

Ćwiczenie nr 4

dr Marta Struga

Analiza jakościowa związków organicznych

Repetytorium

1. Budowa przestrzenna (stereochemia) związków organicznych (konformacja, izomeria, tautomeria, metameria i izomeria optyczna).
2. Jakościowa analiza organiczna:
 - A/ określenie czystości i jednorodności badanej substancji
 - B/ oznaczanie pierwiastków wchodzących w skład związku organicznego
 - C/ badanie rozpuszczalności związku
 - D/ reakcje charakterystyczne grup funkcyjnych w związkach organicznych
 - E/ metody fizyczne analizy związków organicznych.

Repetytorium

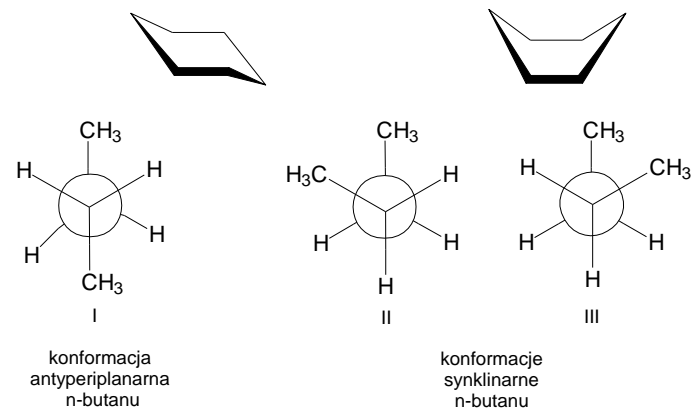
Chemia organiczna jest chemią związków węgla. Dla zakwalifikowania substancji do związków organicznych należy stwierdzić, czy ulega ona spalaniu lub zwęgleniu. Związki organiczne są mało odporne na działanie wysokich temperatur. Podczas ogrzewania w atmosferze beztlenowej rozkładają się na pierwiastki lub proste związki nieorganiczne (CO, CO₂, H₂O itp.). Im bardziej jest złożona budowa związku organicznego tym łatwiej następuje jego rozkład. Każdy związek organiczny ogrzewany w tlenie lub powietrzu ulega utlenieniu. Często reakcja ma gwałtowny przebieg (spalanie). Węgiel zawarty w związku przechodzi wówczas w CO₂, wodór w H₂O.

Nawet w stosunkowo małych cząsteczkach organicznych rozmieszczenie atomów może być bardzo skomplikowane. Dlatego jednym z głównych problemów chemii

organicznej jest poznanie względnego rozmieszczenia atomów w cząsteczce, czyli określenie struktury związku.

1. Budowa przestrzenna (stereochemia) związków organicznych

Konformacja to sposób ułożenia atomów i grup atomowych wokół pojedynczego wiązania. Konformacja jest spowodowana zahamowaniem wolnego obrotu wokół osi pojedynczego wiązania C-C, wskutek czego w cząsteczce może zaistnieć kilka rodzajów ułożenia atomów i grup atomowych. Najtrwalsza konformacja odpowiada najmniejszej energii wewnętrznej cząsteczki. Przykładem konformacji jest postać łódkowa i krzesłowa cykloheksanu lub konformacja butanu.



Izomeria jest to zjawisko istnienia związków chemicznych o identycznym wzorze sumarycznym lecz różnej strukturze cząsteczek. Związki spełniające ten warunek noszą nazwę izomerów, różnią się właściwościami chemicznymi i fizycznymi z wyjątkiem masy molowej. Gdy cząsteczki izomerów stanowią odbicia lustrzane (enancjomery), wówczas różnice właściwości są ograniczone do skręcalności płaszczyzny światła spolaryzowanego i reaktywności z innymi związkami optycznie czynnymi.

Rozróżniamy dwa typy izomerii: strukturalną i przestrzenną

Izomeria strukturalna

(konstytucyjna):

izomeria łańcuchowa

izomeria podstawienia (położenia)

izomeria funkcyjna (metameria)

tautomeria

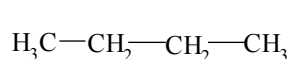
Izomeria przestrzenna (stereoizomeria):

izomeria geometryczna (cis-trans)

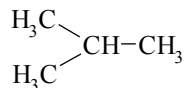
izomeria optyczna

Izomeria łańcuchowa – polegająca na odmiennej konstytucji łańcucha,

np. n-butan i izobutan



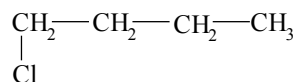
n-butan



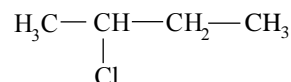
izobutan

Izomeria podstawienia – polegająca na różnej pozycji zajmowanej przez podstawnik (grupę funkcyjną lub atom inny niż wodór),

np. 1-chlorobutan i 2-chlorobutan:



1-chlorobutan

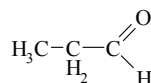


2-chlorobutan

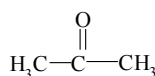
Izomeria funkcyjna (metameria) – spowodowana obecnością różnych grup



funkcyjnych, np. aldehyd i keton



Aldehyd propionowy

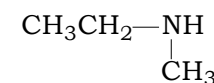


Aceton

lub np. propyloamina i N-metylo-etyloamina

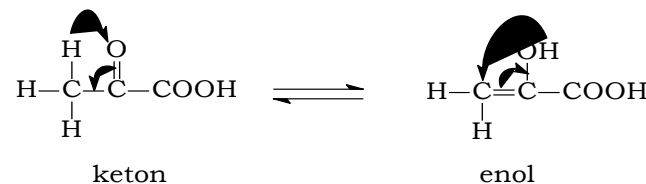


propyloamina



N-metylo-etyloamina

Tautomeria – zjawisko wzajemnego przemieszczania się protonu i wiązania podwójnego w obrębie tego samego związku. np. tautomeria keto-enolowa kwasu pirogronowego.

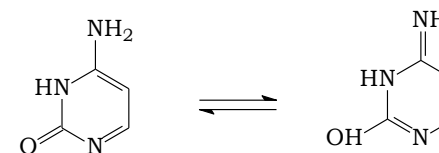


keton

enol

dwie formy kwasu pirogronowego

Tautomeria amino-iminowa występuje m.in. w zasadach pirymidynowych-



cytozyna

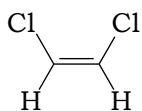
forma aminowa

forma iminowa

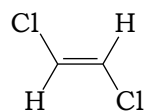
Izomeria geometryczna jest następstwem występowania wiązania podwójnego

którego sztywność wyklucza obrót wokół niego. Izomery geometryczne charakteryzują się identyczną strukturą, różnią się konfiguracją (rozłożeniem przestrzennym atomów), co jest przyczyną różnych właściwości fizykochemicznych. Atomy węgla połączone wiązaniem podwójnym wraz ze związanymi z nimi bezpośrednio podstawnikami leżą w jednej płaszczyźnie, zaś płaszczyzna wiązania Π jest do niej

prostopadła. Izomer *cis* zawiera jednakowe podstawniki po jednej stronie płaszczyzny wiązania Π , zaś izomer *trans* po przeciwnych.

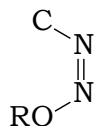


izomer *cis*

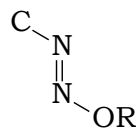


izomer *trans*

Szczególnym przypadkiem izomerii *cis-trans* jest izomeria syn-anti i dotyczy wiązań typu $\text{C}=\text{N}$ - lub też $\text{N}=\text{N}$ -, np. dwuazany:



izomer *syn*

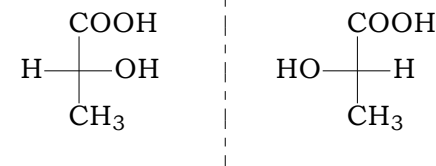


izomer *anti*

Izomeria optyczna

Jest to rodzaj stereoisomerii spowodowany chiralną budową cząsteczki. Chiralność jest to nieidentyczność z własnym odbiciem w płaskim zwierciadle. Warunkiem koniecznym i wystarczającym do wystąpienia izomerii optycznej związków chemicznych jest obecność centrum chiralności w cząsteczce. Najczęściej centrum chiralności stanowi asymetryczny atom węgla czyli atom związany z czterema różnymi podstawnikami. Asymetryczne mogą być także atomy innych pierwiastków, jak: Si, N, P, As, S. Aktywność optyczną mogą wykazywać także cząsteczki chiralne, nie zawierające asymetrycznego atomu (tzw. chiralność cząsteczkowa). Przykładem mogą być ortopodstawione układy bifenyłowe.

Związki chemiczne, których cząsteczki stanowią odbicie lustrzane noszą nazwę enancjomerów. Budowę przestrzenną izomerów tego typu przedstawia się wzorami przestrzennymi lub wzorami Fischera.

