem 3 minuty!

Rozpuszczalność ok. **3 - 5%**

Rozpuszczalniki

GRUPY



Grupy	Woda	Eter	NaOH	NaHCO₃	HCl	H₂SO₄	H₃PO₄
E₁	+	+					
E₂	+	-					
kw₁	-		+	+			
kw₂	-		+	-			
Z	-		-		+		
R	-		-		-		
O₁	-		-		-	+	+
O₂	-		-		-	+	-
N	-		-		-	-	

E₁ - związki rozpuszczalne w benzenie (lub eterze) i wodzie: niższe homologi alkoholi, aldehydów, ketonów, kwasów, estrów, fenoli, bezwodników, amin, nitryli, polifenoli;

E₂ - związki rozpuszczalne w wodzie i nierozpuszczalne w eterze : kwasy wielokarboksylowe i hydroksykwasy, glikole, alkohole poliwodorotlenowe, określone amidy, aminokwasy, związki poliaminowe, kwasy sulfonowe i sulfinowe, sole;

kw₁ i kw₂ - związki rozpuszczalne w 5% *NaOH*: kwasy, fenole, imidy, I i II rządowe związki nitrowe, merkaptany, tiofenole, kwasy sulfonowe, sulfinowe, alkilosiarkowe, sulfonamidy, niektóre dwuketony;

Z - związki rozpuszczalne w 5% *HCl*: aminy I i II rządowe, aminy alifatyczne, aryloalkiloaminy, III rządowe aminy alifatyczne i niektóre III rządowe aryloalkiloaminy, hydrazyny;

O₁, O₂ - związki nie zawierające azotu lub siarki, rozpuszczalne tylko w stężonym *H₂SO₄*: węglowodory nienasycone, niektóre polialkilowe węglowodory aromatyczne, alkohole, aldehydy, ketony, estry bezwodniki, etery, acetale, laktany, chlorki kwasowe;

N - związki nie zawierające azotu lub siarki, nie rozpuszczalne w stężonym *H₂SO₄*: węglowodory nasycone alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne, pochodne chlorowcowe węglowodorów 1, 2 i 3, etery diarylowe;

R - związki zawierające azot lub siarkę, nie podane w grupach poprzednich: związki nitrowe III rządowe, amidy i pochodne aldehydów i ketonów, nitryle, aminy z podstawnikami ujemnymi, związki nitrozowe, azo-, hydrazo-, sulfony, sulfonamidy, pochodne amin II rządowych, siarczki, siarczany.

Reakcje charakterystyczne w chemii organicznej – identyfikacja związków i grup funkcyjnych

- Grupy hydroksylowe,**
- Grupa aldehydowa,**
- Grupa ketonowa**
- Grupa karboksylowa**
- Grupa aminowa**
- Wiązania wielokrotne w szkielecie węglowym**
- Areny**
- Glukoza i skrobia**
- Peptydy, polipeptydy i białka**

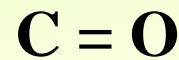
Grupa hydroksylowa (-OH)

Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje	Uwagi
<p>Wodorotlenek miedzi(II) Cu(OH)₂</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-}\overline{\text{O}}\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{-}\overline{\text{O}}\text{H} \end{array} + \text{Cu} \rightarrow \left[\begin{array}{c} \overline{\text{O}}\text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{-}\overline{\text{O}}\text{H} \quad \overline{\text{O}} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cu} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{-}\overline{\text{O}}\text{H} \quad \overline{\text{O}} \end{array} \right]^{2-} + 2\text{H}^+ $	<p>Roztwór przyjmuje barwę szafirową</p>	<p>Wykrywanie związków polihydroksylogowych</p>
<p>Chlorek żelaza(III) FeCl₃</p>	$ 3 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{H} \\ \\ \text{Fe} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \right]^{3+} $	<p>Roztwór przyjmuje barwę granatową, czerwoną, purpurową lub zieloną w zależności od rodzaju fenolu</p>	<p>Wykrywanie fenoli</p>

Grupa aldehydowa (-CHO)

Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje	Uwagi
<p>[Ag(NH₃)₂]OH Wodorotlenek diaminasrebra(I), amoniakalny roztwór tlenku srebra(I) – próba Tollensa</p>	$\text{R}-\text{CHO} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{\text{T}}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C}-\text{ONH}_4 + 2\text{Ag} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$	<p>Powstaje metaliczne srebro</p>	<p>Odczynnik stosowany do wykrywania grup aldehydowych, uwaga – pozytywną próbę daje również kwas metanowy (mrówkowy)</p>
<p>Cu(OH)₂ wodorotlenek miedzi(II) – próba Tommera</p>	$\text{R}-\text{CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{T}}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} + \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$	<p>Wytrąca się ceglasto-pomarańczowy osad tlenku miedzi(I)</p>	<p>Odczynnik stosowany do wykrywania grup aldehydowych, Uwaga – pozytywną próbę daje również kwas metanowy (mrówkowy)</p>

Grupa ketonowa



Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje	Uwagi
Jod w wodnym roztworze jodku potasu w środowisku zasadowym (NaOH roztwór 10%) – próba jodoformowa	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{R} \end{array} + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{ONa} \end{array} + \text{CHI}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Powstaje żółty krystaliczny osad jodoformu (trijodometanu) o charakterystycznym zapachu	Wykrywanie ketonów zawierających grupę acetylową $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \end{array}$ Uwaga – pozytywną próbę da również kwas etanowy (octowy)

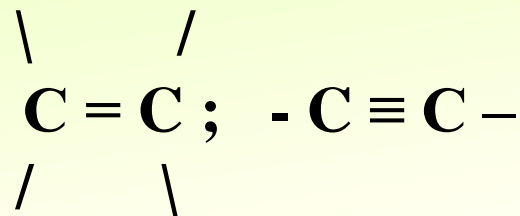
Grupa karboksylowa (-COOH)

Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje	Uwagi
NaHCO_3 wodorowęglan(IV) sodu	$\text{R-COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow$ $\text{R-COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Wydziela się bezbarwny gaz CO_2	Wykrywanie kwasów karboksylowych Uwaga – reakcja nie zajdzie z fenolem
NaOH , KOH w obecności fenoloftaleiny	$\text{R-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow$ $\text{R-COONa} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OK} + \text{H}_2\text{O}$	Odbarwienie fenoloftaleiny	Wykrywanie kwasów i fenoli
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etanol (obecności stężonego H_2SO_4)	$\text{R-COOH} + \text{HO-C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow$ $\text{R-CO-O-C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	Powstają estry o charakterystycznej woni	Wykrywanie kwasów karboksylowych

Grupa aminowa (- NH₂, = NH, ≡ N)

Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje	Uwagi
<p>HCl_(aq) w obecności oranżu metylowego</p>	$\text{R-NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{R-NH}_3\text{Cl}$ $\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & \backslash & \backslash \\ & \text{NH} + \text{HCl} \rightarrow & \text{NH}_2\text{Cl} \\ & / & / \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$ $\begin{array}{ccc} \text{R} & & \text{R} \\ & \backslash & \backslash \\ \text{R} - \text{N} + \text{HCl} \rightarrow & & \text{R} - \text{NHCl} \\ & / & / \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$	<p>Roztwór zmienia barwę z czerwonej na żółtą</p>	<p>Wykrywanie amin I, II i III-rzędowych</p>

Wykrywanie wiązań wielokrotnych:



Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje	Uwagi
Br_{2(aq)} woda bromowa	$\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R} - \text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}$ $\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{R} - \text{CBr}_2 - \text{CHBr}_2$	Odbarwienie wody bromowej	Wykrywanie związków nienasyconych
KMnO_{4(aq)} wodny roztwór manganianu (VII) potasu	$3\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{R} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{OH}) + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$ $\text{R}_1 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_1 - \text{COOH} + \text{R}_2 - \text{COOH} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$	Odbarwienie roztworu i wytrącenie się brunatnego osadu MnO ₂	Wykrywanie związków nienasyconych

Wykrywanie związków aromatycznych

Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje	Uwagi
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ $(\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3)$ kwas pirosiarkowy(VI) – sulfonowanie	$\text{Ar-H} + \text{HO-SO}_3\text{H} \xrightarrow{\text{T}} \text{Ar-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	Powstają dobrze rozpuszczalne w wodzie kwasy arylosulfonowe	Wykrywanie związków aromatycznych
$\text{HNO}_3 +$ $2\text{H}_2\text{SO}_4$ – mieszanina nitrująca – nitrowanie	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{H} + \text{HO-NO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 - \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Powstaje związek o żółtym zabarwieniu, w przypadku benzenu o zapachu gorzkich migdałów	Wykrywanie związków aromatycznych, do nitrowania fenolu może być użyty tylko kwas azotowy(V), nawet rozcieńczony

Wykrywanie glukozy (odróżnianie aldoz i ketoz) i skrobi

Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje i uwagi
<p>$\text{Br}_{2(\text{aq})}$ - woda bromowa + NaHCO_3 – wodorowęglan (IV) sodu</p>	$ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array} + \text{Br}_2 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{HO-C-H} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{H-C-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array} + 2\text{NaBr} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} $	<p>Odbarwienie wody bromowej i wydzielanie się gazu CO_2</p>
<p>I_2 w $\text{KI}_{(\text{aq})}$ jod w jodku potasu – płyn Lugola</p>	<p>Cząsteczki jodu silnie oddziałują z resztami glukozowymi i następuje silna adsorbcja światła</p>	<p>Barwa granatowa, zanika po ogrzaniu</p>

Wykrywanie peptydów, polipeptydów i białek

Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji	Obserwacje i uwagi
<p>$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ w środowisku zasadowym – reakcja biuretowa</p>	<p style="text-align: center;">2-</p>	<p>Barwa roztworu błękitno fioletowa, reakcja służy do wykrywania większej ilości wiązań amidowych</p> $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{H} \end{array} $

Wykrywanie peptydów, polipeptydów i białek cd

Wzór i nazwa odczynnika	Równanie reakcji , obserwacje i uwagi
<p>HNO_3 – stężony kwas azotowy(V) – reakcja ksantoproteinowa</p>	<div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;"> bezbarny żółty </p> </div> <p>Barwa żółta próby, po zalkalizowaniu ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i schłodzeniu próba przyjmuje barwę pomarańczową, wykrywanie polipeptydów i białek zawierających reszty aminokwasów z pierścieniem aromatycznym (np. tyrozyna, fenyloalanina, tryptofan).</p>

TECHNIKI ANALIZY INSTRUMENTALNEJ W ANALIZIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Spektometria mas

Spektrometria mas polega na wytworzeniu jonów z obojętnych cząsteczek i rozdzieleniu ich według stosunku masy do ładunku (m/z)

JONIZACJA – oderwanie od cząsteczki lub atomu jednego lub kilku elektronów i utworzeniu jonu dodatniego

FRAGMENTACJA – rozpad jonu (powstałego w wyniku jonizacji) na różne fragmenty (części) naładowane dodatnio lub obojętne

WIDMO MS – względna intensywność (wysokość) piku od stosunku m/z (masa/ładunek); piki pochodzą od jonów wytworzonych podczas jonizacji związku, oraz od naładowanych elektrycznie produktów rozpadu tych jonów.

