

Zajęcia nr 7

Analiza jakościowa związków organicznych (cz.1)
Podstawy spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR)

1. Zakres materiału:

- Elementarna analiza jakościowa:
 - spalanie – próba na węgiel i wodór;
 - stapianie z sodem metalicznym – próba na siarkę, azot i fluorowce; ustalanie rodzaju fluorowca;
 - inne próby – wykrywanie azotu luźno związanego, fluorowców.
- Wykrywanie grup funkcyjnych na podstawie reakcji charakterystycznych:
 - węglowodory – działanie nadmanganianem potasu, reakcja z bromem (addycja/substytucja);
- Podstawy spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR):
 - równocześnieść atomów, liczba sygnałów,
 - przesunięcie chemiczne,
 - sprzężenie spinowo-spinowe, multipletowość sygnału,
 - stała sprzężenia,
 - rozpuszczalniki stosowane do przygotowania próbek.
- Ustalanie struktury związków organicznych na podstawie analizy widm ^1H NMR (ilość, multipletowość, stosunek pól sygnałów) oraz ^{13}C NMR.

2. Literatura:

- John McMurry, *Chemia organiczna*, (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005),
- Harold Hart, *Chemia organiczna. Krótki kurs*, (Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2008).
- Kiemle David J., Silverstein Robert M., Webster Francis X., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2018)

3. Teoria**Analiza jakościowa związków organicznych (cz.1)**

Organiczna analiza jakościowa należy do najtrudniejszych zadań analitycznych. Znajomość podstawowych metod analizy jakościowej jest dla chemika nieodzowna; prowadzenie badań chemicznych wymaga identyfikowania produktów otrzymywanych w nowych reakcjach, co zwykle jest zadaniem znacznie bardziej skomplikowanym i czasochłonnym niż prowadzenie samej syntezy. Gwałtowny rozwój wielu dziedzin naukowych w ostatnich kilkudziesięciu latach spowodował, że chemik organik dysponuje obecnie aparaturą badawczą, dzięki której może identyfikować nieznane substancje w czasie bardzo krótkim wykorzystując techniki takie jak spektroskopia w podczerwieni, nadfiolecie, spektrometria masowa czy magnetycznego rezonansu jądrowego. Jednakże znajomość podstaw klasycznej analizy organicznej w zakresie teorii, jak i praktyki stanowi elementarne wprowadzenie do samodzielnego planowania i prowadzenia doświadczeń oraz logicznego wnioskowania przyszłego badacza.

Przynależność związku organicznego do konkretnego szeregu homologicznego i określonej klasy ułatwia analizę jakościową, gdyż związki w obrębie takiego szeregu lub klasy ulegają podobnym reakcjom charakterystycznym, co wynika z obecności tych samych grup funkcyjnych. Poprzez wykonanie odpowiednich prób można określić właściwości fizyczne oraz chemiczne badanej substancji i drogą eliminacji zawęzić obszar poszukiwań klasy związków, do której badana substancja należy. Wybór reakcji koniecznych do przeprowadzenia oraz kolejność ich wykonania nie może być przypadkowa, chociaż w ogromnej mierze zależy od wiedzy i intuicji prowadzącego analizę. W planowaniu kolejnych etapów eksperymentu istotna jest skrupulatność i systematyczność oraz wyciąganie wniosków zarówno z pozytywnych, jak i negatywnych wyników.

Schemat postępowania analitycznego w jakościowej analizie związków organicznych obejmuje następujące etapy:

1. Obserwacje ogólne:
 - stan fizyczny substancji (np. ciecz o dużej lepkości, kryształy w postaci igieł, itd.);

Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

2 | Strona

- barwa substancji (wskazuje na obecność chromoforów). Należy pamiętać, że zabarwienie może pochodzić też od zanieczyszczeń;
 - zapach substancji;
 - próby prażenia i spalania (barwa płomienia, kopcenie, pozostałość po prażeniu).
2. Oznaczanie stałych fizycznych (temperatura topnienia i temperatura wrzenia).
 3. Jakościowe oznaczanie pierwiastków.
 4. Badanie rozpuszczalności związku.
 5. Interpretacja widm – wykrycie grup funkcyjnych.
 6. Zastosowanie reakcji charakterystycznych na grupy funkcyjne.
 7. Zaszeregowanie związku do odpowiedniej klasy (lub szeregu homologicznego). Wyciągnięcie logicznych wniosków ze wszystkich wykonanych prób i porównanie z danymi literaturowymi.
 8. Otrzymanie pochodnych – potwierdzenie wyciągniętych wniosków.

Analiza pierwiastkowa związków organicznych

Wykrywanie substancji organicznych przeprowadza się wykonując próbę spalania. Polega ona na obserwacji zachowania się badanego związku podczas prażenia w płomieniu palnika. Związki organiczne zwęglają się, związki nieorganiczne, poza nielicznymi wyjątkami, nie ulegają zmianom organoleptycznym. Próba spalania pozwala ponadto stwierdzić obecność metalu w analizowanym związku. Świadczy o niej popiół uzyskany po skończonym procesie prażenia.

Jakościowa analiza pierwiastków obejmuje próby wykrywania poszczególnych pierwiastków, obecnych w związkach organicznych, tj. węgla, wodoru, azotu, siarki, fluorowców i tlenu. Znacznie rzadziej występujące w związkach organicznych metale identyfikuje się bezpośrednio po wykonaniu próby spalania.

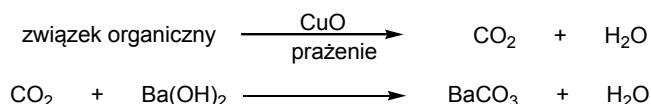
Wymienione wyżej pierwiastki występują w związkach organicznych najczęściej w postaci niejonowo związanej. Bezpośrednie wykrycie ich w tej formie nie jest w większości przypadków możliwe. Z tego też względu wykonywanie odpowiednich prób na poszczególne pierwiastki (poza tlenem) musi być poprzedzone przekształceniem tych ostatnich w proste związki nieorganiczne, a mianowicie:

- | | |
|------------|--|
| węgla | – w dwutlenek węgla, |
| wodoru | – w wodę, |
| azotu | – w cyjanki nieorganiczne lub amoniak, |
| siarki | – w siarczki nieorganiczne, |
| fluorowców | – w halogenki nieorganiczne. |

Powyższe procesy zachodzą podczas rozkładu związku organicznego. W dwóch pierwszych przypadkach przeprowadza się rozkład na drodze prażenia substancji organicznej z tlenkiem miedziowym. W pozostałych przypadkach poddaje się związki organiczne mineralizacji za pomocą stapiania z metalicznym sodem.

1. Wykrywanie węgla i wodoru

Pozytywna próba spalania jest wystarczającym dowodem na obecność węgla w analizowanym związku. Dla związków organicznych łatwo lotnych, sublimujących oraz rozkładających się pod wpływem temperatury do produktów gazowych, uzyskuje się w próbie spalania wynik negatywny. W takich przypadkach obecność węgla stwierdza się za pomocą próby, polegającej na prażeniu substancji z tlenkiem miedzi(II). Podczas tego procesu następuje utlenienie węgla do dwutlenku węgla oraz wodoru do wody. Dwutlenek węgla wykrywa się w postaci nierozpuszczalnego w wodzie węglanu baru lub wapnia, a woda pojawia się w postaci kropelek (lub rosy) na górnych, chłodnych ściankach probówki, zgodnie z reakcją:



3 | Strona

2. Mineralizacja substancji organicznej

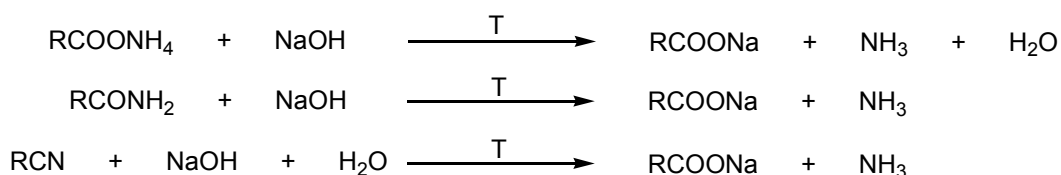
Podczas procesu mineralizacji, który polega między innymi na **stapianiu substancji organicznej z sodem**, azot, siarka i chlorowce organicznie związane, przekształcają się w proste związki nieorganiczne o strukturze jonowej, to jest w cyjanek, siarczki i halogenki sodu:



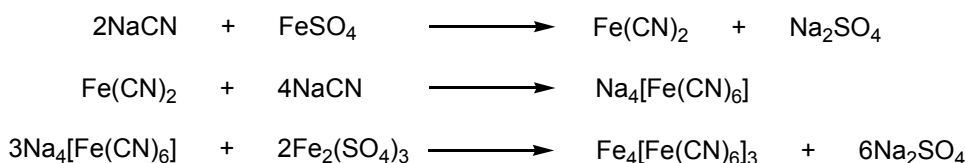
Po przeprowadzeniu procesu mineralizacji związku organicznego przeprowadza się próby pozwalające wykryć azot, siarkę i fluorowce za pomocą reakcji jakościowych stosowanych w analizie nieorganicznej, wykonując próby na cyjanki, siarczki i halogenki.

