

# ORGANICKÁ ANALÝZA

01

- Léčiva (izolace přír. látek, syntéza)
- Materiály (plasty, konstrukční mater.)
- Životní prostředí (odpady, monitoring)
- Biologické vědy, biochemie, medicína, molekulární biologie

## SPECIFITA ORGANICKÝCH SLOUČENIN

- 1) Neutrální molekuly, kovalentní vazby  $\Rightarrow$  rozpustnost
- 2) Omezený počet prvků (C, H, O, N, S, P, J, Br, Cl, F)
- 3) Řetězání atomů uhlíku - variabilita a velký počet slouč.
- 4) Izomerie



- a) Iontové reakce mají pro analýzu podřadný význam
- b) K identifikaci org. látky je třeba:
  - i) elementární složení
  - ii) molekulovou hmotnost
  - iii) vnitřní stavbu
  - iv) vlastnosti molekuly
- c) Směs je třeba rozdělit a komponenty identifikovat individuálně

## TERMINOLOGIE

- 1) Důkaz - není záležitostí kvalitativní analýzy, pouze část molekuly: nenasyt. vazby, oxidační vlastnosti, funkční skupina, přítomnost určitých prvků
- 2) Detekce - "odkrytí" vzorku po separaci
- 3) Charakterizace - fyzikální a chemické projevy

- 3) Identifikace - závěr kvalitativní analýzy
- 4) Konstituční analýza - topologie atomů v molekule, určení izomerie polohové
- 5) Konfigurační a konformační analýza (délky vazeb a úhly vazeb)

OBECNÝ POSTUP PŘI ANALÝZE NEZNÁMÉ LÁTKY

1) Látka jednotná (individuum) x směs individuí  
 Kritérium jednotnosti (čistoty) - fyzikální konstanty

- bod tání (X rozklad)
- bod varu
- hustota
- refrakce

a) Bod tání ● krytalizace - srovnání bodů tání vyloučených krystalů a krystalů po odpaření matečného roztoku  
 ● extrakce - srovnání bodů tání krystalů po odpaření rozpouštědla a nerozp. zbytku  
Rozdílné b.t. => směs, nečistoty

b) Destilační křivka - závislost předeštilovaného množství na bodu varu. Čistá látka - rozmezí 1-2°C  
 ● Hustota a index lomu podílů dest. stejně

c) Chromatografie (papírová) - rychlá metoda pro ověření jednotnosti látky

2) Charakterizace individua  
 Zařazení do třídy sloučenin

Popis měšších vlastností

skupenství, barva, zápach, habitus

Určení fyzikálních konstant (b.t., b.v.,  $\rho$ , refrakce, optická rotativita, absorpční spektra Vis, UV, IR)Určení skupiny rozpustnosti ve vhodných rozpouštělechUrčení elementárního složení - eliminace tříd látekSkupinové a klasifikační reakce s činidly  $\Rightarrow$ přítomnost funkčních skupin v molekule  $\Rightarrow$  látka se zavádí do třídy - klasifikuje seIdentifikace individuála

a) Srovnáním nalezených fyzikálních konstant s fyzikálními vlastnostmi svědků (členů stejného sumárního vzorce téže třídy) dle literatury  
literatura: Beilstein: Handbuch der organischen Chemie

b) Přípravou derivátů - potvrzení správnosti ident.  
Chemická reakce  $\Rightarrow$  derivát, jeho b.t. se srovná s tabulkovou hodnotou.

METODY ORGANICKÉ ANALÝZY

1) Elementární analýza  $\begin{cases} \text{kvalitativní} \\ \text{kvantitativní (empirický vz.)} \end{cases}$

2) Strukturální analýza - chemické vlastnosti molekuly

- rozpustnost
- funkční skupiny - skupinové reakce
- třídy - klasifikační reakce
- uhlíková kostra (derivatizací, rozštěpením)

3) Metody molekulární analýzy

Fyzikální vlastnosti (b.t., b.v., refrakce,  $\rho$ , rotativita.....)