Do czego służy spektrometria mas?

Pomiar mas atomowych pierwiastków i mas cząsteczkowych związków chemicznych.

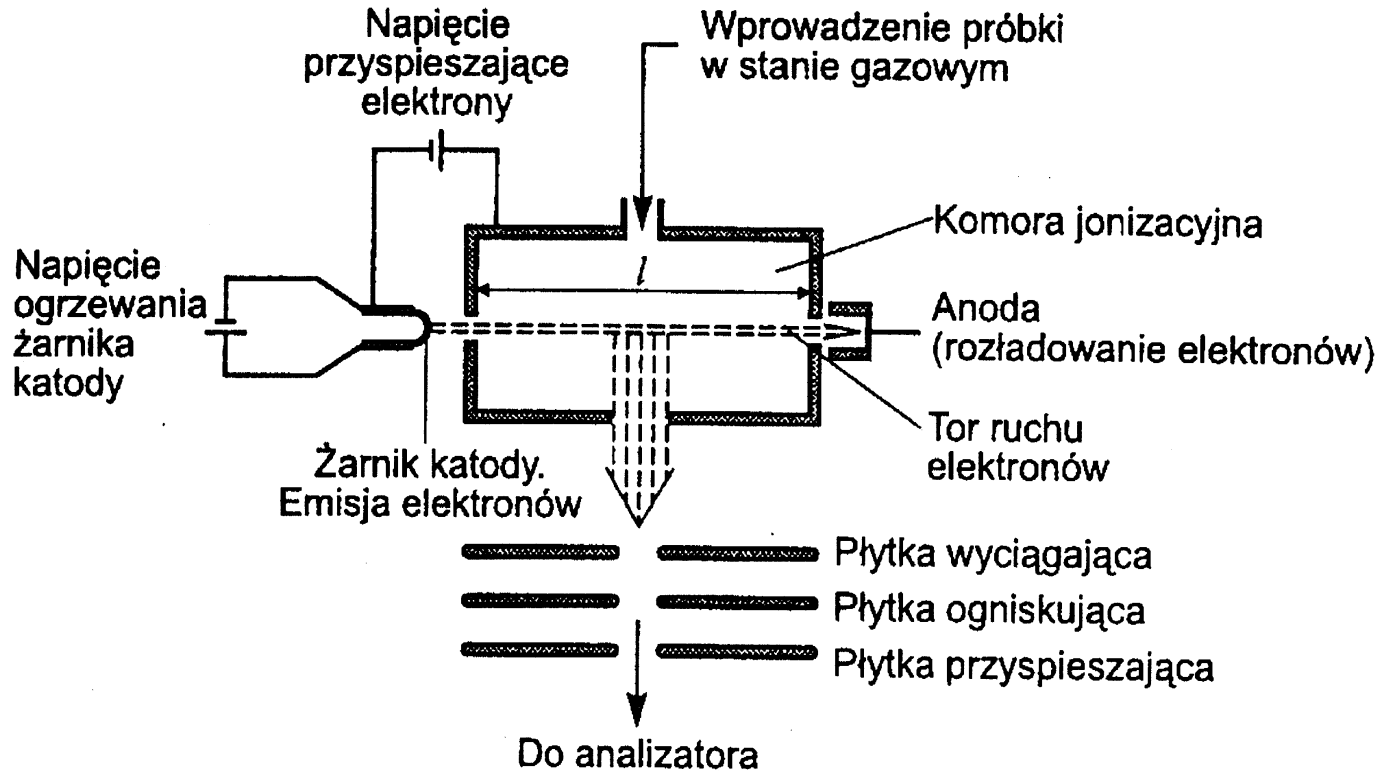
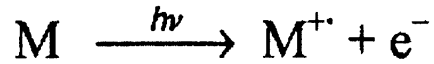
Wykrywanie obecności i oznaczanie zawartości ilościowej określonych pierwiastków chemicznych w badanych próbkach.

Wykrywanie obecności i oznaczanie zawartości ilościowej określonych związków chemicznych w badanych próbkach.

Ustalanie budowy cząsteczek związków chemicznych.

Wykrywanie i identyfikacja „on line” substancji rozdzielanych za pomocą technik chromatograficznych.

Schemat źródła jonów z jonizacją elektronami

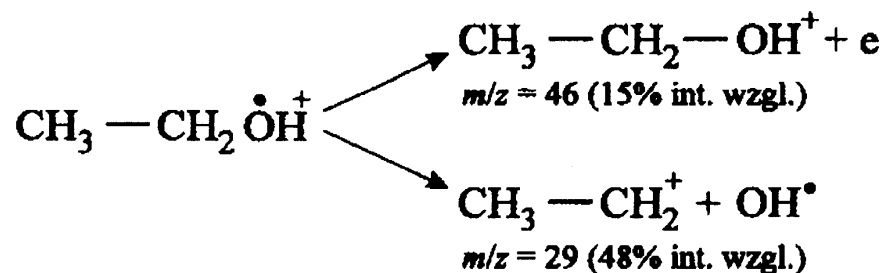
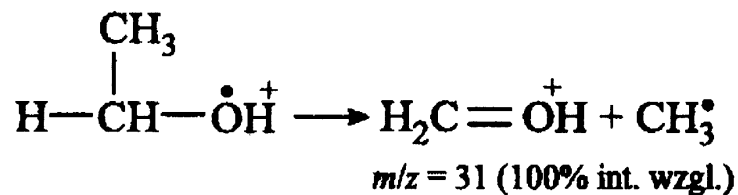
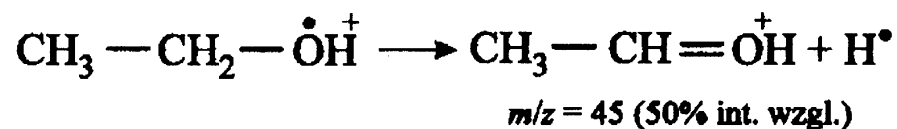
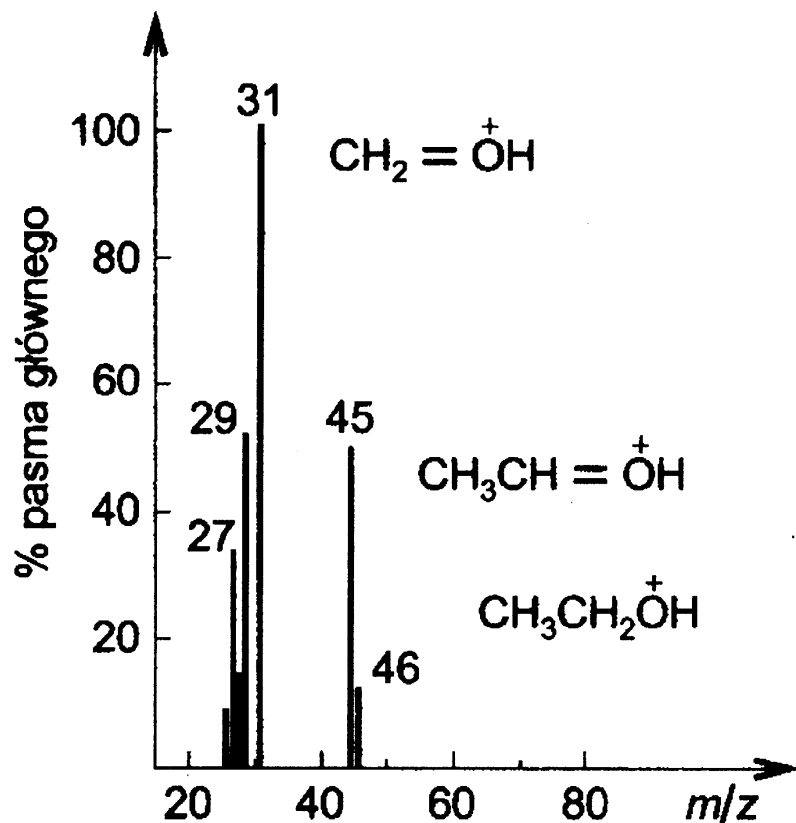


Schemat powstawania jonów w źródle:

- $ABC + e^{-} \rightarrow ABC^{+*} + 2e^{-}$ (tworzenie jonu)
- $ABC^{+*} \rightarrow AB^{+} + C^{*}$; $AB^{+} \rightarrow A^{+} + B$ (fragmentacja)
- $ABC^{+*} \rightarrow BC^{+} + A^{*}$
- $ABC^{+*} \rightarrow AC^{+} + B^{*}$ (fragmentacja z przegrupowaniem)