3. Wykrywanie azotu

a. Azot luźno związany, na przykład w postaci soli amonowej, amidu lub nitrylu, wykrywa się bezpośrednio, to znaczy **z pominięciem procesu mineralizacji**, poddając analizowany związek hydrolizie alkalicznej, podczas której azot wydzielą się w postaci amoniaku:



b. Wykrywanie azotu organicznie związanego - próba Lassaigne'a polega na mineralizacji substancji organicznej, a następnie przeprowadzeniu uzyskanego cyjanku sodu w błękit pruski, czyli heksacyjanożelazian(II) żelaza(III):

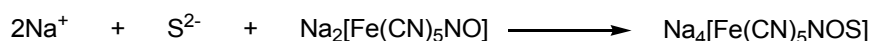


Uwaga: Próba Lassaigne'a jest niepewna dla związków lotnych, związków nitrowych, azowych, diazowych i pochodnych pirolu. Także w przypadku związków zawierających azot luźno związany, wynik tej próby może być negatywny na skutek ulotnienia się azotu w postaci amoniaku podczas procesu mineralizacji.

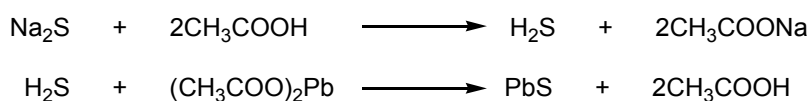
4. Wykrywanie siarki

Podczas prażenia substancji zawierającej siarkę powstaje siarczek sodowy, którego obecność można stwierdzić w dwojaki sposób:

a. w reakcji z nitroprusydkiem sodowym - jony siarczkowe w środowisku zasadowym wchodzi w reakcję z nitroprusydem sodowym dając intensywne, purpurowe zabarwienie:



b. w reakcji z octanem ołowiu(II) - jony siarczkowe z octanem ołowiu(II) w obecności kwasu octowego tworzą czarny osad siarczku ołowiu(II), nierozpuszczalny w kwasach, a rozpuszczalny w stęż. gorącym kwasie azotowym:



5. Wykrywanie fluorowców

a. Próba Beilsteina

Jest to reakcja miedzi z fluorowcami w płomieniu palnika gazowego. Podczas ogrzewania tworzą się halogenki miedzi(II), które barwią płomień palnika na zielono. Chociaż próba w sposób

Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”

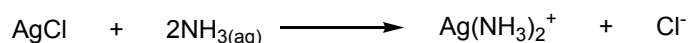
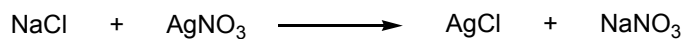
współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

4 | Strona

najczulszy pozwala wykryć te pierwiastki, posiada znaczenie jedynie orientacyjne. Pozytywny wynik próby dają bowiem również związki organiczne pozbawione atomu fluorowca, a zawierające azot, a mianowicie cyjanki, rodanki, mocznik, tiomocznik, niektóre pochodne pirydyny i chinoliny.

b. Reakcja z AgNO_3

Atom fluorowca w związku organicznym najczęściej jest silnie związany. W tym przypadku wykrywa się go za pomocą reakcji z azotanem srebra, po uprzednim przeprowadzeniu mineralizacji substancji analizowanej. W reakcji tej uzyskuje się trudno rozpuszczalne halogenki srebra, różniące się między sobą barwą oraz rozpuszczalnością w wodnym roztworze amoniaku.



W przypadku wykrywania fluorowca luźno związanego, np. w solach amoniowych i oksoniowych, należy przeprowadzić alkaliczną hydrolizę badanego związku do halogenku sodowego lub potasowego, a następnie wykonać reakcję z azotanem(V) srebra.

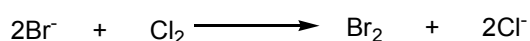
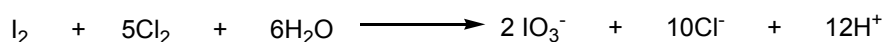
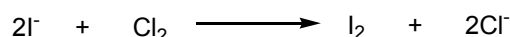
6. Ustalanie rodzaju fluorowca

a. Rozpuszczalność halogenku srebrowego w wodnym roztworze amoniaku

Rodzaj atomu fluorowca można określić za pomocą metod stosowanych w analizie nieorganicznej, badając rozpuszczalność halogenku srebrowego uzyskanego zarówno w analizie fluorowca luźno związanego, jak też po mineralizacji związku zawierającego fluorowiec związany silnie. Osad biały, serowaty, fiołkowiejący w świetle i rozpuszczalny w 10%-owym wodnym roztworze amoniaku wskazuje na obecność chloru. Osad jasnożółty, serowaty, zieleniejący na świetle i rozpuszczalny w stężonym wodnym roztworze amoniaku dowodzi obecności bromu, zaś osad o podobnym wyglądzie, ale nierozpuszczalny w stężonym $\text{NH}_{3\text{aq}}$ świadczy o obecności jodu w analizowanym związku.

b. Próba z wodą chlorową

Woda chlorowa utlenia jodki i bromki sukcesywnie do wolnego jodu i bromu. Nadmiar wody chlorowej utlenia jod do bezbarwnego jodanu. Próba z wodą chlorową pozwala wykryć jod i brom obok siebie, zgodnie z następującym schematem reakcji:



Jod i brom rozpuszczają się w tetrachlorku węgla lub chloroformie. Warstwa rozpuszczalnika organicznego przyjmuje najpierw zabarwienie różowo-fioletowe od wydzielającego się jodu. Po jego utlenieniu do jodanu pojawia się zabarwienie brunatno-czerwone bromu. Brak zabarwienia wskazuje na obecność chloru w przypadku pozytywnej próby z azotanem srebrowym.

W praktyce, ze względu na toksyczność chloru nie stosuje się wody chlorowej a jedynie 10% roztwór chloraminy T lub wodę bromową. Użycie wody bromowej nie pozwala na pełną identyfikację fluorowców w związku organicznym, jedynie można potwierdzić obecność jodu.

Badanie rozpuszczalności

Rozpuszczalność związku organicznego w danym rozpuszczalniku zależy od charakteru obu substancji w myśl zasady: „podobne rozpuszcza się w podobnym”. Polarne związki o niezbyt dużym fragmencie węglowodorowym dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych, a słabo lub wcale w rozpuszczalnikach niepolarnych. Związki z początku szeregów homologicznych zawierające tlen, takie jak alkohole, aldehydy, ketony czy kwasy karboksylowe, w wodzie

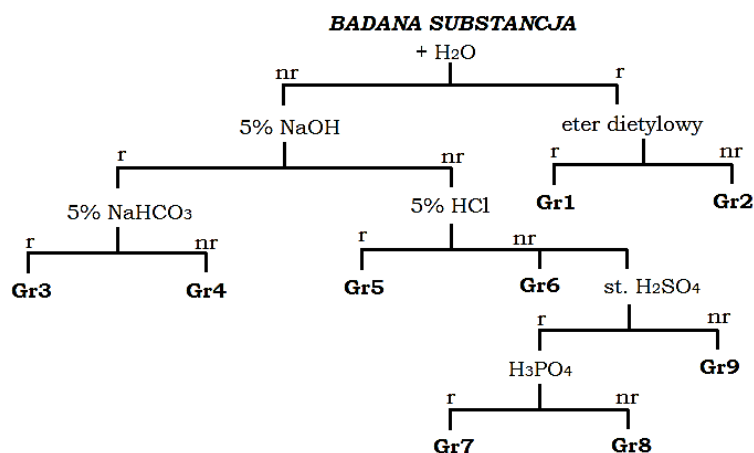
5 | Strona

rozpuszczają się znacznie lepiej niż ich odpowiedniki o większej liczbie atomów węgla. Należy też pamiętać o kwasowym lub zasadowym charakterze badanych substancji.

W ogólnie przyjętym systemie badania rozpuszczalności używa się dwóch typów rozpuszczalników:

- rozpuszczalniki obojętne – woda, eter – wynikiem świadczącym o rozpuszczalności jest powstanie klarownego roztworu;
- rozpuszczalniki reaktywne – kwasy, zasady – rozpuszczenie jest wynikiem reakcji chemicznej, pozytywny wynik próby to: klarowny roztwór, wydzielanie gazu, wyraźna zmiana barwy, czasem powstanie osadu.

Oznaczenie rozpuszczalności nieznanej substancji i zakwalifikowanie jej do odpowiedniej grupy należy przeprowadzić według następującego schematu:



Brak rozpuszczalności związku stwierdzamy, gdy 0,1 g lub 0,2 ml substancji nie rozpuściło się w 3 ml rozpuszczalnika (nawet, jeżeli w większej ilości takie rozpuszczenie nastąpi).

Woda – rozpuszczalnik polarny, rozpuszcza związki organiczne silnie polarne, zawierające niewielkie szkielety węglowe.

Eter dietylowy – słaba zasada Lewisa, wolne pary elektronowe atomu tlenu w małym stopniu mogą uczestniczyć w tworzeniu wiązań wodorowych z kwasami Lewisa. Związki zawierające grupy niepolarne z małymi fragmentami polarnymi (krótkie związki monofunkcyjne), rozpuszczalne w wodzie, rozpuszczają się także w eterze dietylowym – grupa rozpuszczalności Gr1. Eter dietylowy nie rozpuszcza natomiast związków silnie polarnych (grupa rozpuszczalności Gr2), np. cukrów.