# PŘÍPRAVA LÁTKY K ANALÝZE

- Čištění :
  - pevné látky - krystalizace (b.t.) opakovaní
  - kapaliny - frakční destilace (b.v.)

střední podíl - konst. teplota  
 b.v. > 150°C - za sníženého tlaku

dělení směsí : • fyzikální m. : krystalizace, destilace, sublimace, extrakce, chromatografie

• chemické m. : derivatizace (odlišné fyz. vlastnosti => fyz. dělení)

- Sušení - do konstantní hmotnosti - 0,1%

CaCl<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - nižší alkoholy  
 parafin - rozpouštědla  
 tuhý KOH - kys. octová

- za vyšší teploty (blok vyhřívání, sušicí přístroj) a ve vakuu

- Úprava vzorku

- pevné látky - skleněná trubička, zátky, stanol
- hygroskopické a korodující látky a kapaliny v zatavených ampulích

Průvodní informace:

- a) původ vzorku
- b) požadavek kvalitativní elementární analýzy
- c) při požadavku na kvantit. stanovení udat kvalitu
- d) způsob sušení t. vz.
- e) zvláštní vlastnosti
- f) způsob zacházení (hygroskop., expoziv., jed)

# PŘED BĚŽNÉ ZKOUŠKY

05

1) Popis vzorku: skupenství, vzhled, barva, zápach, chuť

## ● Skupenství

- silně polární a iontové slouč. (aminokyseliny, nitrofenoly, soli org. kyselin a zásad) jsou TUHÉ
- nízkomolekulární sloučeniny s jednou O-, S-, N-funkční skupinou (alkoholy, étery, estery, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, aminy, merkaptany, thioethery) jsou KAPALNÉ
- nízkomolekulární látky s více f. skupinami jsou KAPALNÉ (alifatické polyhalogen sloučeniny), glykoly a polyoly jsou SIRUPOVITÉ, nebo TUHÉ (acetamid, kys.  $\alpha$ -aminopropionová = alanin)

## ● Barva

- nažloutlé: aromatické nitrosloučeniny, nitrososlouč., azoxyslouč.
- žluté: chinony, nitrofenoly,  $\alpha$ -diketony
- oranžové až červené: azosloučeniny, nitroaminofenoly, hydroxyanthrachinony,
- zelené až modré: p-nitroso-N-dialkylaminy, chinhydrony
- fialové: anthrachinony

Bezbarvé látky (absolutně čisté) jsou zbarveny nažloutle, nahnědle - stopami doprovodných látek a oxidačních produktů

# ● Zápach

Čichové zkoušky velmi citlivé

1 cm<sup>3</sup> indiferentního materiálu -

vanilin 3 x 10<sup>-8</sup> mmol

kys. máselná 1 x 10<sup>-7</sup> mmol

nitrobenzen 5 x 10<sup>-7</sup> mmol

pyridin 5 x 10<sup>-6</sup> mmol

fenol 5 x 10<sup>-4</sup> mmol

- Alkoholický - nízkomolekulární alkoholy
- Amoniakální - alifatické aminy, sulfonamidy
- Aromatický - aromatické uhlovlodíky
- Dehtový - krezoly, guajakol, subst. fenoly
- Dusivý, dráždivý - anhydridy a halogenidy nízkomolekulárních karboxylových kys. pyridinové bóže, isonitrily
- Etherický - Aceton, ether, ethylacetát, amylacetát
- Hnilobný - Mercaptany, thiofenoly
- Hořkomanitý - Benzaldehyd, nitrobenzen,
- Chloroformový - alkylhalogenidy, alifatické polyhalogen sloučeniny
- Kaťový - kať, hexachlor ethan, terpeny
- Kyselý - nízkomolekulární alifatické karboxyl. kys.
- Orochný - estery alkoholů se střední vel. molekuly
- Žluklý - alifatické karboxylové kyseliny a ketony se střední velikostí molekuly