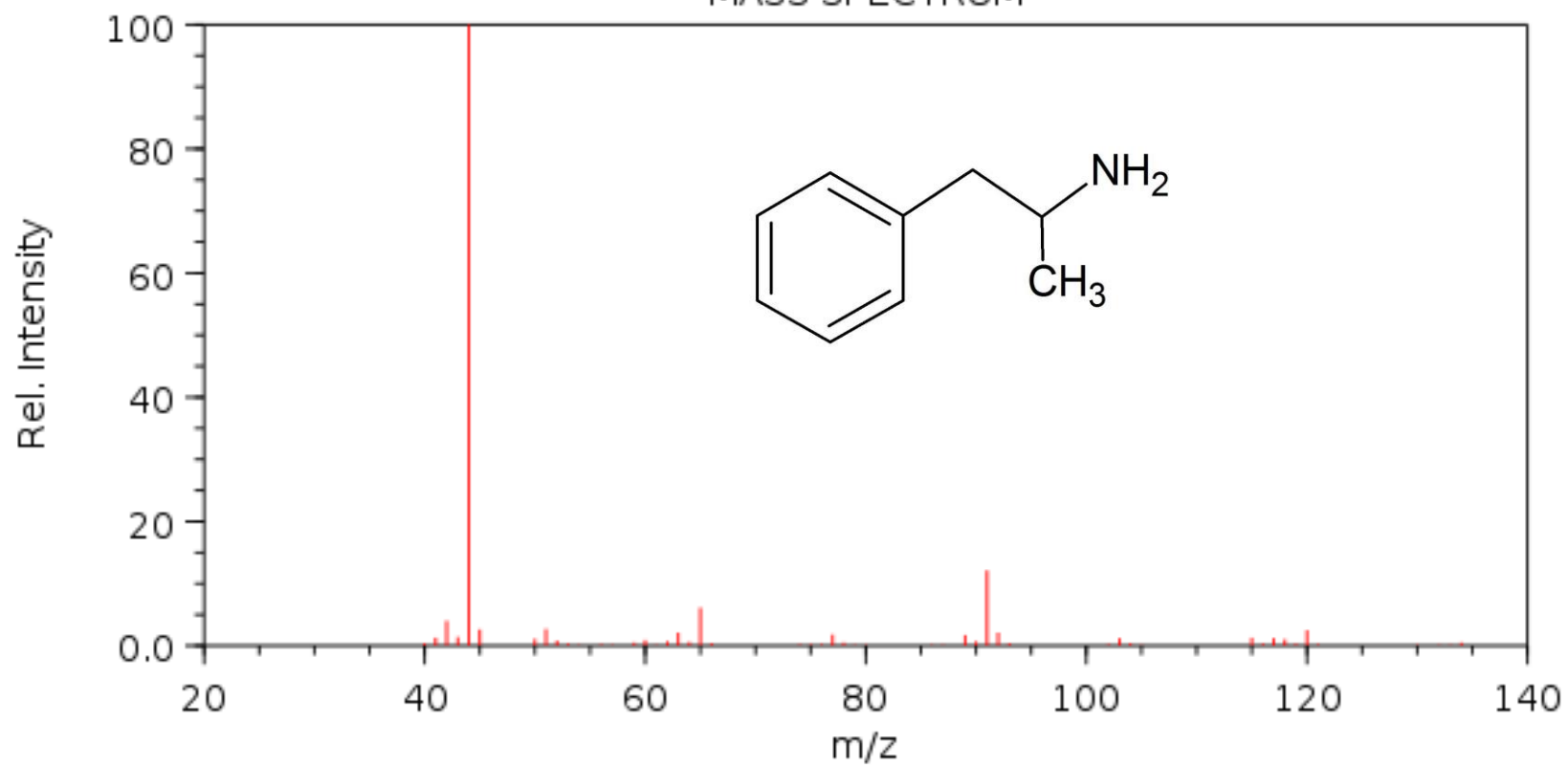
Schemat powstawania jonów w źródle:

- $ABC + e^- \rightarrow ABC^{+*} + 2e^-$ (tworzenie jonu)
- $ABC^{+*} \rightarrow AB^+ + C^*$; $AB^+ \rightarrow A^+ + B$ (fragmentacja)
- $ABC^{+*} \rightarrow BC^+ + A^*$
- $ABC^{+*} \rightarrow AC^+ + B^*$ (fragmentacja z przegrupowaniem)



Jonizacja, rozpad i widmo mas cząsteczki etanolu

Amphetamine
MASS SPECTRUM



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

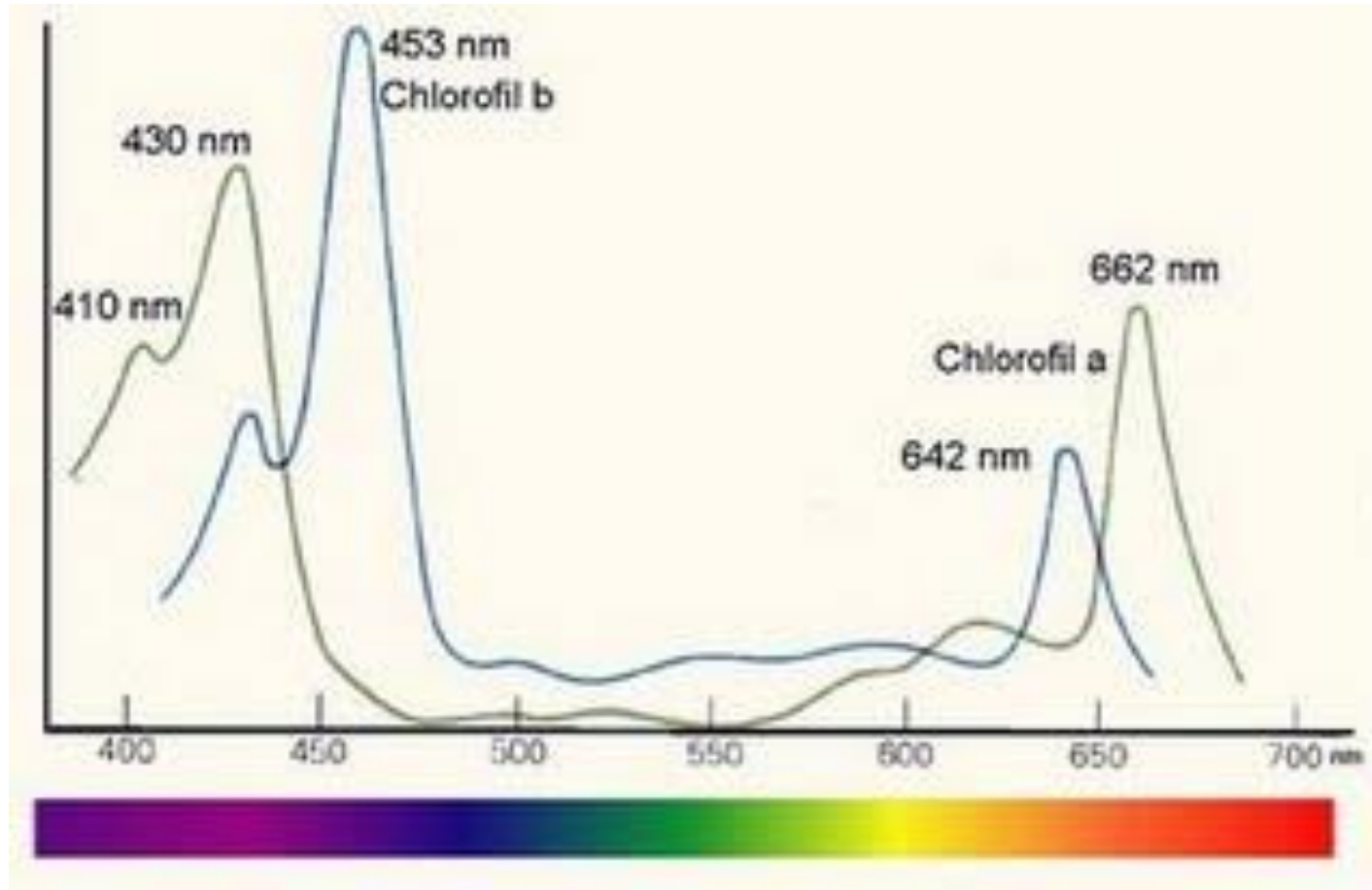
Zastosowania techniki GC/MS

- Analiza składu mieszanin poreakcyjnych
- Analiza produktów naturalnych (np. olejki zapachowe)
- Badania reakcji chemicznych w fazie gazowej
- Identyfikacja zanieczyszczeń w lekach, kosmetykach, artykułach pożywczych itp.
- Analizy antydopingowe
- Analizy kryminalistyczne (np. identyfikacja producentów narkotyków)
- Analizy zanieczyszczeń środowiska

Analiza spektrofotometryczna

- pomiar absorbancji lub emisji przy określonej długości fali (pomiar ilościowy)
- wykonanie widma absorpcji lub emisji światła

Widmo spektroskopowe to zarejestrowany obraz promieniowania rozłożony na częstotliwości (długości fali), które zostało wyemitowane albo weszło w kontakt z analizowaną substancją, przeszło przez nią lub zostało przez nią odbite.



Widmo absorpcyjne chlorofilu w zakresie widzialnym

Spektroskopia w podczerwieni pozwala stwierdzić obecność grup funkcyjnych cząsteczek, w których podczas oscylacji zmienia się moment dipolowy.