NaOH, roztwór 5% – pozytywny wynik próby świadczy o kwasowym charakterze substancji badanej; kwasy, nierozpuszczalne w wodzie z powodu zbyt dużej cząsteczki w stosunku do ilości grup polarnych, z zasadą sodową tworzą sole rozpuszczalne w wodzie.

NaHCO₃, roztwór 5% – dzieli kwasy nierozpuszczalne w wodzie na kwasy mocniejsze (Gr3) i słabsze (Gr4) od kwasu węglowego (H₂CO₃). Reakcji pozytywnej towarzyszy wydzielanie pęcherzyków gazu – CO₂.

HCl, roztwór 5% – rozpuszcza związki o charakterze zasadowym, tworzące chlorowodorki.

H₂SO₄, stężony – rozpuszcza wszystkie związki, poza typowo niepolarnymi (Gr9). Często obserwuje się zmianę barwy lub wydzielanie osadu będącego produktem reakcji substancji badanej z kwasem siarkowym, może też dochodzić do zwęglenia próbki.

H₃PO₄, roztwór 85% – jest kwasem mniej polarnym niż kwas siarkowy, rozpuszcza związki o zbliżonej zawartości grup polarnych i niepolarnych (Gr7), nie rozpuszcza związków z przewagą grup niepolarnych (Gr8).

Poszczególne grupy rozpuszczalności związków organicznych przedstawia poniższa tabela:

Grupa	Charakterystyka substancji	Związki organiczne należące do danej grupy rozpuszczalności
Gr1	rozpuszczalne w wodzie i eterze dietylowym	związki monofunkcyjne, do pięciu atomów węgla w cząsteczce: alkohole, aldehydy, ketony, kwasy, estry, amidy, aminy, nitryle
Gr2	rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w eterze dietylowym	związki polifunkcyjne: alkohole wielowodorotlenowe, cukry, kwasy wielokarboksylowe, hydroksykwasy, aminokwasy
Gr3	nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w NaOH i NaHCO ₃	związki o charakterze kwasowym: kwasy o większej liczbie atomów węgla, halogeno- lub nitropodstawione kwasy i fenole
Gr4	nierozpuszczalne w wodzie i NaHCO ₃ , rozpuszczalne w NaOH	związki o charakterze kwasowym: fenole, tiofenole, imidy, β-diketony, I- i II-rzędowe sulfonamidy, I- i II-rzędowe alifatyczne nitrozwiązki
Gr5	nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w HCl	związki o charakterze zasadowym: alifatyczne aminy o różnej rzędowości, niektóre II- i III-rzędowe aminy aryloalkilowe, hydrazyny, niektóre III-rzędowe amidy
Gr6	nierozpuszczalne w wodzie, NaOH ani w HCl	związki zawierające S lub N: diaryloaminy, aminofenole, nitryle, amidy, aromatyczne i iii-rzędowe nitrozwiązki, związki karbonylowe z grupami nitrowymi, azotany, tioetery, sulfotlenki, sulfony, siarczany
Gr7 Gr8	nierozpuszczalne w wodzie, NaOH, HCl, rozpuszczalne w H ₂ SO ₄	związki obojętne nie zawierające S lub N: alkohole, aldehydy, ketony, estry, etery, alkeny, alkiny, polialkilobenzeny
Gr9	nierozpuszczalne w wodzie, NaOH, HCl, ani w H ₂ SO ₄	związki niereaktywne, nie zawierające S lub N: aromatyczne i alifatyczne węglowodory, aromatyczne i alifatyczne chlorowcopochodne, etery diarylowe, związki perfluorowane

Analiza grup funkcyjnych

Węglowodory

Węglowodory są to połączenia organiczne zbudowane z atomów węgla i wodoru. Ze względu na różne sposoby łączenia się atomów węgla w tych związkach dzielimy je na:

1. Łańcuchowe (acykliczne):

a. *nasycone* czyli alkany (parafiny) – między atomami węgla występują jedynie wiązania pojedyncze, szereg homologiczny C_nH_{2n+2}, atomy węgla występują w stanie hybrydyzacji sp³ (np. metan, etan); reakcją charakterystyczną jest reakcja substytucji wolnorodnikowej;

b. *nienasycone*, które między atomami węgla posiadają wiązania wielokrotne:

- *alkeny* – o jednym lub kilku wiązaniach podwójnych między atomami węgla, szereg homologiczny odpowiadający związkom z jednym wiązaniem podwójnym - C₂H_{2n}, atomy węgla przy wiązaniu podwójnym w stanie hybrydyzacji sp² (np. eten, propen, but-2-en);

- *alkiny* – o jednym lub kilku wiązaniach potrójnych między atomami węgla, szereg homologiczny odpowiadający związkom z jednym wiązaniem potrójnym - C_nH_{2n-2}; atomy węgla przy wiązaniu potrójnym w stanie hybrydyzacji sp (np. etyn czyli acetylen, propyn, but-2-yn);

Reakcją charakterystyczną węglowodorów nienasyconych jest reakcja addycji do wiązania wielokrotnego.

2. Pierścieniowe albo cykliczne:

- a. *alicykliczne* – zbudowane z pierścieni karbocyklicznych, których wszystkie wiązania są pojedyncze (np. cyklopropan), tworzą szereg homologiczny o wzorze C_nH_{2n} ,
- b. *aromatyczne* – zbudowane z pierścieni karbocyklicznych, w których atomy węgla występują w stanie hybrydyzacji sp^2 (np. benzen), reakcją charakterystyczną jest reakcja substytucji elektrofilowej.

Z nielicznymi wyjątkami, nie znaleziono dotychczas odpowiednich pochodnych do charakterystyki węglowodorów alifatycznych i alicyklicznych. Ich identyfikacja opiera się na oznaczeniu temperatury wrzenia, temperatury topnienia, gęstości, współczynnika załamania światła oraz pomiarach widmowych (IR, 1H NMR i ^{13}C NMR). Można jedynie określić rodzaj węglowodoru w reakcjach z: kwasem siarkowym (VI), kwasem azotowym (V), nadmanganianem potasu albo bromem.

1. Reakcja z kwasem nieorganicznym;

a. z kwasem siarkowym(VI) H_2SO_4

Węglowodory nasycone i aromatyczne nie rozpuszczają się w stężonym H_2SO_4 , nie ulegają zmianie. Węglowodory nienasycone rozpuszczają się powoli, następuje ogrzanie mieszaniny. Wydziela się SO_2 i związek ulega zwęgleniu (roztwór czerwienieje).

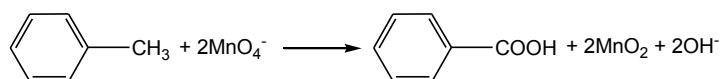
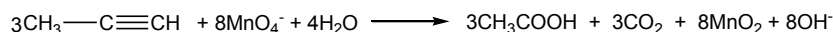
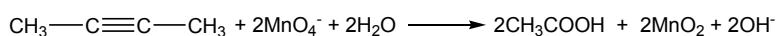
b. z kwasem azotowym(V) HNO_3

Węglowodory alifatyczne pod wpływem dymiącego HNO_3 nie ulegają żadnej zmianie. Węglowodory aromatyczne dają żółto zabarwione pochodne nitrowe. Węglowodory nienasycone reagują dość gwałtownie, roztwór żółknie, czasem ulega zwęgleniu.

2. Reakcja Lehmana (z nadmanganianem potasu)

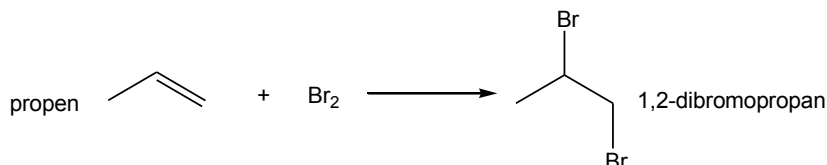
W reakcji Lehmana węglowodory nienasycone odbarwiają roztwór $KMnO_4$ z wydzieleniem brunatnego osadu dwutlenku manganu. Początkowo powstają diole, nadmiar $KMnO_4$ prowadzi do rozerwania wiązania wielokrotnego, alkeny utleniają się do aldehydów lub ketonów. W alkinach wiązanie wielokrotne ulega rozerwaniu bezpośrednio i powstają odpowiednie kwasy karboksylowe. Alkiny terminalne, zawierające wiązanie potrójne przy pierwszym atomie węgla, utleniają się do odpowiedniego kwasu karboksylowego i dwutlenku węgla. Węglowodory nasycone i aromatyczne reagują bardzo powoli i dopiero po podgrzaniu. Toluen utlenia się do kwasu benzoowego, nawet bez podgrzewania.

Należy pamiętać, że reakcji tej ulegają również alkohole I- i II-rzędowe, aldehydy oraz kwas mrówkowy.



3. Reakcja z bromem

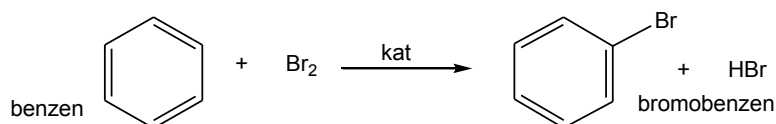
W obecności węglowodorów nienasyconych następuje natychmiastowe odbarwienie roztworu bromu. Zachodzi reakcja addycji bromu do atomów węgla połączonych wiązaniem podwójnym lub potrójnym.