# ● Chut'

- Hořká - chinin
- Sladká - dioly, jednoduché sacharidy

## 2) Chování vzorku při zvýšené teplotě

07

### ● za přístupu vzduchu - hoření vzorku

- |                |  |
|----------------|--|
| plamen         | sloučeniny   |
| ● jasný        | nízkomolekulární alifatické                        |
| ● čadivý černý | aromatické   |
| ● modravý      | kyslíkaté  |
| ● fialový      | jodsloučeniny                                      |
| ● nehoří       | polyhalogen slouč. - chloroform<br>tetrachlormetan |

cukry, bílkoviny - charakteristický karamelový pach

### ● za nepřístupu vzduchu - žíhání

produkty rozkladu - plyny  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{X}_2$   
vodní pára  $\text{H}_2\text{O}$

organokorové sloučeniny - bílý nebo barevný zbytek (oxidy, sulfidy)

čistě org. sloučeniny - beze zbytku - jen černý povlak - uhlík

## URČENÍ FYZIKÁLNÍCH KONSTANT

I. Bod tání - snižují jej cizí příměsi

Interval tání -  $\Delta t$  od vzniku kapalné fáze do vymizení pevné f.  $\Delta t = 0,5 - 1^\circ\text{C}$

Látky vysokomolekulární, iontové, silně polární, polymerní - tají za rozkladu v širokém  $\Delta t$ , nebo uhelnatí

Stanovení bodu tání pod mikroskopem (Kofler) 08

## Směsná teplota tání

Smísí se vzorek se standardem <sup>přibližně</sup> o stejnému bodu tání (nesmí se lišit o více než 1-2°C). Snížení teploty t. => látky nejsou identické

II. Bod varu - destilační křivka,  $\Delta t = 2^\circ\text{C}$   
destilace za sníženého tlaku - pro látky, které se rozkládají

## III. Hustota - pyknometricky

Hustota  $< 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ : uhlovodíky a alifatické sloučeniny s jednou O- nebo N- skupinou, s výjimkou kys. mravenčí a octové. Mono C-deriv. alif. uhlov.

$\rho > 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ : poly chlor deriváty, Br-deriváty, J-deriv. alifat. uhlovodíků, halogenderiváty aromat. uhlovodíků

$\rho > 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ : sloučeniny s několika f. skupinami zvláště umožňují-li asociaci

## IV. Index lomu, refrakce

$\alpha_1$  - úhel dopadu,  $\alpha_2$  - úhel lomu

$$n = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

$n = f(\lambda, t, \text{konstituce})$ ,  $\lambda$  - žlutá Na čára D 589 nm

molekulární refrakce

$$R_m = \frac{(n^2 - 1) \cdot M}{(n^2 + 2) \cdot \rho}$$



= součet atomových refrakcí jednotlivých atomů v molekule.

Potvrzení / vyloučení struktury zkoumané látky - srovnání retrakce vypočtené z indexu lomu s teoretickou hodnotou z příspěvků atomů + inkrementů na vícenásobné vazby, kruhy nebo speciální skupiny at. dle strukt. vzorce

Refraktometr (Zeissův, Abbeho)

V. Optická otáčivost - opticky aktivní látky

$$\alpha = f(\lambda, t, \text{Látka}) \quad \alpha = f(\text{konc., rozpoust.})$$

Specifická otáčivost  $[\alpha]$

$$\text{kapaliny } [\alpha]_{\lambda}^t = \alpha / (l \cdot d)$$

$$\text{roztoky } [\alpha]_{\lambda}^t = 100 \cdot \alpha / (l \cdot c)$$

$l$  - délka kyrety (polarimetrické trubice)

$t$  - teplota,  $d$  - vlnová délka světla (obvykle Na lampou)

$c$  - koncentrace látky (g / 100 ml roztoku)

$\alpha$  - úhel stočení roviny polarizovaného světla v kruhových stupních

$$\text{Molární otáčivost } [M]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t \cdot M / 100$$

dělení 100 - jen úprava čísla

Polarimetr (Lippichův, Fricův, Laurentův)