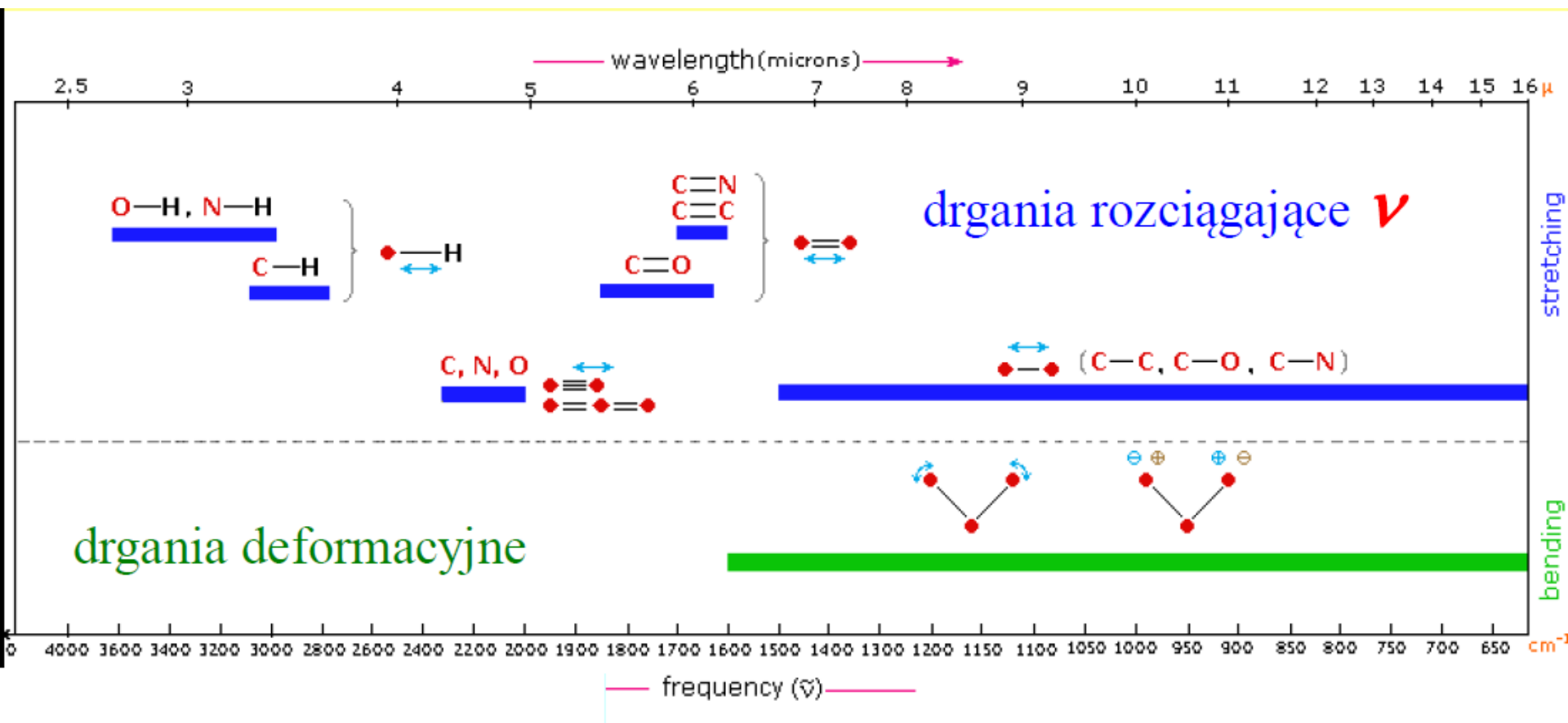
Moment dipolowy

występuje w przypadku nierównomiernego rozmieszczenia ładunku dodatniego i ujemnego w cząsteczkach. Są to tzw. cząsteczki polarne czyli biegunowe. Wielkość momentu dipolowego określa iloczyn ładunku i odległości między biegunami w cząsteczce dwubiegunowej.

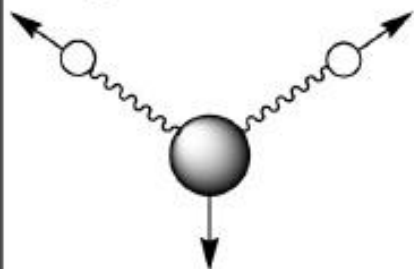
Natężenie pasma w widmie zależy od wielkości zmiany momentu dipolowego podczas drgania oraz liczby oscylatorów w cząsteczce

W widmie IR obserwuje się pasma:

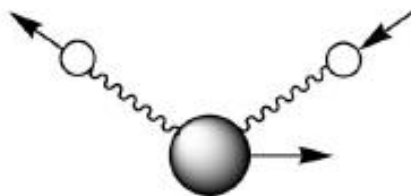
- wynikające z rozciągania wiązań – *drżania rozciągające*
- deformacji kątów między wiązaniami – *drżania deformacyjne*



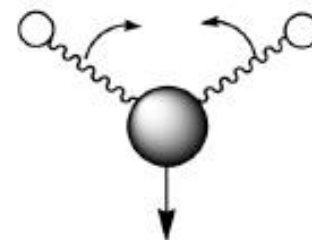
H₂O



Symmetrical stretching (ν_s OH)
3652 cm^{-1}



Asymmetrical stretching (ν_{as} OH)
3756 cm^{-1}

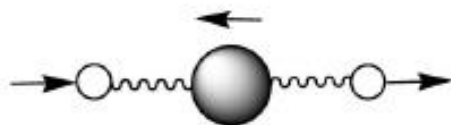


Scissoring (δ_s OH)
1596 cm^{-1}

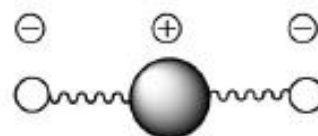
CO₂



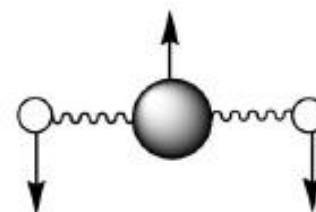
(1) Symmetrical stretching (ν_s CO₂)
1340 cm^{-1}



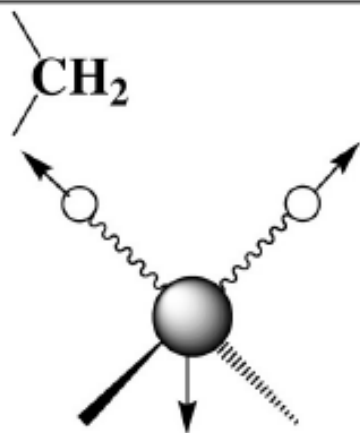
(2) Asymmetrical stretching (ν_{as} CO₂)
2350 cm^{-1}



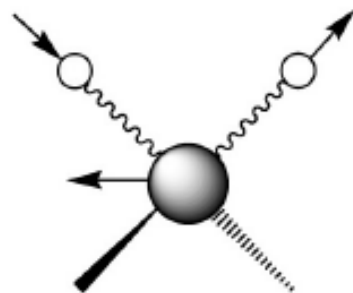
(3) Scissoring (bending) (δ_s CO₂)
665 cm^{-1}



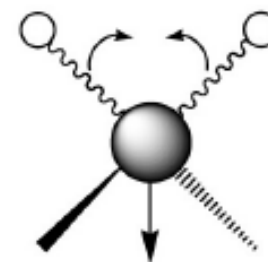
(4) Scissoring (bending) (δ_s CO₂)
665 cm^{-1}



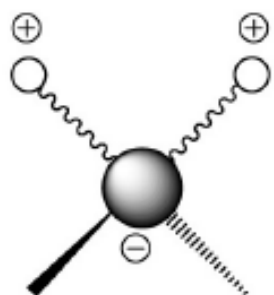
Symmetrical stretching (ν_s CH₂)
~2853 cm⁻¹



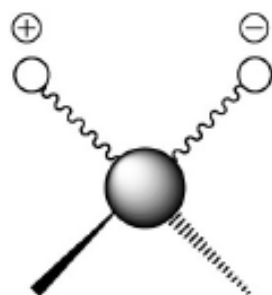
Asymmetrical stretching (ν_{as} CH₂)
~2926 cm⁻¹



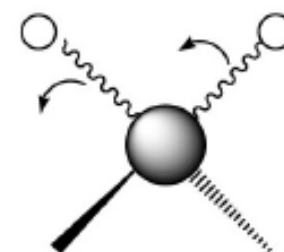
In-plane bending or scissoring (δ_s CH₂)
~1465 cm⁻¹