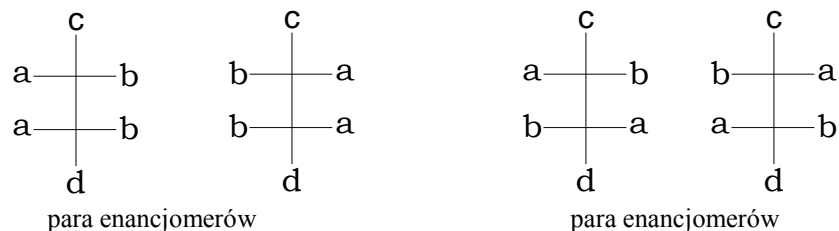


Odmiany enancjomeryczne kwasu mlekowego (wzory Fischera).

Wszystkie związki o cząsteczkach chiralnych wykazują czynność optyczną (aktywność optyczną) – cechę polegającą na skręcaniu płaszczyzny polaryzacji światła przechodzącego przez tę substancję. Każdy z enancjomerów skręca płaszczyznę polaryzacji w przeciwnym kierunku, ale o taki sam kąt. Oprócz skręcalności optycznej, enancjomery różnią się szybkością reakcji ze związkami optycznie czynnymi. Inne właściwości chemiczne i fizyczne są identyczne.

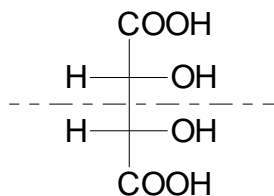
Równomolowa mieszanina enancjomerów nosi nazwę racematu.

Maksymalna liczba stereoizomerów wynosi 2^n , gdzie n jest to liczba asymetrycznych atomów węgla. Jeżeli w cząsteczce są 2 asymetryczne atomy węgla mogą istnieć 4 izomery.



Ponieważ cząsteczka może mieć tylko jeden obraz lustrzany, zatem wśród czterech izomerów istnieją dwie pary enancjomeryczne (I i II oraz III i IV), natomiast pary I – III, I – IV, II – III nie stanowią odbić lustrzanych (nie są enancjomerami) i różnią się właściwościami chemicznymi i fizycznymi podobnie jak izomery konstytucyjne. Stereoizomery nie będące enancjomerami noszą nazwę diastereoizomerów.

Gdy trzy grupy związane z pierwszym atomem asymetrycznym są takie same jak grupy związane z drugim, wówczas liczba izomerów wynosi 3, ponieważ jeden izomer, zwany odmianą mezo, ma płaszczyznę symetrii i wskutek tego jest achiralny a więc optycznie nieczynny, pomimo że ma dwa asymetryczne atomy węgla. Typowym przykładem jest kwas winowy.



Konfiguracja absolutna R, S (konfiguracja bezwzględna) to jednoznaczny sposób rozróżniania i nazewnictwa izomerów optycznych, a ściśle biorąc ustalania rzeczywistej konfiguracji podstawników przy centrach chiralności w enancjomerach i diastereoizomerach.

1. Jakościowa analiza organiczna

Potwierdzenie tożsamości związku organicznego dokonuje się na podstawie danych fizykochemicznych (temperatura topnienia lub wrzenia, współczynnik załamania światła, analiza procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu), analizy spektralnej i reakcji charakterystycznych. Natomiast identyfikacja nowych związków wymaga określenia właściwości fizykochemicznych charakteryzujących ten związek oraz potwierdzenia struktury metodami chemicznymi i instrumentalnymi.

Analizę substancji organicznej rozpoczyna się zwykle od oceny czystości danej próbki.

Czystość związku oznacza się metodami chromatograficznymi – przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej (TLC), gazowej (GC) lub wysokosprawnej

chromatografii cieczowej (HPLC). Następnie wyznacza się charakterystyczne stałe fizyczne, takie jak temperatura topnienia lub wrzenia i współczynnik załamania światła.

Kolejnym etapem analizy jest **jakościowe oznaczanie azotu, siarki i chlorowców** wchodzących w skład związku organicznego – tzw. próba Lassaigne'a.

Dany związek organiczny poddaje się mineralizacji poprzez stapianie z metalicznym sodem. Pierwiastki obecne w związku organicznym, niezależnie od tego, na jakim są stopniu utlenienia, w trakcie reakcji przechodzą odpowiednio: siarka - w jon siarczkowy S^{2-} , chlor - w jon chlorkowy Cl^- , azot - w jon cyjankowy CN^- . Obecność tych jonów stwierdza się przy pomocy reakcji charakterystycznych.

Badanie rozpuszczalności związku. Stwierdzenie, czy analizowana substancja rozpuszcza się w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych, a także roztworach mocnych i słabych kwasów i zasad dostarcza cennych informacji na temat polarności, lipofilności i własności kwasowych i zasadowych tego związku.