# VI. Rozpuštnost

- závisí na intermolekulárních silách - polarita molekul
- Třídění rozpustnosti:  $S_1, S_2, A_1, A_2, A_1B, A_2B, B, M, N, I$
- Vybraná rozpouštědla:  $H_2O$ , ethyleter,  $\odot NaHCO_3, \odot NaOH, HCl, H_2SO_4$

## a) Třídění org. sloučenin na ve vodě rozpustné a nerozpustné

### Předpoklady - ve vodě rozpustná:

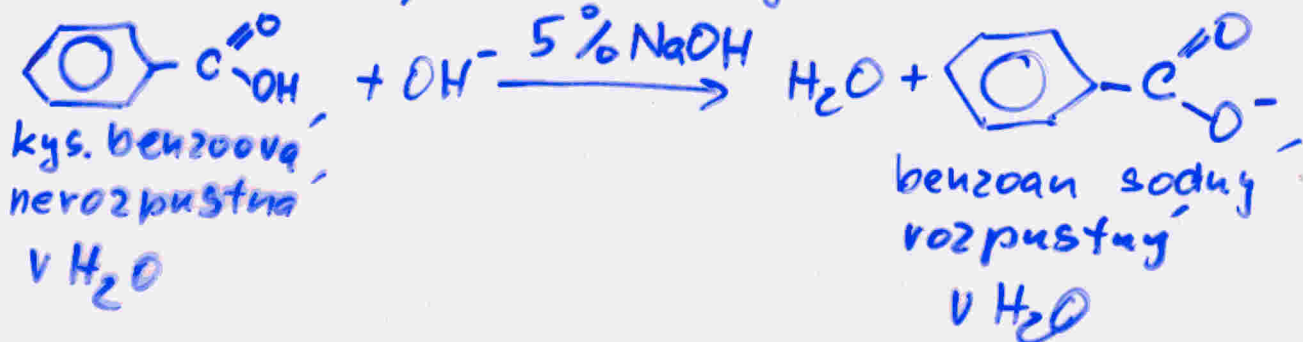
- 1) Ionový charakter
- 2) Několik hydrofilních skupin
- 3) Jedna hydrofilní skupina a řetězec  $C_5 - C_6$ .
- 4) Neionová sl. - avšak:
  - tvorba vodíkových vazeb
  - acidobazická reakce s vodou

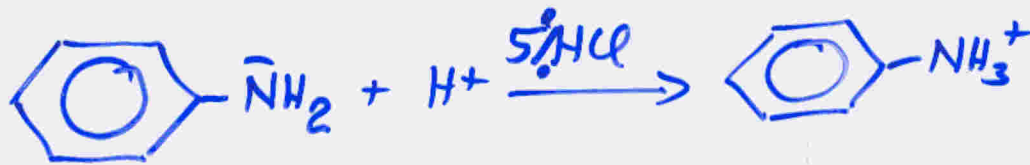
### Předpoklady - ve vodě nerozpustná:

- 1) Uhlovodík, halogendeivát
- 2) Netvoří H-vazby, nepolární
- 3) Tvoří H-vazby, ale má malý počet hydrofilních skupin vzhledem k C-skeletu (velká molekula)
- 4) Je překročen součin rozpustnosti

## b) Určení acidobazických vlastností org. sloučeniny

- ve vodě rozpustné - acidobazická reakce s  $H_2O$
- ve vodě nerozpustné - s kys. n. z.o.s.  $\Rightarrow$  iontová slouč.