Out-of-plane bending or wagging (ω CH₂)
1350-1150 cm⁻¹

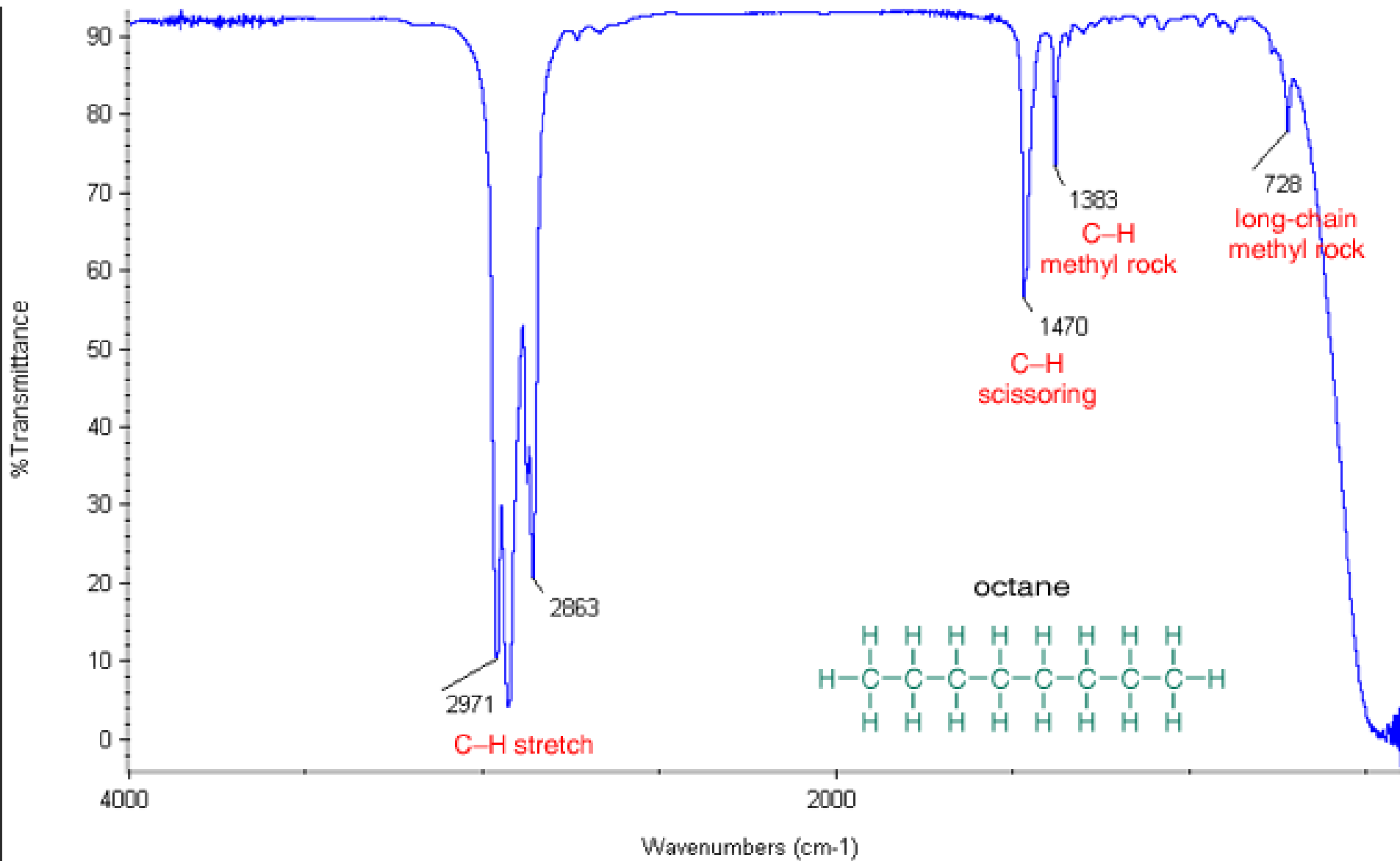


Out-of-plane bending or twisting (τ CH₂)
1350-1150 cm⁻¹

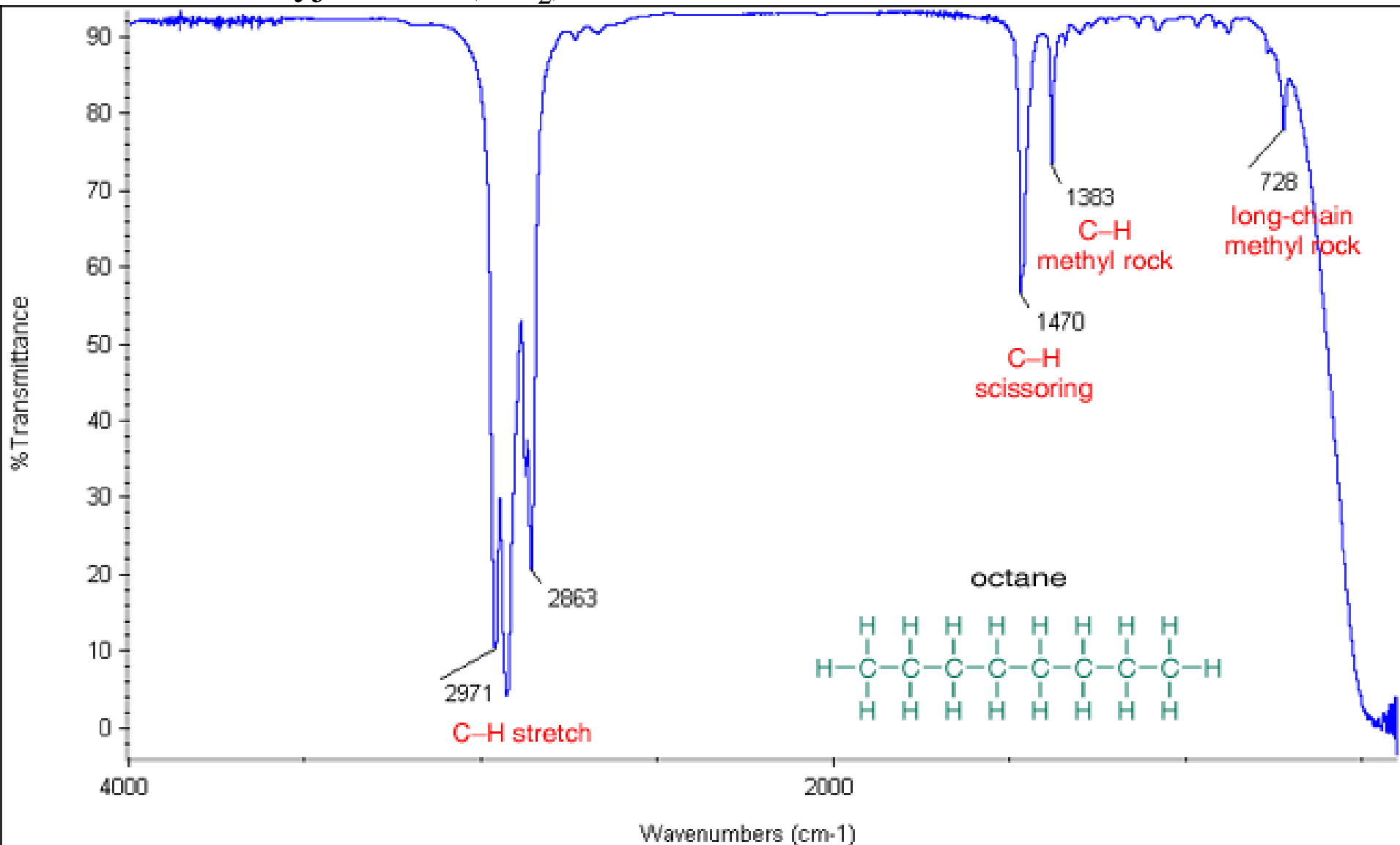


In-plane bending or rocking (ρ CH₂)
~720 cm⁻¹

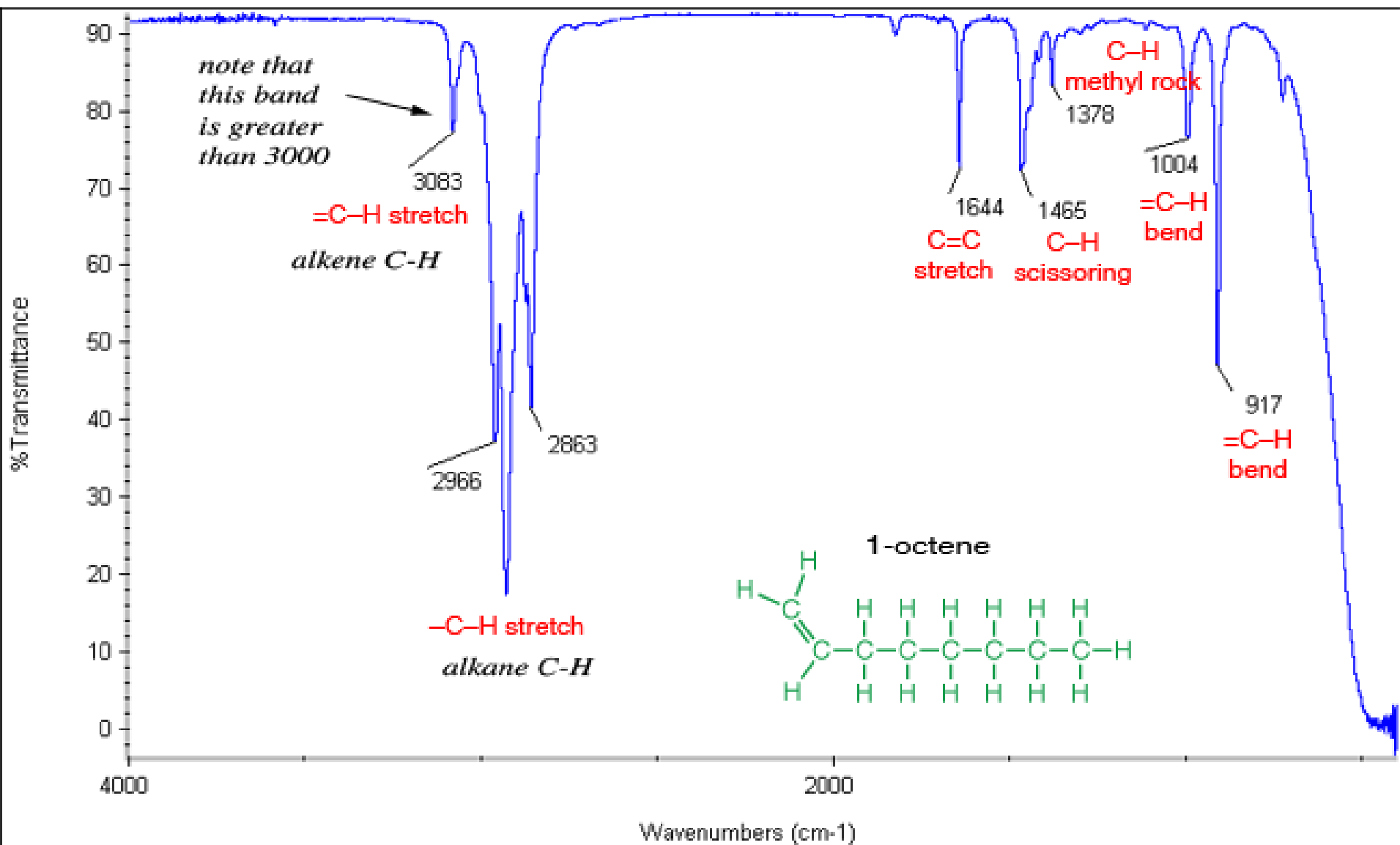
Obecność w cząsteczce danego ugrupowania atomów, wiąże się z występowaniem w widmie IR charakterystycznych dla niego pasm absorpcyjnych