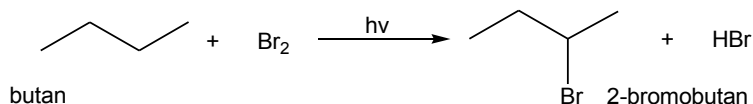
Węglowodory aromatyczne ulegają reakcji substytucji elektrofilowej z wydzieleniem bromowodoru, jednakże wymagany jest udział katalizatora (wiórki żelaza, kwasy Lewisa, np. $FeCl_3$). Wydzielający

8 | Strona

się HBr można stwierdzić poprzez barwę papierka uniwersalnego trzymanego u wylotu probówki podczas reakcji.



Węglowodory nasycone pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV lub po ogrzaniu ulegają reakcji substytucji wolnorodnikowej, także z wydzieleniem bromowodoru.



Pytania sprawdzające

1. Podaj i krótko scharakteryzuj sposób postępowania analitycznego w jakościowej analizie związku organicznego.
2. Omów sposób wykrywania azotu luźno związanego w związkach organicznych. Podaj odpowiednie równania reakcji.
3. Na czym polega próba Lassaigne'a?
4. Napisz równania wszystkich reakcji, które pozwolą stwierdzić obecność jodu w związku organicznym.
5. Napisz równania wszystkich reakcji, które pozwolą stwierdzić obecność azotu w związku organicznym.
6. Napisz równania wszystkich reakcji, które pozwolą potwierdzić obecność siarki w związku organicznym.
7. Jak wykrywamy węglowodory nienasycone? Jedną z prób dokładnie omów.
8. Podaj produkty utleniania nadmanganianem potasu: propenu, pent-2-enu, pent-1-ynu, heksy-2-ynu heksy-3-ynu. Napisz odpowiednie równania reakcji (pamiętaj, że są to reakcje red-ox).
9. Napisz równania reakcji bromu z następującymi węglowodorami: propan, but-2-en, pent-1-en, but-1-yn, benzen, toluen.
10. Na podstawie znanych właściwości fizycznych i chemicznych spróbuj zakwalifikować związki do odpowiedniej grupy rozpuszczalności: etanol, oktanol, benzaldehyd, octan etylu, kwas benzoowy, toluen, kwas oleinowy, tryptofan, maltoza, anilina.

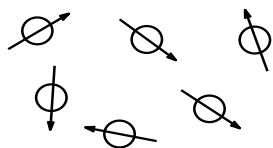
Podstawy spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR)

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) jest obecnie najbardziej użyteczną metodą spektroskopową do badania struktury związków organicznych. Dane uzyskane tą metodą, połączone z wynikami spektroskopii mas MS (określenie wzoru i wielkości cząsteczki) oraz spektroskopii IR (informacje o rodzaju grup funkcyjnych,) umożliwiają całkowite określenie struktury nawet bardzo złożonych cząsteczek.

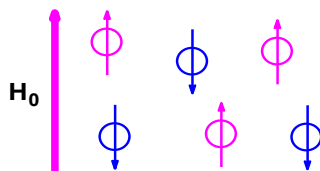
Magnetyczny rezonans jądrowy wykorzystuje zjawisko kwantowanych przejść energetycznych niektórych jąder atomowych. Wszystkie cząstki elementarne budujące atomy pierwiastków oraz jądra atomów wykazują zdolność do obrotu wokół własnej osi z pewną prędkością kątową. Ruch ten, określany spinem, charakteryzowany jest przez moment pędu i jest wielkością kwantowaną. Cząstki obdarzone ładunkiem poruszając się generują własne pole magnetyczne, stają się dipolami magnetycznymi o dość chaotycznej orientacji w przestrzeni. Jeżeli przyłożymy zewnętrzne pole magnetyczne, to dipole te zostaną ułożone zgodnie z liniami sił przyłożonego pola. Poprzez dostarczenie dodatkowej energii można zmienić orientację mikroskopijnego magnesu w tym polu, zmieniając jednocześnie przypisaną mu energię. Ponieważ energia cząstek jest kwantowana, możliwe zmiany orientacji spinu wynikają z liczb kwantowych określających jego wielkość. Są to: spinowa liczba kwantowa I oraz magnetyczna spinowa liczba kwantowa m (przyjmuje wartości od $-I$ do I).

W przypadku protonu, który jest jądrem atomowym wodoru, wartość spinowej liczby kwantowej wynosi $\frac{1}{2}$, stąd magnetyczna spinowa liczba kwantowa przyjmuje tylko dwie wartości: $-\frac{1}{2}$ oraz $\frac{1}{2}$. Stąd w przypadku protonu możliwe są dwa stany kwantowe o różnej energii, pomiędzy którymi można dokonać przejść energetycznych wskutek absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Przejście takie nastąpi wtedy, gdy energia promieniowania dokładnie zrówna się z różnicą energii pomiędzy tymi stanami kwantowymi.

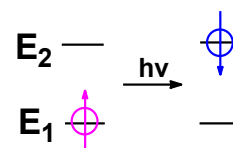
Spiny jądrowe chaotycznie ułożone w przestrzeni



Spiny jądrowe w zewnętrznym polu magnetycznym



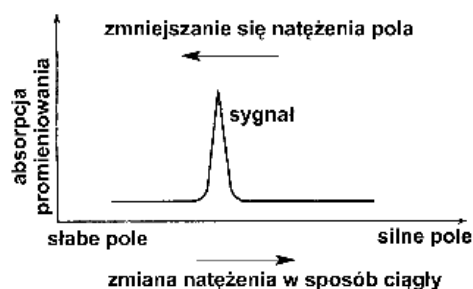
Możliwe przejścia energetyczne



Jądra atomów, dla których spinowa liczba kwantowa I przyjmuje wartość $\frac{1}{2}$ lub wielokrotność tej liczby, w zewnętrznym polu magnetycznym zachowują się podobnie jak protony. Należą do nich jądra zawierające nieparzystą liczbę protonów lub neutronów, np. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P oraz jądra o nieparzystej liczbie zarówno protonów jak i neutronów, np. ^2H , ^{14}N .

Z punktu widzenia chemii organicznej najbardziej użyteczne w spektroskopii są widma protonowego rezonansu magnetycznego (^1H NMR) oraz węglowego rezonansu magnetycznego (^{13}C NMR).

Jądro ulegające wzbudzeniu i następnie powracające do podstawowego stanu energetycznego znajduje się w rezonansie, a częstotliwość promieniowania, przy której wzbudzenie jądra jest możliwe, jest częstością rezonansową. Ilość energii potrzebna do wzbudzenia jądra, a zatem częstość rezonansowa, jest proporcjonalna do natężenia (indukcji) zewnętrznego pola magnetycznego oraz pewnej stałej charakterystycznej dla tego jądra (współczynnika magnetogirycznego). Stan rezonansu osiąga się albo przez zmianę natężenia pola magnetycznego, albo przez zmianę częstotliwości promieniowania. Dostępne spektrometry NMR działają przy częstotliwości 200, 300 i 400 MHz, a nawet 600



Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

lub 900 MHz. Rysując wykres ilości energii pochłoniętej przez próbkę w funkcji natężenia pola magnetycznego otrzymuje się widmo NMR związku.

Przyjęto, że natężenie pola wzrasta w kierunku od lewej do prawej strony, czyli przesuwając się od lewej ku prawej przechodzi się do obszaru o **większym natężeniu pola**, a przesuwając się od prawej ku lewej – do obszaru o **mnijszym natężeniu pola**.

Ilość sygnałów w widmie

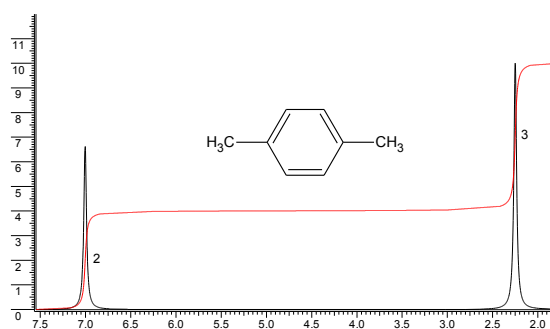
W przypadku substancji składającej się wyłącznie z jednego rodzaju atomów (np. gazowego wodoru) rejestrowane w warunkach eksperymentu NMR widmo składa się zazwyczaj z jednej ostrej linii, gdyż wszystkie jądra są jednakowe i znajdują się w tym samym polu magnetycznym (patrz, rysunek wyżej).