Amfoterní sl. (1 kyselá + 1 zásaditá skupina)

p-aminobenzoová kyselina  $H_2N-C_6H_4-C(=O)OH$



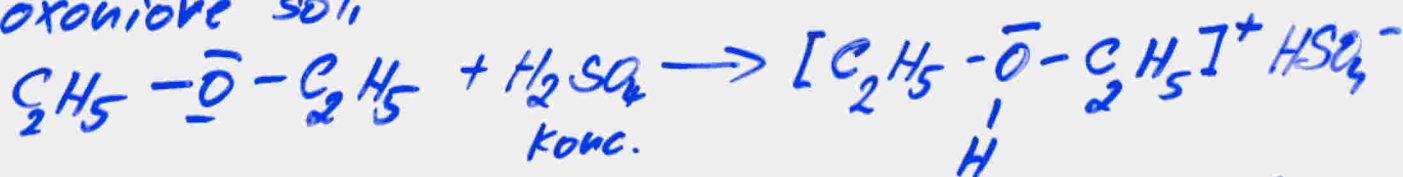
5% NaOH, 5% NaHCO<sub>3</sub>



5% HCl

Koncentrovana H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- 1) Primární a sekundární alkoholy se esterifikují
- 2) Terciární alkoholy se dehydratují na olefin - na něj adice H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ⇒ ester
- 3) Nenasycené uhlovodíky dtto terc. alk.
- 4) Aldehydy, ketony, estery, anhydridy, laktony ⇒ oxoniové soli



c) Vliv polarizy org. sloučeniny na rozpustnost ve vodě a v org. rozpouštědlech

- Polární a hydrofilní slouč. - rozpustné ve vodě a v polárních rozpouštědlech (formamid, methanol, ethanol)
- Nepolární sl. (uhlovodíky) - rozp. v uhlovodíkových málo pol. rozp. (chlороform, tetrachlormethan)

Eleotropická řada rozpouštědel



# TRÍDY ROZPUSTNOSTI

(12)

ČINIDLO						Koef.	TRÍDA
H <sub>2</sub> O	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	NaOH 5%	NaHCO <sub>3</sub> 5%	HCl 5%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
+	+	0	0	0	0	S <sub>1</sub>	
+	-	0	0	0	0	S <sub>2</sub>	
-	0	+	+	-	0	A <sub>1</sub>	
-	0	+	-	-	0	A <sub>2</sub>	
-	0	+	+	+	0	A <sub>1</sub> B	
-	0	+	-	+	0	A <sub>2</sub> B	
-	0	-	0	+	0	B	
-	0	-	0	-	0	M	
-	0	-	0	-	+	N	
-	0	-	0	-	-	I	

**+** rozpustné

**0** - nezkouší se

**-** nerozpustné

**S** soluble (rozpustné)

**M** miscellaneous - rozmanitý

**A** acid (kyselá)

**N** neutral

**B** basic (zásadité)

**I** inert

H<sub>2</sub>O, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O - inertní rozpouštědla  
ostatní rozp. - reaktivní

Sloučeniny rozpustné ve vodě

S<sub>1</sub> - rozpustné ve vodě a v etheru

Nizkomolekulární látky s jednou polární  
funkční skupinou:

v neutrální - aldehydy, ketony, estery,  
alkoholy, alifat. amidy

v kyseliny - karbox. kys., <sup>nesubst.</sup> fenol, vicesyt. fen.

v zásady - alifat. monoaminy, dusikaté  
heterocykly (nitřeré)

S<sub>2</sub> - rozpustné ve vodě, nerozpustné v etheru

v neutrální - kombinace f. skupin: glykoly,  
cukry, formamid, acetamid

v kyseliny - amoniové soli org. zásad (ani-  
liniumchlorid), polykarbox. kysel.  
sulfonové kyseliny

v zásady - soli org. kys. (benzoan Na), komb.  
f. skupin (aminoalkoholy, polyaminy)

Sloučeniny nerozpustné ve vodě

A<sub>1</sub> - "silné" kyseliny, pK<sub>a</sub> 6, ~ aminosulfonové  
kyseliny, aromat. karbox. kys., elektrofilně  
subst. fenoly

A<sub>2</sub> - "slabé" kyseliny, pK<sub>a</sub> 10, ~ fenoly,  
vyšemolek. alifat. kys., thioy, thiofenoly,  
nesubst. a monosubst. sulfonamidy, imidy