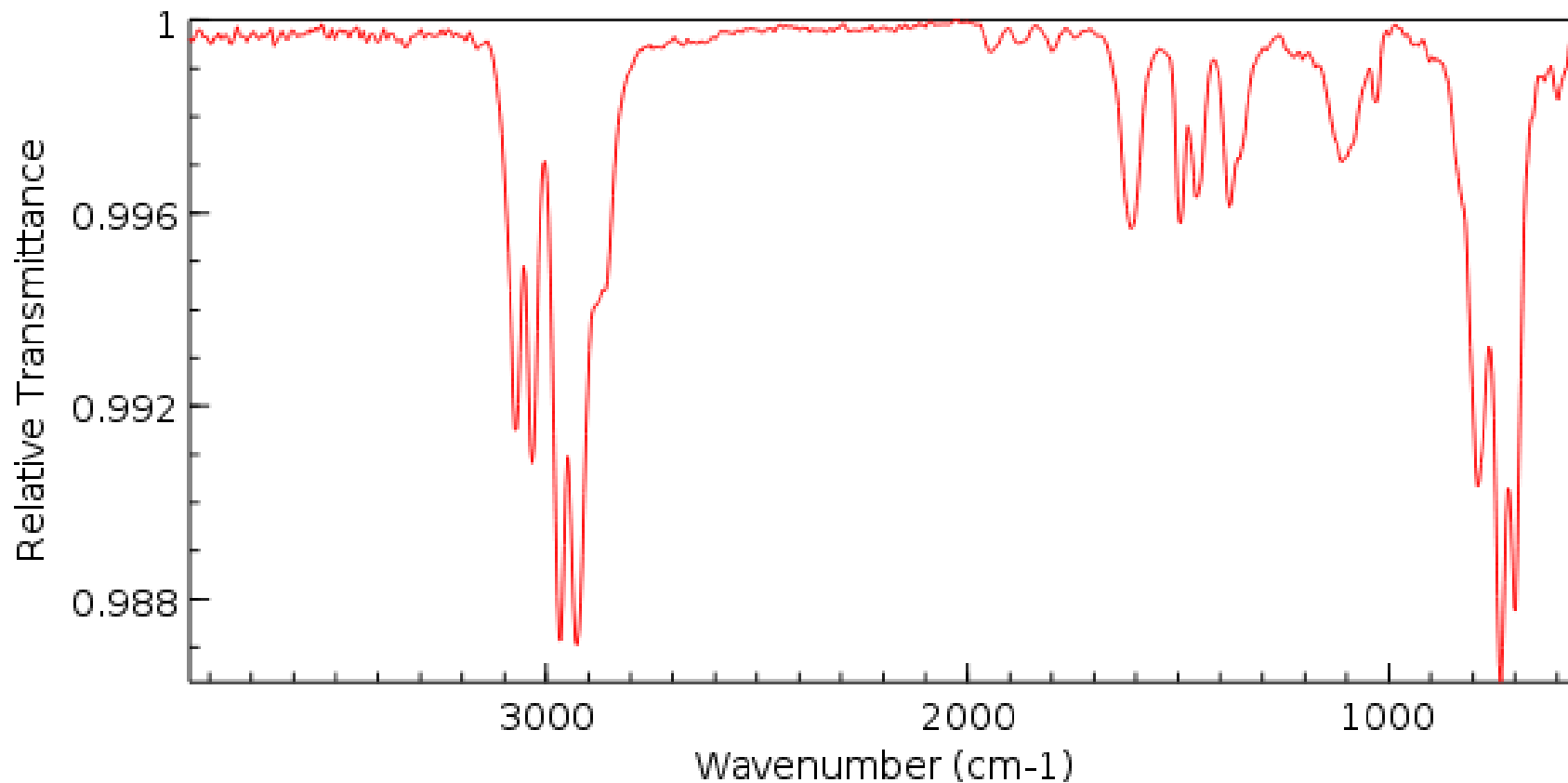
- C–H $\nu_{\text{C-H}}$ rozciągające 3000–2850 cm^{-1}
- C–H deformacyjne grup alkilowych 1470-1450 cm^{-1}
- C–H deformacyjne (parasolowe) –CH₃ 1370-1350 cm^{-1}
- C–H deformacyjne dla –(CH₂)_n–, $n \geq 4$ 725-720 cm^{-1}



- =C–H rozciągające $\nu_{=C-H}$ 3100-3000 cm^{-1}
- C=C rozciągające $\nu_{C=C}$ 1680-1640 cm^{-1}
- =C–H deformacyjne $\delta_{=C-H}$ 1000-650 cm^{-1}



Amphetamine
INFRARED SPECTRUM



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

IR - Tablice korelacji spektralno-strukturalnych

Charakterystyczne
częstości drgań w
podczerwieni
wybranych grup

Lp.	Grupa (fragment cząsteczki)	Charakterystyczna częstość [cm ⁻¹]	Intensywność pasma	Kształt pasma
1	CH ₃ -	3000-2800 ~ 1470 ~1370	silne średnie średnie	
2	-CH ₂ -	3000-2800 ~1470 ~720	silne średnie słabe	
3	-OH	~3350 ~1080 ~1040 ~650	silne silne silne średnie	bardzo szerokie bardzo szerokie
4	-NH ₂	3400-3200 ~1600 ~830	średnie średnie średnie	2 pasma, szerokie szerokie szerokie
5	-NH-	3400-3200 ~1120 ~720	słabe silne średnie	1 pasmo szerokie
6	>C=O	~1715	bardzo silne	
7	-O-C=O	~1740 ~1240 ~1040	bardzo silne silne silne	
8	Pierścień benzenowy	3120-3000 2000-1700 ~1600 ~1500 900-450	silne, średnie słabe, b. słabe średnie, słabe zmiennie bardzo silne	kilka pasm wąskie, ostre
9	-C≡N	~ 2000	silne	wąskie, ostre

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, NMR

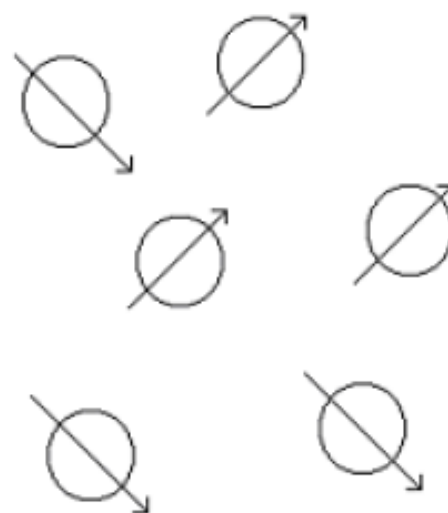
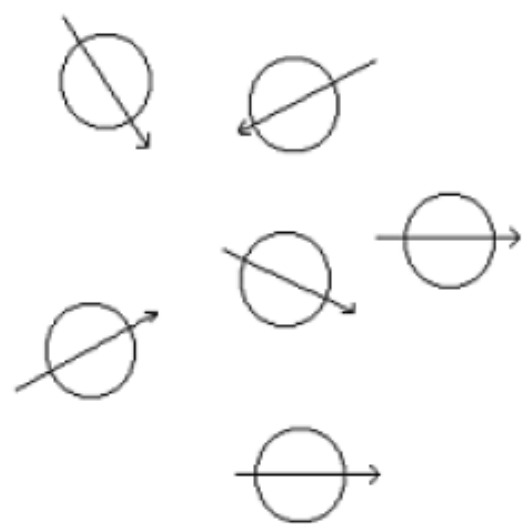
Nuclear Magnetic Resonance

Spektroskopia NMR bada zmiany energetyczne stanów
spinowych jąder atomów o spinie $\neq 0$,

np. ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{35}Cl

Spiny protonów bezładnie rozłożone w przestrzeni

Pole magnetyczne porządkuje ułożenie spinów
(magnetyczna liczba kwantowa $-1/2$ i $+1/2$)



H natężenie pola magnetycznego

Liczba orientacji wektora w polu magnetycznym:

- ogólnie: $2I + 1$

- dla protonu i jądra ^{13}C : **2** dla magnetycznej liczby kwantowej $-1/2$ i $+1/2$

Widmo NMR - wynik pomiaru energii zaabsorbowanej przez próbkę w funkcji

- natężenia przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego przy ustalonej częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego

lub

- częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego przy ustalonym natężeniu przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego

Spektroskopia protonowego rezonansu jądrowego

^1H NMR

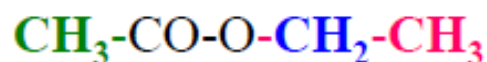
Spektroskopia ^1H NMR „widzi” tylko te elementy strukturalne cząsteczki, które zawierają atomy wodoru

Widmo ^1H NMR składa się z sygnałów (pasm) protonów **nierównocennych** chemicznie.