W przypadku substancji o bardziej złożonej budowie, zawierającej różne atomy i wiązania, atomy wodoru obecne w tej cząsteczce absorbują promieniowanie elektromagnetyczne o różnej częstotliwości. Podobnie będzie z jądrami atomów węgla. Jest to efekt wynikający ze struktury cząsteczki, a więc z różnego otoczenia chemicznego (elektronowego) jąder obserwowanych w danym eksperymencie NMR. W cząsteczce, oprócz elektronów stanowiących zręby atomowe, obecne są elektrony niewiążące oraz elektrony tworzące różnorakie wiązania (sigma, pi), często spolaryzowane na skutek różnicy elektroujemności atomów. Elektrony te, jak każda cząstka elementarna, są w stałym ruchu, a ponieważ są obdarzone ładunkiem, ich ruch generuje pole magnetyczne o biegunowości przeciwnej lub takiej samej w porównaniu z zewnętrznym polem magnetycznym. W rezultacie jądra atomów wodoru, węgla lub innych znajdują się w polu mniejszym lub większym, niż to generowane przez aparat NMR. Jest to pole będące wypadkową pola aparatu i pola generowanego przez elektrony znajdujące się w danym fragmencie cząsteczki. To wypadkowe pole dla jąder atomowych tego samego rodzaju będzie różne, jeżeli jądra te będą różniły się otoczeniem elektronowym. Jądra takie określane są **jądrami nierównocennymi chemicznie** i w widmie NMR uzyskamy zbiór sygnałów, których ilość odpowiada ilości jąder nierównocennych w danej cząsteczce związku chemicznego. Jądra tego samego rodzaju o jednakowym otoczeniu elektronowym są **jądrami równocennymi** i dają jeden sygnał w widmie NMR.

W przypadku widm protonowych istnieją dwie możliwości wystąpienia równocенności chemicznej. Po pierwsze, protony równocenne to takie, które związane są z tym samym atomem węgla, a atom ten może ulegać swobodnej rotacji. Na przykład w cząsteczce chlorometanu trzy protony grupy metylowej są równocenne, a ich pojedynczy sygnał ma postać tzw. singletu. Po drugie, identyczne otoczenie chemiczne mają protony związane z różnymi atomami węgla, ale pozycje tych protonów są strukturalnie nierozróżnialne.

Na przykład, w widmie p-ksylenu występują dwa sygnały o względnym natężeniu 3:2. Cząsteczka p-ksylenu jest symetryczna, obie grupy metylowe znajdujące się po przeciwnych stronach pierścienia aromatycznego znajdują się w tym samym otoczeniu elektronowym.

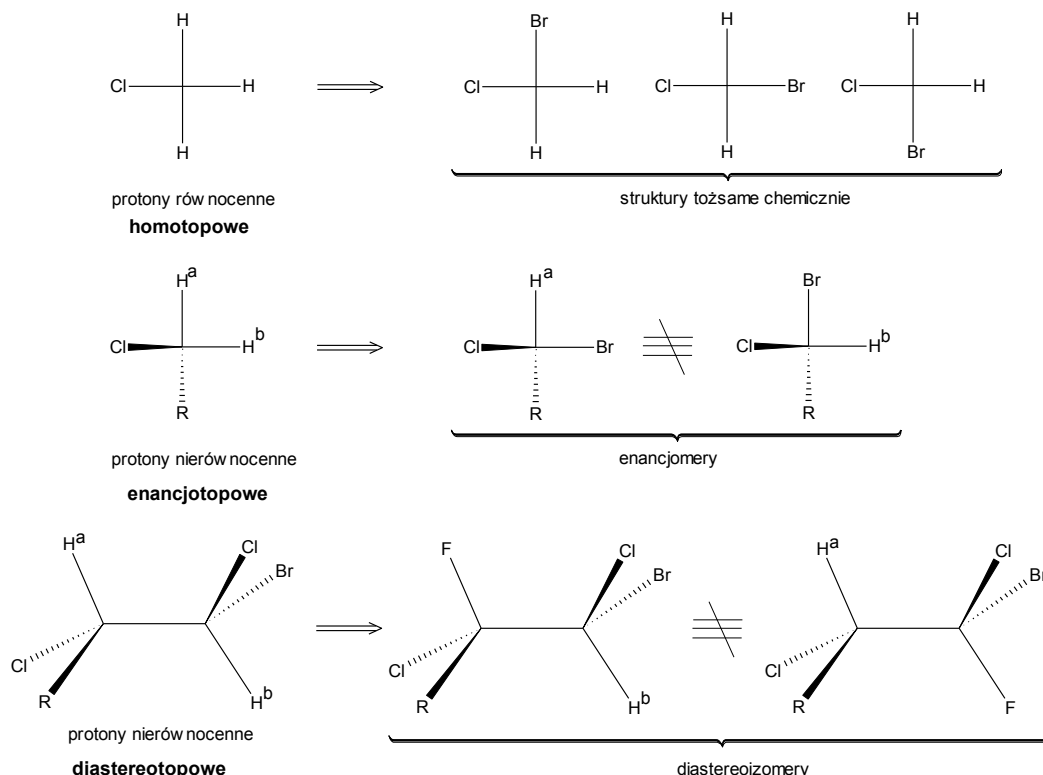
Sześciu protonom obu grup $-CH_3$ odpowiada jeden sygnał (singlet) występujący przy $\delta = 2.3$ ppm. Cztery protony pierścienia aromatycznego nie różnią się między sobą, więc odpowiada im także pojedynczy sygnał. Jednakże protony te wykazują inne otoczenie elektronowe niż grupy metylowe, dlatego sygnał im odpowiadający pojawia się w widmie NMR w innym miejscu, przy $\delta = 7$ ppm.



Poprawne określenie ilości sygnałów obserwowanych w widmie albo określenie ilości różnych grup atomów na podstawie widma jest istotnym elementem pomagającym ustalić strukturę związku.

11 | Strona

Najprostszym kryterium określania równocенności atomów jest tzw. kryterium podstawienia, według którego atomy równocenne to takie, których podstawienie da zawsze taką samą pochodną.



Przesunięcie chemiczne

Położenie sygnału absorpcji w widmie NMR można wyrazić albo w skali częstotliwości (w hercach), albo w skali indukcji magnetycznej (w teslach). Obecnie stosuje się skalę częstotliwości, tj. skalę delta (δ). Zgodnie z definicją, jednostka skali δ odpowiada jednej milionowej części (1 ppm, ang. *part per milion*) częstości roboczej aparatu NMR. Położenie pasma określa się nie za pomocą bezwzględnej wartości częstotliwości, lecz przez odniesienie do położenia pasma absorpcji względem wzorca. Związkiem stosowanym najczęściej jako wzorec jest tetrametylosilan $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$, tzw. TMS]. Wszystkie protony w TMS są równocenne i dają pojedynczy sygnał absorpcyjny zarówno w spektroskopii ^1H , jak i ^{13}C NMR. Położenie sygnału w widmie NMR, w stosunku do położenia sygnału wzorca, jest określane pojęciem **przesunięcia chemicznego**.

$$\delta = \frac{\text{obserwowane przesunięcie chemiczne (wyrażone w Hz odległość od sygnału TMS)}}{\text{częstość spektrometru NMR wyrażona w MHz}} \text{ ppm}$$

PMR $\delta = 0-14 \text{ ppm}$ **CMR** $\delta = 0-220 \text{ ppm}$

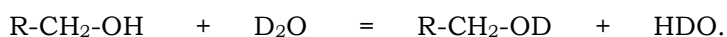
Przesunięcie chemiczne wyrażone w skali δ (w ppm) jest stałe niezależnie od rodzaju spektrometru i jego częstości roboczej. Zależy natomiast od otoczenia chemicznego jądra wywołującego sygnał przy danej wartości δ . Jeżeli jądro to jest silnie **przesłaniane** przez otaczające go elektrony (działające jak ekran), to sygnał takiego jądra ukazuje się przy wyższym natężeniu pola (przy mniejszej wartości δ , czyli z prawej strony widma). I przeciwnie, jeśli jądro jest silnie **odslaniane** (bliskość pierwiastków elektronoakceptorowych lub elektronów π), jego sygnał pojawi się przy niższym natężeniu pola (przy większej wartości δ , czyli z lewej strony widma). Na wartość przesunięcia chemicznego, w głównej mierze, mają wpływ następujące czynniki wewnętrzne:

Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

Efekt odsłaniania (przesunięcie chemiczne wyższe)	Efekt przesłaniania (przesunięcie chemiczne niższe)
<ul style="list-style-type: none"> <i>zmiana gęstości elektronowej wokół jądra:</i> 	
<ul style="list-style-type: none"> - silna polaryzacja wiązania przez grupy elektroakceptorowe, - obecność ładunku dodatniego, - niewiązaniowe oddziaływanie elektronów (van der Waalsa) 	<ul style="list-style-type: none"> - silna polaryzacja wiązania przez grupy elektronodonorowe, - obecność ładunku ujemnego
<ul style="list-style-type: none"> <i>pole magnetyczne indukowane przez wiązania π</i> 	
<ul style="list-style-type: none"> <i>wiązania wodorowe wewnątrzcząsteczkowe</i> 	

Czynniki zewnętrzne, takie jak temperatura czy stężenie analizowanej próbki oraz stosowany rozpuszczalnik, odgrywają istotne znaczenie w asocjacji cząsteczek, dlatego zmiany przesunięć chemicznych obserwuje się tylko w przypadku związków zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, czyli zawierających grupy -OH, -NH, -SH. Niekiedy użycie rozpuszczalnika o wysokiej stałej dielektrycznej zmienia też wygląd sygnałów (multipletowość). Innym razem, w przypadku związków zawierających tzw. ruchliwe protony (alkohole, aminy, amidy, kwasy), zastosowanie deuterowanej wody lub deuterowanego metanolu, jako rozpuszczalnika, upraszcza widmo poprzez wyeliminowanie sygnałów od tych protonów. Następuje wymiana całkowita lub częściowa ruchliwych atomów wodoru na deuter zgodnie z równaniem:



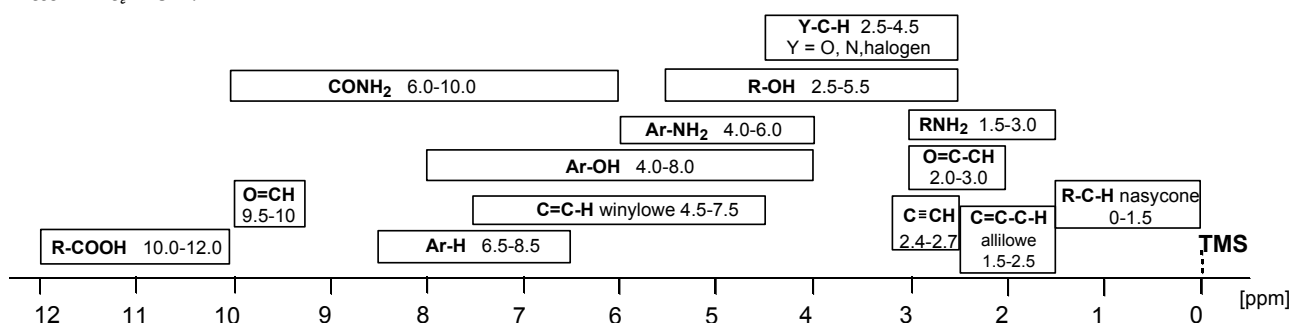
Ponieważ deuter wykazuje inną częstość rezonansową niż proton, w widmie ^1H NMR albo nie obserwujemy sygnału dla tego protonu, albo intensywność sygnału jest dużo mniejsza niż przed wymianą na deuter. Wymieniony proton pojawi się w postaci tzw. resztkowego sygnału rozpuszczalnika.

Sygnały absorpcyjne w spektroskopii ^1H NMR pojawiają się z reguły w zakresie 0-12 ppm. Dla poszczególnych protonów, w zależności od charakteru grupy, w jakiej te protony występują, widmo protonowego rezonansu magnetycznego można podzielić na sześć zasadniczych obszarów:

- 0-1.5 ppm; w tym obszarze absorbują protony znajdujące się przy atomach węgla w alkanach nasyconych,
- 1.5-2.5 ppm; zakres charakterystyczny dla protonów połączonych z atomami węgla, które znajdują się w sąsiedztwie wiązań podwójnych, potrójnych lub pierścieni aromatycznych oraz protonów stojących bezpośrednio przy wiązaniu potrójnym,
- 2.5-4.5 ppm; w tym obszarze absorbują protony znajdujące się w zarówno bezpośrednim jak i pośrednim sąsiedztwie pierwiastków silnie elektroujemnych: chlorowce, tlen, azot. Obserwuje się tutaj sygnały protonów grupy wodorotlenowej lub aminowej związków alifatycznych oraz protony stojące przy atomie węgla połączonego z grupą OH, NH, lub karbonylową.
- 4.5-6.5 ppm; zakres charakterystyczny dla protonów znajdujących się przy atomach węgla połączonych wiązaniem podwójnym, a także protonów grupy wodorotlenowej i aminowej w związkach aromatycznych,
- 6.5-8.5 ppm, zakres charakterystyczny dla protonów pierścienia aromatycznego,
- powyżej 8.5 ppm pojawiają się sygnały protonów grupy karboksylowej, amidowej, aldehydowej.

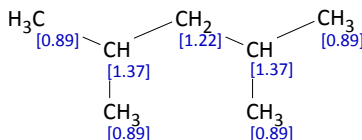
13 | Strona

Poniższy schemat obrazuje typowe zakresy przesunięć chemicznych protonów dla poszczególnych klas związków.



Interpretując widma NMR można oczywiście korzystać ze specjalnie przygotowanych tablic przesunięć chemicznych, jednakże warto pamiętać o kilku ogólnych zasadach:

1. Protony grup metylowych „R-CH₃” dają sygnały przy wyższym natężeniu pola (mniejsze wartości δ) niż protony grup metylenowych „R-CH₂-R”. Protony grup metinowych „R₃CH” dają sygnały przesunięte bardziej na lewo (przy niższym polu, większej wartości δ). Wynika to z faktu, że im mniejsza liczba protonów, tym mniejszy efekt ekranowania przez elektrony wiązań sigma. Na przykład w 2,4-dimetylopentanie trzy różne rodzaje protonów mają następujące wielkości przesunięcia chemicznego:



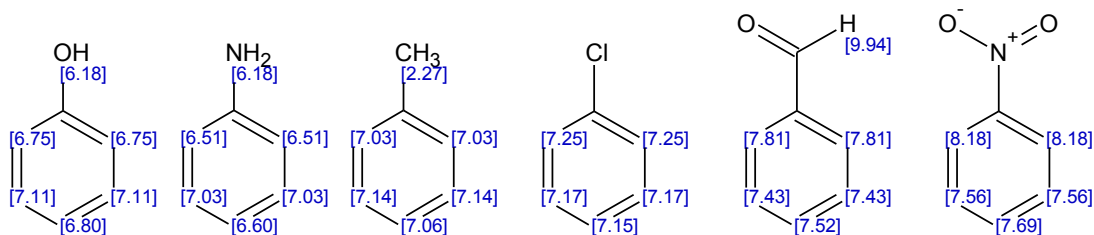
2. Dla protonów przy atomie węgla związanego z pierwiastkiem o większej elektroujemności przesunięcie chemiczne wzrasta wraz ze wzrostem jej wartości. Jest to spowodowane efektem indukcyjnym „odciągającym” elektrony przesłaniające proton. Efekt ten jest najlepiej widoczny na przykładzie halogenków metylowych:

Halogenek	CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
Elektroujemność wg Paulinga	4.0	3.0	2.8	2.5
Przesunięcie chemiczne (ppm)	4.26	3.05	2.68	2.16

3. Efekt indukcyjny podstawnika powodujący odsłanianie protonów maleje szybko ze wzrostem oddalenia tego podstawnika od protonów dających sygnał. Wymownym przykładem zmniejszenia tego oddziaływania są wartości δ protonów w serii związków CH₃CH₂CH₂-X.

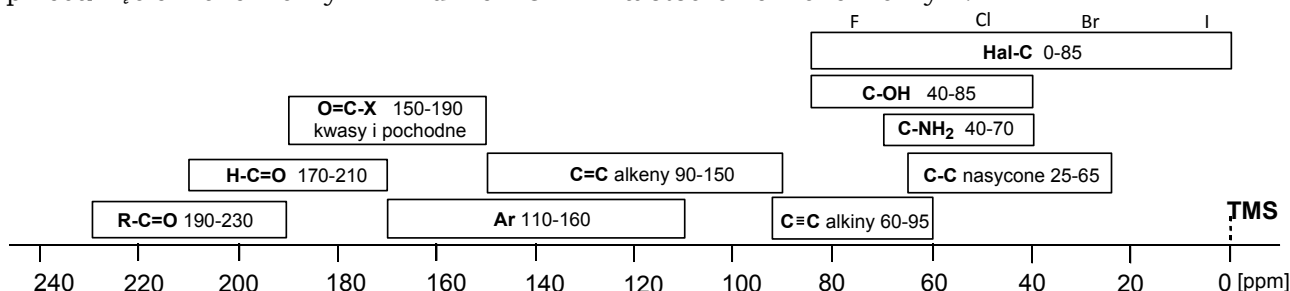
X	Wartość przesunięcia chemicznego δ protonów [ppm]			
	CH ₃ -	-CH ₂ -	-CH ₂ -X	X
NO ₂	1.03	2.07	4.38	-
OH	0.92	1.57	3.58	-
CH ₃	0.97	1.67	2.42	-

4. Protony pierścieni aromatycznych dają sygnały przy bardzo niskim natężeniu pola, a więc dużych wartościach δ (np. dla benzeny δ = 7.28 ppm). Podstawniki dezaktywujące pierścień aromatyczny w podstawieniu elektrofilowym (-NO₂, -C=O, -COOH), powodują przesuwanie sygnałów protonów pierścienia benzenowego ku mniejszemu natężeniu pola magnetycznego, a więc większym wartości δ . Natomiast grupy aktywujące (-OH, -NH₂, -CH₃) przesuwają te sygnały na prawo, w kierunku mniejszych wartości δ .



5. Protony stojące przy heteroatomach, np. przy O, N, S mają bardzo różne przesunięcia chemiczne, a położenie i kształt pasma w widmie zależy w znacznym stopniu od temperatury, rozpuszczalnika, stężenia i obecności zanieczyszczeń kwasowych lub zasadowych. Pasma protonów aminowych N-H często jest szerokie i trudne do rozpoznania. Aminy i alkohole dają zwykle sygnały protonów OH lub NH w postaci singletów niezależnie od liczby protonów przy sąsiednim atomie węgla. Efekt ten jest spowodowany wymianą chemiczną protonów następującą z częstotliwością większą od częstotliwości działającego promieniowania.