**B** - základy - aromatické aminy, N-heterocykly (alkaloidy)

**A<sub>1</sub>B, A<sub>2</sub>B** - amfotery ~ aminokarbox. kyseliny, aminofenoly, aminosulfonamidy

**M** - neutrální sloučeniny obsahující i jiné prvky než C, H, O, halogeny: aromatické nitro-, nitroso-, azo- a hydrazo-sloučeniny, elektrofilně subst. aromat. aminy,

**N** - neutrální sloučeniny obsahující jen C, H, O, resp. halogeny = vyšemolekulární aldehydy, ketony, estery, alkoholy, nenasycené uhlovodíky

**I** - inertní látky obsahující jen C, H, (O, X) nasycené alifatické, aromat., cyklické uhlovodíky, diarylethery

Pravidla pro rozpustnost org. látek v inertních rozpouštědlech

- 1) „*Similia similibus solvantur*“
- 2) Čím vyšší člen homologické řady, tím více se podobá uhlovodíku (rozpustnosti), od něhož je odvozen
- 3) Rozp. tuhých l. závisí na mol. soudržnosti v tuh. stavu. Měřítkem je hod. tání.

4) Vysokomolekulární látky mají sníženou rozpustnost v inertních rozpouštědlech.

5) Solvatace zvyšuje rozpustnost nad očekávanou hodnotu

# ROZPOUŠTĚDLA

INERTNÍ ( $H_2O, (C_2H_5)_2O$ )  
elotropní váda,  
mezimolekulové síly, polarita

REAKTIVNÍ ( $NaOH, NaHCO_3, HCl, H_2SO_4$ )  
reagují s kys. nebo zář. skupinami  
a převádějí látky na solí rozp.  
v  $H_2O$  nebo v  $H_2SO_4$  konc.

## Praktické provedení určování rozpustnosti

0,1g tuhé látky > → 3ml rozpouštědla  
0,2ml kapaliny 1 minuta

# DŮKAZY PRVKŮ

## KVALITATIVNÍ ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA

mez důkazu  $1 \times 10^{-7}$  mol klasickými metodami

Nutný oxidační nebo redukční rozklad (mineralizace):

- 1) Spalování při vysoké teplotě
- 2) Var v minerálních kyselinách

## DŮKAZ UHLÍKU

žihání - černý zbytek x kys. štavelová ( $H_2O, CO, CO_2$ )

### a) OXIDAČNÍ ZKOUŠKA

žihání s práškovým  $CuO \Rightarrow CO_2 + H_2O$

$H_2O$  - kondenzát na stěnách

$CO_2$  - do  $\odot Ba(OH)_2 \Rightarrow \underline{\underline{BaCO_3}}$

### b) REDUKČNÍ ZKOUŠKA

ba) obrácený LASSAIGNEŮV test

tavení:  $Na + amoniak + org. látka \Rightarrow$

$\Rightarrow Na \text{ (CN)}$

vyhloužení a důkaz

- BERLÍNSKÁ MODŘ  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
- BENZIDINOVÁ MODŘ

bb) tavení s azidem  $Na$

$NaN_3 + C \rightarrow Na \text{ (CN)} + N_2$

## DŮKAZ KYSLÍKU

a) JODOVÁ ZKOUŠKA - rozpouštění

tuhé látky jako taveniny

nebo roztoky v bezkys. rozp. ruší S, N, J

bez kyslíkatá rozp.

HNĚDÁ barva

kyslíkatá rozp.

FIALOVÁ b.

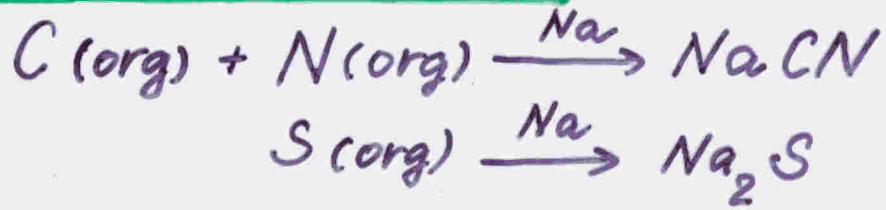


b) TERMICKÉ ŠTĚPENÍ - zahřívání v proudu  $N_2 \rightarrow Pt$   
 spirála rozžhávena  $\Rightarrow C \rightarrow CO, CO_2$ , pohlcení v  $\odot$   
 $CuCl$  (jeu  $CO$ ), přidá se  $PdCl_2 \Rightarrow$  žlutý prsteneček,  
 který po chvíli zčerná. Negativní případ: zůstane  
 žlutý