Liczba pasm w widmie ^1H NMR = liczbie rodzajów protonów w cząsteczce

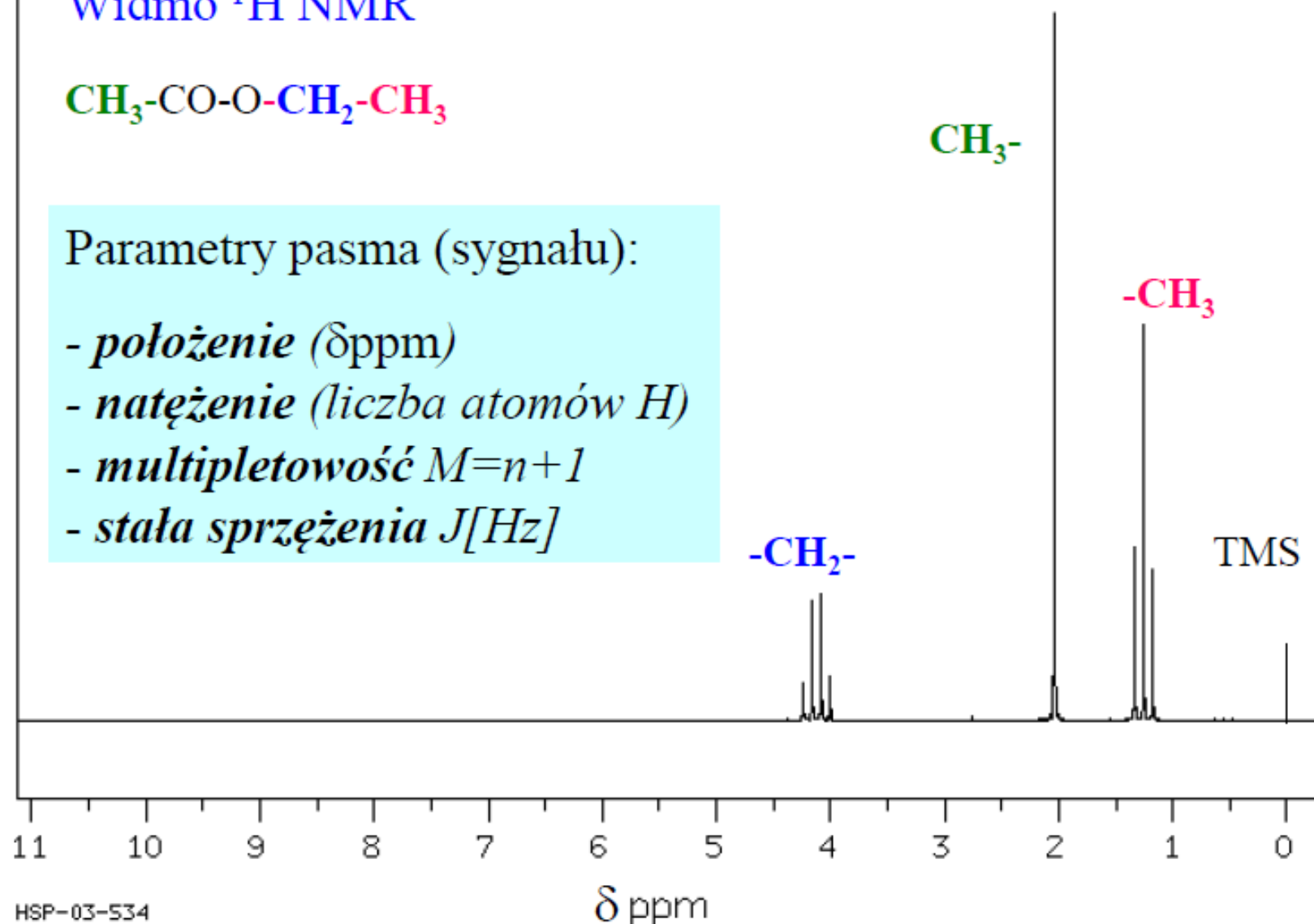
Liczba rodzajów protonów w cząsteczce zależy od gęstości chmury elektronowej, a więc od **sąsiedztwa** protonów.

Widmo ^1H NMR



Parametry pasma (sygnału):

- *położenie* (δ ppm)
- *natężenie* (liczba atomów H)
- *multipletowość* $M=n+1$
- *stała sprzężenia* $J[\text{Hz}]$



HSP-03-534

δ ppm

Im większa gęstość elektronowa wokół jądra at. H tym jego sygnał leży bliżej sygnału wzorca TMS tj. przy mniejszej wartości δ ppm.

Parametry pasma (sygnału) w widmie ^1H NMR

Położenie - zależy od gęstości elektronowej wokół protonu
- określa ν lub H przy której nastąpił rezonans
- podaje się w jednostkach przesunięcia chemicznego δ ppm
wartość 0 ppm przyjmuje się dla wzorca tetrametylosilanu
TMS
typowy zakres wartości 13-0 ppm

Natężenie - pole powierzchni pod krzywą proporcjonalne do liczby protonów
(intensywność)

Multipletowość - wynik sprzężenia z n sąsiadującymi protonami
multipletowość $M = n + 1$

Stała sprzężenia – odległość linii w multiplicie mierzona w [Hz]
- jest miarą wielkości oddziaływania pomiędzy sprzęgającymi się protonami, dla protonów alkilowych $J \approx 7$ Hz

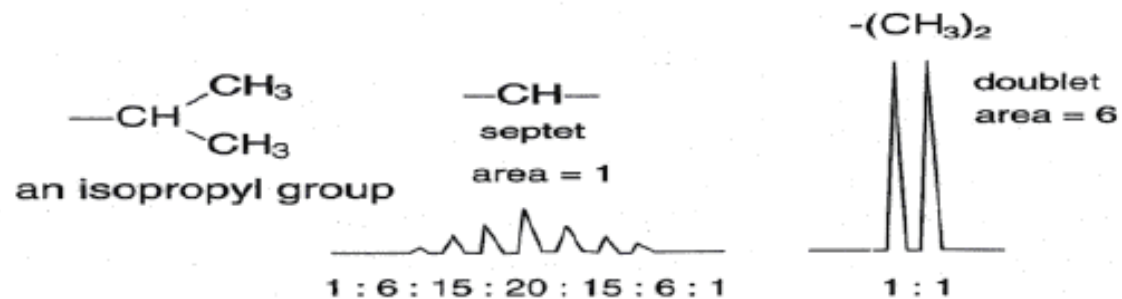
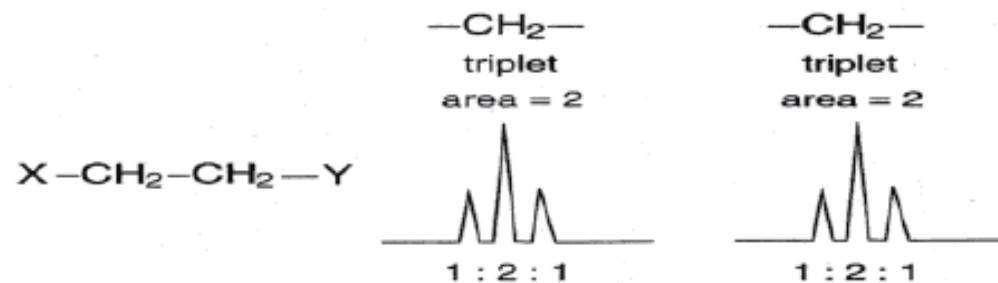
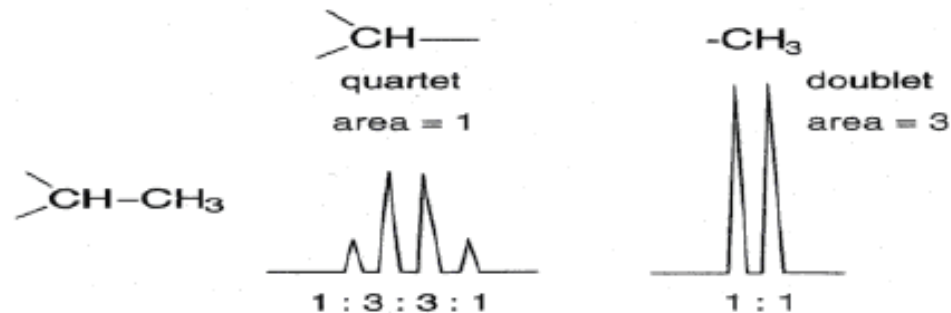
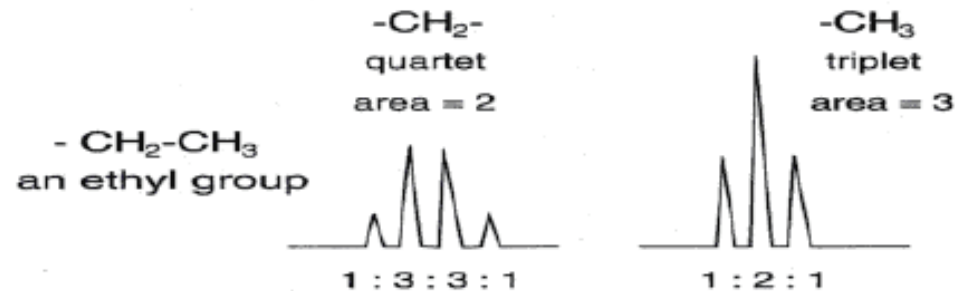
Parametry pasma (sygnału) w widmie ^1H NMR c.d.

n	multipletowość $n + 1$	względna intensywność linii w multiplecie	nazwa multipletu
0	1	1	singlet
1	2	1 : 1	dublet
2	3	1 : 2 : 1	tryplet
3	4	1 : 3 : 3 : 1	kwartet
4	5	1 : 4 : 6 : 6 : 4 : 1	kwintet
5	6	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1	sekszet
6	7	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1	septet
7	8	1 : 7 : 21 : 35 : 35 : 21 : 7 : 1	oktet
8	9	1 : 8 : 28 : 56 : 70 : 56 : 28 : 1	nonet