W spektroskopii ^{13}C NMR większość sygnałów występuje w obszarze 1-220 ppm w dół pola od absorbujących jąder węgla w TMS. Przesunięcie chemiczne każdego z jąder ^{13}C zależy bardzo precyzyjnie od jego położenia w cząsteczce. Poniżej przedstawiono zależność pomiędzy przesunięciem chemicznym w widmie ^{13}C NMR a otoczeniem chemicznym.



Podane zakresy przesunięć chemicznych oraz kilka informacji dotyczących interpretacji widm wystarczą do ustalania struktury związków organicznych z wykorzystaniem ^{13}C NMR.

- Po pierwsze, sygnały pochodzące od atomów węgla połączonych z atomami tlenu, azotu czy halogenów są przesunięte w stosunku do typowych sygnałów pochodzących od jąder atomów w alkanach w dół pola (w lewą stronę widma).
- Należy pamiętać, że sygnał rezonansowy atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 pojawia się w przedziale 0-90 ppm, natomiast sygnały atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 występują z reguły w zakresie 100-220 ppm. Szczególnie łatwo rozpoznać sygnał grupy karbonylowej $\text{C}=\text{O}$, gdyż sygnały od niej pochodzące pojawiają się zwykle przy bardzo niskim polu, w obszarze 170-220 ppm.

Powierzchnia pasma

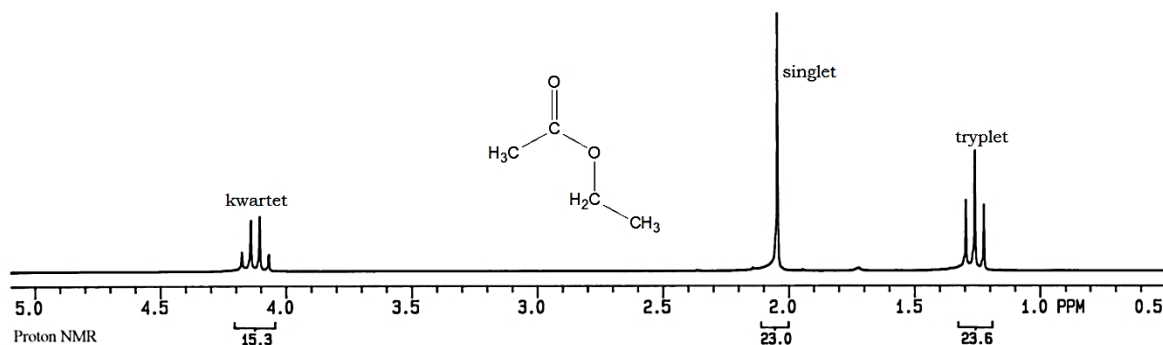
Powierzchnia pod każdym z sygnałów w widmie protonowego rezonansu magnetycznego jest proporcjonalna do liczby protonów powodujących powstanie sygnału. Pomiar powierzchni pod każdym z sygnałów, czyli tzw. *całkowanie (integracja)*, pozwala określić względną liczbę protonów w cząsteczce.

Stosunek powierzchni pasm można odczytać na podstawie wysokości skoku krzywej integracyjnej nad każdym sygnałem. Krzywa integracyjna sumuje wszystkie kolejne sygnały absorpcyjne tak, że jej kształt przypomina stopnie schodów, a wysokość stopnia jest proporcjonalna do powierzchni każdego z sygnałów, czyli do liczby absorbujących jąder. Współczesne aparaty NMR wyliczają te wartości i są one podawane pod każdym sygnałem w widmie.

Jako przykład zostanie rozważone widmo octanu etylu. W związku tym można wyróżnić trzy grupy protonów równocennych, a więc w widmie wystąpią trzy sygnały. Po zmierzeniu wysokości skoku

15 | Strona

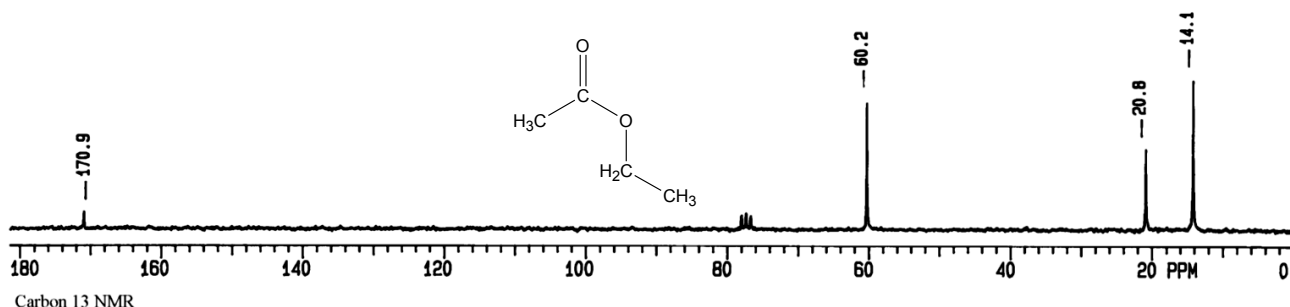
krzywej integracyjnej w widmie octanu etylu, otrzymujemy stosunek powierzchni sygnałów 2 : 3 : 3, co odpowiada liczbie protonów w każdej z tych grup.



Wyliczone powierzchnie sygnałów, od lewej, wynoszą 15.3, 23.0 i 23.3. Chcąc otrzymać zbiór najmniejszych liczb całkowitych, szukamy wspólnego dzielnika, w tym przypadku jest to 7.65. Po podzieleniu otrzymujemy stosunek intensywności sygnałów 2 : 3 : 3.04. Błąd całkowania elektronicznego sięga 5-10% i dlatego otrzymując liczby ułamkowe, jak np. 2 : 3.04, zaokrąglamy je i zapisujemy jako 2 : 3.

W przypadku multipletów lub sygnałów zachodzących na siebie obliczamy powierzchnię łączną wszystkich zgrupowanych razem pasm. Należy pamiętać, że prawdziwa liczba protonów może stanowić wielokrotność otrzymanego stosunku intensywności.

W przypadku widm węglowego rezonansu magnetycznego intensywność sygnałów nie jest tak specyficzna. Sygnał pochodzący od kilku równocennych atomów węgla, a więc o tym samym przesunięciu chemicznym, będzie intensywniejszy, niż sygnał atomu pojedynczego. Atomy węgla czwartego rzędu (nie ma przy nich protonów) dają bardzo niskie sygnały, natomiast grup metylowych – dość wysokie.



Sprężenie spinowo-spinowe. Stałe sprężenia

Przesłanianie jąder magnetycznych przez elektrony nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na kształt widma NMR. Drugim bardzo istotnym czynnikiem są oddziaływania między sąsiadującymi jądrami, tzw. sprężenia spinowo-spinowe, czego skutkiem jest rozszczepienie sygnału na tzw. multiplet.

Sposób rozszczepienia sygnału zależy od tego, z jaką liczbą protonów (o innym otoczeniu elektronowym) sprzęga się proton dający ten sygnał. Gdy z danym protonem sprzężonych jest n równocennych wobec siebie protonów, wówczas sygnał jest rozszczepiany na $n+1$ linii multipletowych. Sygnał taki określany jest multipletem pierwszego rzędu, a ten typ sprzężenia, gdy odległość między sprzęgającymi się protonami odpowiada trzem wiązaniami, określa się sprzężeniem skalarnym.

Oddziaływanie spin-spin charakteryzowane jest tzw. stałą sprzężenia J , której wartość nie zależy od częstotliwości użytego aparatu, lecz od układu spinowego, czyli wzajemnego położenia sprzęgających się jąder atomowych w cząsteczce. Dla każdego układu spinowego wartość stałej sprzężenia, wyrażona w Hz, jest inna, charakterystyczna i dlatego często dostarcza cennych informacji o strukturze związku. Należy pamiętać, że sprzężenie spinowo-spinowe jest obustronne

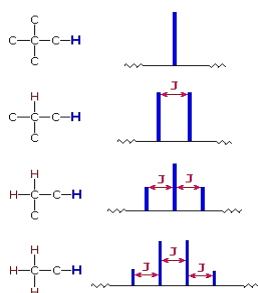
Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”

współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

– dwie grupy protonów sprzęgających się wzajemnie będą dawały w widmie multiplety o różnych przesunięciach chemicznych i różnym kształcie, ale o takiej samej wartości stałej sprzężenia.

Przykładem prostego układu spinowego jest grupa etylowa w octanie etylu. Na widmie protonowym, przedstawionym wcześniej, obserwujemy kwartet przy $\delta = 4.15$ ppm oraz triplet przy $\delta = 1.25$ ppm. Pierwszy sygnał, kwartet, pochodzi od grupy CH_2 , której protony sprzęgają się z sąsiadującymi trzema protonami grupy metylowej. Liczba linii w kwartecie wynosi 4 i wynika z równania $n+1$, tzn. $3+1 = 4$. Analogicznie, protonom grupy CH_3 przypisany jest tryplet, gdyż protony tej grupy sprzęgają się z dwoma protonami grupy CH_2 ($n+1 = 2+1 = 3$). Warto zauważyć, że odległości pomiędzy liniami w obu multipletach, a więc stałe sprzężenia, są jednakowe. W przypadku grupy metylowej, bezpośrednio związanej z karbonylowym atomem węgla, protony tej grupy nie mają w sąsiedztwie żadnych innych protonów, a więc nie ma sprzężenia i sygnał jest w postaci pojedynczej linii, tj. singletu. Przy tej okazji warto też zwrócić uwagę na położenie poszczególnych multipletów w widmie. Kwartet pochodzący od grupy CH_2 , w której atom węgla jest bezpośrednio związany z atomem tlenu, a więc pierwiastkiem o silnych właściwościach odsłaniających, leży przy większych wartościach δ .