DŮKAZ DUSÍKU A SÍRY

a) Důkaz dusíku-žihání látky s NaOH ( $NaOH + CaO$ ,  
 natronové vápno)  $\Rightarrow$  vzniká  $NH_3$  - důkaz  
 Nesslerovým činidlem.

b) LASSAIGNEOVA ZKOUŠKA - žihání s Na nebo K



důkaz ve vodném výluhu mineralizátu

$N \rightarrow CN \rightarrow$  BERLÍNSKÁ MODŘ

$S \rightarrow S^{2-} \rightarrow$  + nitroprussid sodný  $\Rightarrow$  fialové zbarv.

Lassaigueova zkouška selhává u diazosloučenin,  
 které při zahřívání uvolňují dusík.

DŮKAZ HALOGENŮ (Cl, Br, I)

a) BEILSTEINOVA ZKOUŠKA (orientační)

Cu - drátek + org. látka - v plameni těžký halogenid  
 měďnatý - barví nesvítilivý plamen zeleně až modře

Nefunguje pro F: • fluorid Cu je málo těžký  
 • vazba C-F je příliš pevná  
 negativní reakce je spolehlivá

ŽÍHÁNÍ S OXIDEM VÁPENATÝM

Teplotný rozklad s CaO ⇒ CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub>, CaI<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>

Vyloučení ⇒ v O důkaz Ag<sup>+</sup> ⇒ AgCl, AgBr, AgI

CaF<sub>2</sub> - nerozpustný ⇒ bílý zákal

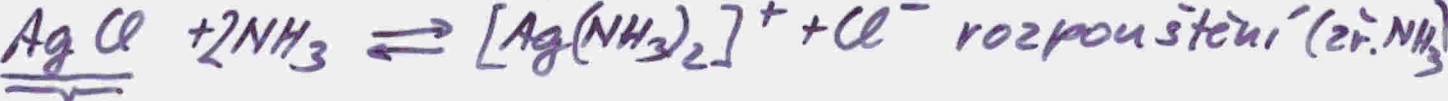
Pro důkaz F je třeba t°C = 1000

ŽÍHÁNÍ S MG A UHLIČITANEM DRASELNÝM

Redukční pyrolyza ⇒ Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, F - nereaguje

Ruší N: Ag[Ag(CN)<sub>2</sub>] - nerozpa, S: Ag<sub>2</sub>S černý

Rozlišení Cl, Br, I,



Br, I po pyrolyze se oxidují chloraeminem T v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
provedení v chloroformu ⇒ vytřepání ⇒

Br<sub>2</sub> - žluté zbarvení, I<sub>2</sub> - fialové zb.

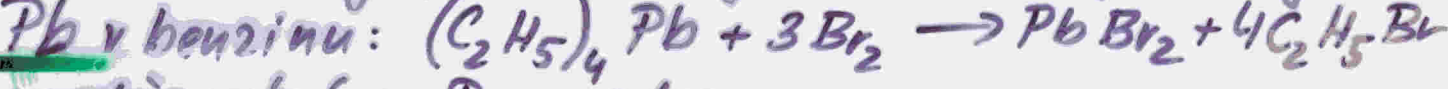
DŮKAZY DALŠÍCH PRVKŮ

P, As - alkalicko-oxidační tavení (NaNO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)



B - tavení s Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, rozp. ve zředl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
přídavek konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>OH, zapoření  
⇒ methylester kys. borité - zelené zbarv.

KOVY - popel po spálení ⇒ oxidy, uhličitany ⇒  
důkazy porozp. v kys. jako anorg. ionty



protřepání s Br- vodou