Wykonanie **reakcji charakterystycznych dla grup funkcyjnych** pozwala na ich wykrycie w cząsteczce związku. Wybrane reakcje opisane są w części eksperymentalnej.

Metody fizyczne analizy związków organicznych-material dodatkowy

Do końca I połowy XX wieku przy ustalaniu budowy związków organicznych posługiwano się prawie wyłącznie metodami chemicznymi. Zwykle większe cząsteczki poddawano degradacji otrzymując mniejsze, których budowa była już znana lub mogła łatwo być ustalona. Otrzymywano także pochodne, pozwalające na identyfikację charakterystycznych grup funkcyjnych. Na podstawie budowy mniejszych fragmentów oraz informacji o grupach funkcyjnych, zawartych w badanych, większych cząsteczkach, możliwe było postulowanie dla nich struktur, zgodnych z ich wszystkimi właściwościami. Ostatecznym potwierdzeniem słuszności postulowanej budowy była synteza badanego związku metodami, których poszczególne etapy były zrozumiałe i nie budziły żadnych wątpliwości. Procedura

taka była wysoce skuteczna, o czym świadczy fakt, że do roku 1950 ustalono w ten sposób budowę ponad pół miliona związków organicznych, pochodzących ze źródeł naturalnych lub otrzymanych na drodze syntezy. Było to jednak postępowanie niesłychanie uciążliwe i pracochłonne. Na przykład ustalenie wszystkich szczegółów budowy cholesterolu $C_{27}H_{46}O$ trwało około 150 lat od momentu wydzielenia tego związku z kamieni żółciowych.

W połowie XX wieku, dzięki rozwojowi elektroniki, rozpoczął się rozwój instrumentalnych metod analizy strukturalnej, opartych głównie na spektroskopowych właściwościach substancji. Zastosowanie tych metod tak bardzo ułatwiło pracę chemików, że już w latach pięćdziesiątych, budowę alkaloidu rezerpiny $C_{33}H_{35}N_2O_9$ ustalono w ciągu zaledwie czterech lat od chwili wyodrębnienia tego związku z materiałów roślinnych. Obecnie ustalenie struktury nowego związku organicznego przy użyciu metod spektroskopowych i analizy rentgenostrukturalnej jest kwestią dni lub tygodni.

Spektroskopia nazywamy dział fizyki, zajmujący się badaniami budowy i właściwości atomów, cząsteczek i jąder atomowych na podstawie emitowanego przez nie lub pochłanianego promieniowania elektromagnetycznego. Do badania budowy związków organicznych stosuje się promieniowanie o różnych zakresach długości fal, od ultrafioletu aż do fal radiowych. Ogólny sposób postępowania polega na tym, że przez próbkę badanego związku przepuszcza się właściwe dla danej metody promieniowanie elektromagnetyczne, odczytuje i rejestruje (przy użyciu *spektrofotometru*) jego natężenie przy różnych długościach fal, po przejściu przez badaną próbkę. Otrzymany wykres zależności natężenia promieniowania przepuszczonego od długości fali nazywamy *widmem absorpcyjnym* substancji.

W chemii organicznej największe zastosowanie znajduje spektroskopia w zakresie podczerwieni (IR), widzialnym i nadfioletu (UV-Vis) oraz w zakresie krótkich fal radiowych (NMR).

Spektroskopia w podczerwieni obejmuje zakres promieniowania od 2,5 do 20 μm ($4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$). Energia kwantów w tym zakresie długości fal wystarcza do wywołania zmian energii oscylacyjnej cząsteczek. Atomy w cząsteczkach drgają wokół położenia równowagi. W wyniku absorpcji promieniowania amplituda drgań, a zatem ich energia może wzrosnąć, i cząsteczka zostaje wzbudzona na wyższy poziom energetyczny. W widmie absorpcyjnym IR pasma odpowiadające drganiom poszczególnych wiązań występują zwykle w stałych przedziałach częstości promieniowania, niezależnych od budowy całej cząsteczki.

I tak, w zakresie najwyższych częstości, $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, występują pasma odpowiadające drganiom wiązań O-H, N-H, C-H, a w przedziale $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ pasma wiązań podwójnych C=C i C=O. Obszar od 1500 do 650 cm^{-1} jest nazywany obszarem daktyloskopowym, ponieważ tu widma poszczególnych związków najbardziej różnią się od siebie. Jest to jakby „odcisk palca” związku organicznego, wyróżniający go spośród milionów różnych związków. Widmo IR dostarcza więc informacji o grupach funkcyjnych obecnych w cząsteczce, a poprzez porównanie z widmem wzorcowym może potwierdzić tożsamość związku.