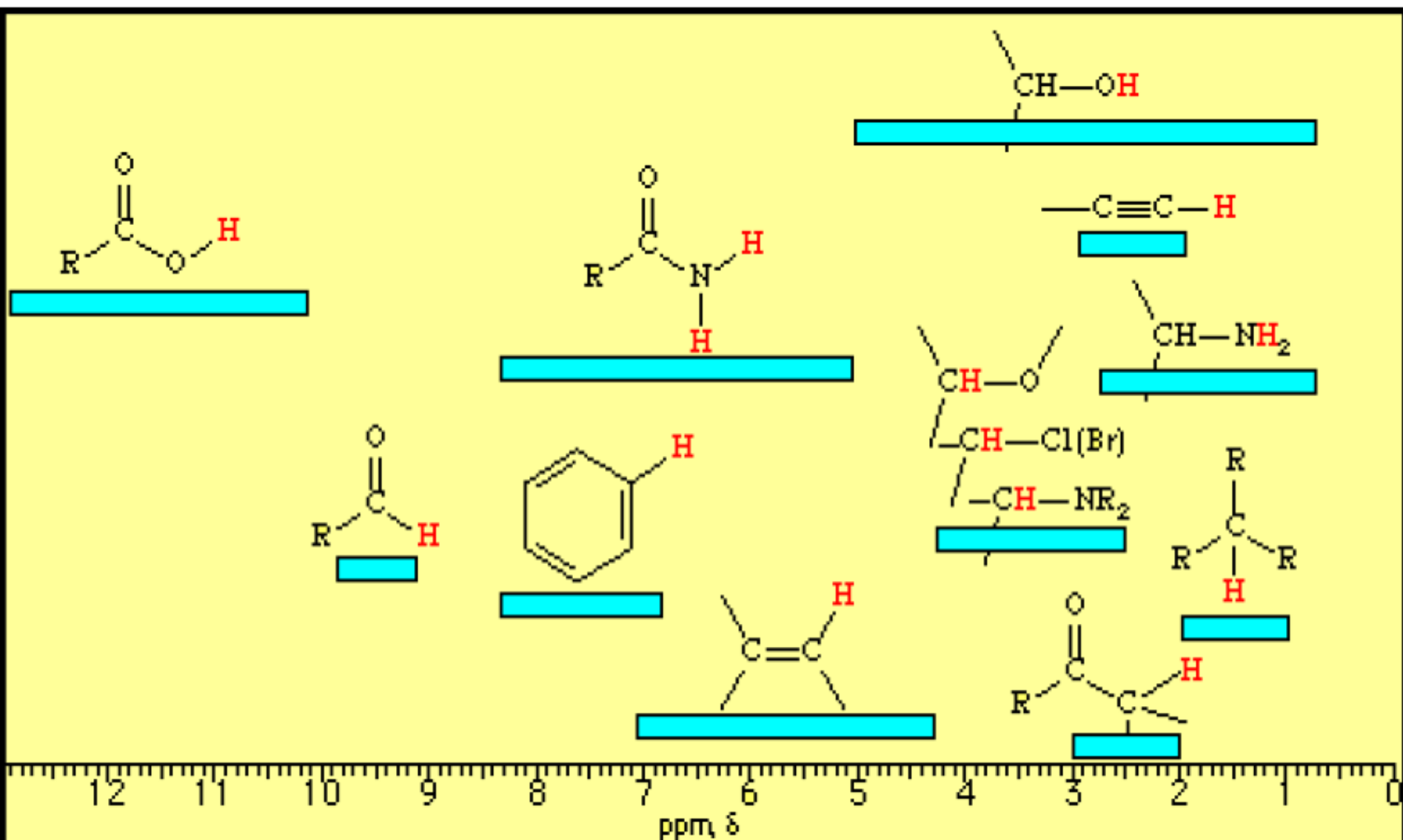
gdzie n – liczba sąsiadujących protonów, sprzęgających się z tą samą stałą sprzężenia

Charakterystyczne
obrazy multipletów
fragmentów
strukturalnych
często
występujących
w cząsteczkach
związków
organicznych

$$M = n + 1$$



^1H NMR - wartości przesunięć chemicznych δ ppm dla wybranych elementów strukturalnych



^1H NMR - Tablice korelacji spektralno-strukturalnych

Wartości
przesunięć
chemicznych
wybranych
fragmentów
strukturalnych

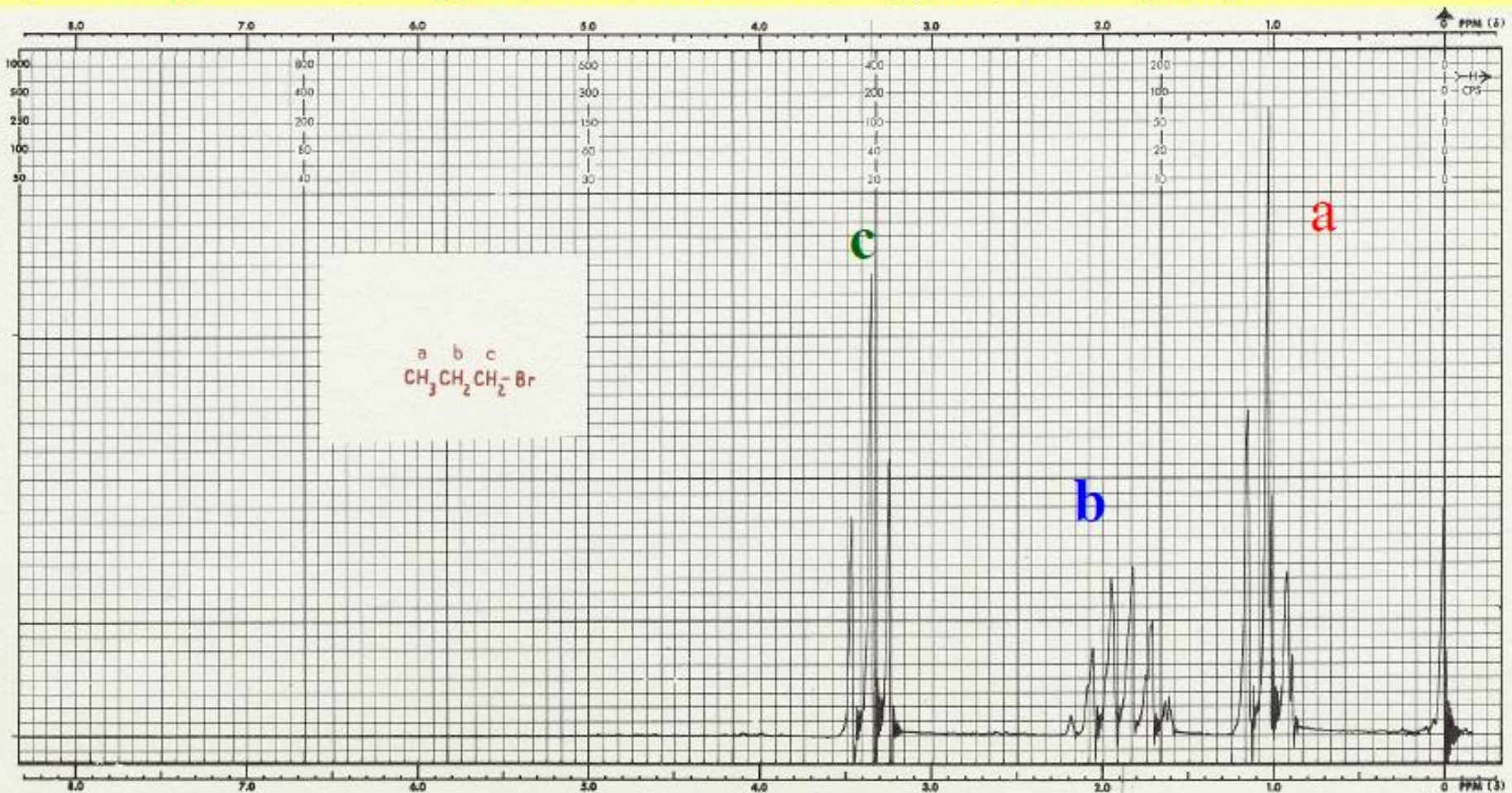
Lp.	Fragm ent strukturalny	Przesunięcie chemiczne δ ppm	Intensywność pasma <i>proporcjonalna do liczby protonów, H</i>
1	$\text{CH}_3\text{-C-C}$	~ 0.9	3
2	$\text{CH}_3\text{-C-Br}$	~ 1.6	3
3	$\text{CH}_3\text{-C-CO-R}$	~ 1.0	3
4	$\text{CH}_3\text{-C-CO-pierścień arom.}$	~ 1.2	3
5	$\text{CH}_3\text{-C-O-CO-R}$	~ 1.2	3
6	$\text{CH}_3\text{-C-O-CO-pierścień arom.}$	~ 1.6	3
7	$\text{CH}_3\text{-CO-R, CH}_3\text{-CO-O-R}$	~ 2.1	3
8	$-\text{CH}_2\text{-C-Br}$	~ 1.9	2
9	$-\text{CH}_2\text{-C-C}\equiv\text{N}$	~ 1.7	2
10	$-\text{CH}_2\text{-Br}$	3.3-4.5	2
11	$-\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$	~ 2.3	2
12	$-\text{CH}_2\text{-CO-R}$	~ 2.4	2
13	$-\text{CH}_2\text{-CO-pierścień arom.}$	~ 3.0	2
14	$-\text{CH}_2\text{-O-CO-R}$	~ 4.1	2
15	$-\text{CH}_2\text{-O-CO-pierścień arom.}$	~ 4.3	2
16	$-\text{CH}(\text{Br})_2$	~ 5.7	1
17	Protony pierścienia aromatycznego	~ 7	nateżenie zależy od rodzaju pierścienia i sposobu podstawienia

Przewidywanie widma ^1H NMR dla cząsteczki $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$

$$a:b:c = 3:2:2$$

a **b** **c**

- a) $-\text{CH}_3$ $\sim 0,85$ δppm , natężenie 3H, tryplet, stała sprzężenia $J \approx 7$ Hz
b) $-\text{CH}_2-$ $\sim 1,85$ δppm , natężenie 2H, sekstet, stała sprzężenia $J \approx 7$ Hz
c) $-\text{CH}_2\text{-Br}$ $\sim 3,4$ δppm , natężenie 2H, tryplet, stała sprzężenia $J \approx 7$ Hz



Przewidywanie widma ^1H NMR dla cząsteczki $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

a:b:c:d = 3:2:2:1

a b c d