W *spektroskopii UV-Vis* (zwanej też elektronową) stosuje się promieniowanie ultrafioletowe w zakresie od 200 do 400 nm oraz w zakresie widzialnym, tzn. 400 – 750 nm. Światło o tych zakresach długości fal, jeśli jest absorbowane, powoduje wzbudzenie cząsteczek polegające na przeniesieniu elektronów na wyższe poziomy energetyczne, zwykle z orbitali wiążących na antywiązące. Spektroskopia elektronowa zwykle nie pozwala na uzyskanie zbyt wielu informacji o budowie, ponieważ widma są z reguły ubogie w pasma absorpcyjne, a zatem zawarta w nich ilość informacji jest niewielka.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego dostarcza chemikowi organikowi najwięcej informacji o budowie związku. Magnetycznym rezonansem jądrowym nazywamy zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez jądra atomowe znajdujące się w przyłożonym z zewnątrz polu magnetycznym. Absorpcja

wynika stąd, że jądra, których spin jest różny od zera mają własny moment magnetyczny, który w zewnętrznym polu może przyjmować różne orientacje, charakteryzujące się różnymi poziomami energetycznymi. W przypadku pierwiastków o spinie $= \frac{1}{2}$, do których należą ^1H , ^{13}C , ^{19}F i ^{31}P , możliwe są dwie orientacje momentu magnetycznego, a zatem i dwa poziomy energetyczne. Różnica energii między tymi poziomami zależy od rodzaju jądra i od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego a więc częstość absorbowanego promieniowania elektromagnetycznego zależy od pola magnetycznego oddziałującego na to jądro atomowe.

W strukturalnej analizie organicznej największe znaczenie ma protonowa i węglowa spektroskopia NMR.

W przypadku ^1H NMR rejestrujemy widmo zawierające sygnały pochodzące od protonów w cząsteczce badanego związku organicznego, znajdujących się w różnych otoczeniach chemicznych. Protony te bowiem absorbują promieniowanie o różnych częstościach, ponieważ pole magnetyczne w którym się znajdują jest wypadkową pola przyłożonego z zewnątrz i pól wewnątrzcząsteczkowych, wytworzonych przez wirujące w cząsteczkach elektrony. W praktyce, próbkę związku umieszcza się w polu magnetycznym i naświetla stałą częstością radiową np. 250 MHz, a zmienia w sposób ciągły zewnętrzne pole magnetyczne. Absorpcja następuje, gdy poszczególne protony w cząsteczce znajdują się w polu o natężeniu spełniającym warunek rezonansu. Widmo NMR jest więc wykresem zależności pomiędzy absorpcją a natężeniem zewnętrznego pola magnetycznego.

Analizując widmo NMR możemy uzyskać następujące informacje: ocenimy ilość nierównocennych grup protonów która odpowiada ilości sygnałów w widmie, następnie odczytamy wartości przesunięć chemicznych, czyli położenia sygnałów, na podstawie których można wnioskować o tym, jakie grupy funkcyjne znajdują się w badanej cząsteczce. Intensywność sygnałów mówi o ilości protonów, a ich rozszczepienie o sąsiednich protonach.

Widmo ^{13}C NMR pozwala ocenić ilość i otoczenie chemiczne atomów węgla w cząsteczce związku organicznego.

Spektrometria masowa (MS) dostarcza informacji o masie cząsteczkowej substancji, i udziale izotopów w strukturze badanego związku, a pośrednio o budowie i wzajemnych usytuowaniach grup i podstawników. Umieszczona w spektrometrze próbka analizowanego związku jest bombardowana strumieniem elektronów. Powoduje to odszczepienie elektronu z cząsteczki i utworzenie dodatnio naładowanego jonu macierzystego M^+ , który może ulegać fragmentacji. W widmie MS obserwujemy sygnały odpowiadające masom M^+ i dodatnio naładowanych jonów powstałym w wyniku „rozbitcia” cząsteczki.

Analiza rentgenostrukturalna jest metodą wykorzystującą zjawisko rozproszenia promieniowania elektromagnetycznego o długości fali zbliżonej do odległości międzyatomowych (promieniowanie rentgenowskie, 0,07 – 0,02 nm) poprzez monokryształ substancji. Wyznacza wszystkie szczegóły budowy cząsteczek łącznie z kątami między wiązaniami oraz odległościami międzyatomowymi.