W widmach protonowych, gdy różnice między przesunięciami chemicznymi sprzęgających się sygnałów są duże w porównaniu ze stałymi sprzężeń ($\Delta\nu/J > 8$, ν – częstotliwość, przy której powstaje sygnał), wielkość stałej sprzężenia daje się łatwo odczytać z odległości między liniami w multiplocie. Dodatkowo, ilość linii multipletu umożliwia stwierdzenie z iloma jądrami równocennymi sprzęga się dane jądro magnetyczne. Poniższy schemat obrazuje powstawanie prostych multipletów pierwszego rzędu, a tzw. trójkąt Pascala przedstawia stosunek wysokości linii w tych multipletach.

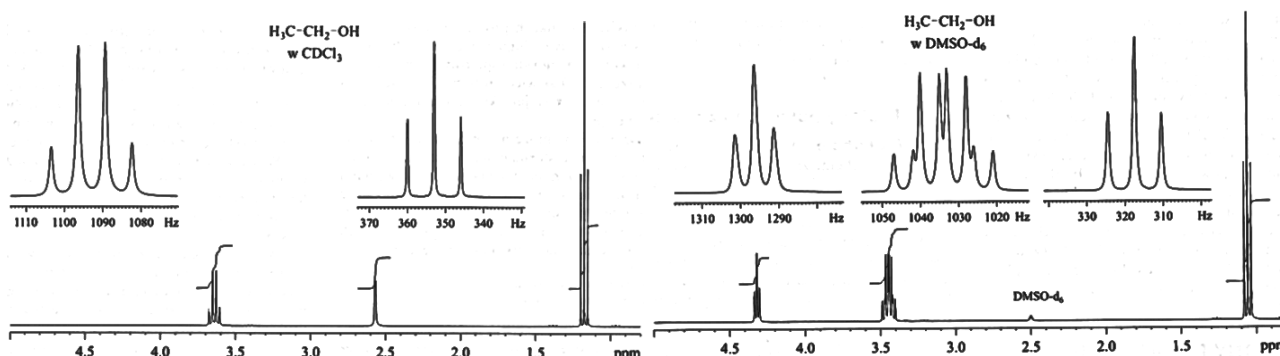


singlet ($n+1 = 0+1 = 1$)
dublet ($n+1 = 1+1 = 2$)
tryplet ($n+1 = 2+1 = 3$)
kwartet ($n+1 = 3+1 = 4$)

n Multipletowość Intensywność względna

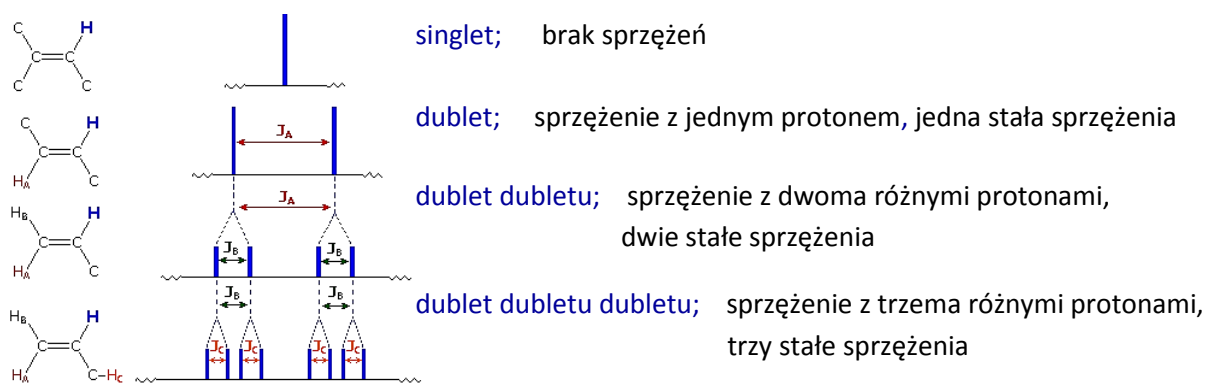
0 singlet (s)	
1 dublet (d)	
2 tryplet (t)	
3 kwartet (q)	
4 kwintet	
5 sektet	
6 septet	
7 oktet	
8 nonet	

Jeżeli odległość między sygnałami jest porównywalna ze stałą sprzężenia, problemem może okazać się nie tylko wyznaczenie jej wartości, ale również i samych przesunięć chemicznych (tzw. widma silnie sprzężone). Do przypisywania sygnałów w takich widmach stosuje się wiele złożonych technik NMR, czasem w połączeniu z obliczeniami chemii kwantowej. Ponadto, jeżeli proton sprzęga się z dwiema, trzema lub więcej różnymi grupami protonów, otrzymujemy multiplety złożone, dla których można wyznaczyć dwie, trzy lub więcej stałych sprzężenia. Jako przykład, niechaj posłużą dwa widma etanolu wykonane w chloroformie oraz dimetylosulfotlenku.



Na widmie z lewej strony rysunku, dla grupy etylowej obserwujemy typowy układ spinowy: multiplety w postaci kwartetu od CH_2 oraz tryplet od CH_3 . Proton grupy wodorotlenowej widoczny jest jako singlet. Zastosowanie polarnego rozpuszczalnika, takiego jak DMSO, całkowicie zmieniło wygląd widma (prawa strona rysunku). Poza sygnałem grupy CH_3 w postaci trypletu przy $\delta = 0.2$ ppm, dwa pozostałe sygnały zmieniły nie tylko położenie, ale i multipletowość. Proton grupy OH widoczny jest przy $\delta = 4.35$ ppm jako tryplet - jest to efekt sprzężenia z sąsiednią grupą CH_2 . Oba tryplety obecne na widmie różnią się stałymi sprzężenia (patrz rozsuniecie poszczególnych linii w trypletach na powiększeniu). Natomiast dla protonów grupy CH_2 obserwujemy multiplet bardziej złożony (patrz powiększenie). Z jednej strony sygnał od tych protonów powinien być kwartetem – sprzężenie z CH_3 , z drugiej strony sprzężenie z OH powinno powodować powstawanie dubletu. W efekcie tych dwóch sprzężeń widzimy, że każda linia kwartetu została rozdzielona na dublet, jest to więc dublet kwartetu, a nie kwintet, jak by się pochopnie mogło wydawać. Dokładnie analizując częstotliwości, przy których wystąpiły poszczególne linie w multipiecie, można wyznaczyć dwie różne stałe sprzężenia.

Poniższy schemat obrazuje powstawanie multipletów złożonych w wyniku sprzężenia z różnymi protonami nierównocennymi:



Opisując stałą sprzężenia podaje się zwykle ilość wiązań oddzielających sprzęgające się protony; dla układu geminalnego $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ jest to ^2J , dla układu wicynalnego $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ^3J , a dla układu $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ^4J . Możliwe są także sprzężenia dalekiego zasięgu (przez przestrzeń), które określane są sprzężeniami dipolowymi.

W widmie węglowym nie obserwuje się sprzężeń pomiędzy atomami węgla, ze względu na niską zawartość izotopu węgla ^{13}C , natomiast efekt sprzężeń z protonami, bardzo utrudniający odczyt widma, został zniwelowany do poziomu szumów poprzez tzw. odsprężanie spinów.

W pewnych przypadkach można zarejestrować sprzężenia z atomami innych pierwiastków, w takim przypadku podając stałą sprzężenia z jej prawej strony w indeksie dolnym wpisuje się symbole tych pierwiastków. I tak na przykład, zapis $^3\text{J}_{\text{CF}}$ oznacza stałą sprzężenia przez trzy wiązania między jądrem izotopu węgla ^{13}C a fluorem.

Opis widma

Profesjonalny opis widm NMR powinien zawierać wszystkie niezbędne informacje, które w pełni będą charakteryzowały związek pod względem spektroskopowym. Przede wszystkim należy zawsze zaznaczyć, w jakim rozpuszczalniku została przygotowana próbka związku oraz jaka była częstotliwość robocza aparatu. W przypadku widm ^1H NMR należy podać wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sygnałów, ich intensywność, multipletowość oraz wartości stałych sprzężenia, a także przyporządkowanie sygnałów do odpowiednich grup w związku chemicznym. Natomiast w przypadku widma węglowego podaje się wartości przesunięć chemicznych,

przyporządkowanie sygnałów do odpowiednich atomów węgla w związku oraz stałe sprzężenia, jeśli jest taka potrzeba.

Interpretacja widma

W większości przypadków, analiza widm NMR dotyczy związków o spodziewanej strukturze, szczególnie, gdy badamy produkty reakcji w porównaniu ze znanymi substratami. Jeśli chodzi o związki nowe i o dość skomplikowanej budowie, takie proste metody spektroskopowe mogą okazać się niewystarczające. Zawsze, jednak, należy pamiętać o podstawowych elementach widma, które wnoszą bardzo wiele informacji o strukturze badanej substancji:

Element widma	Informacja	
	^1H NMR	^{13}C NMR
liczba sygnałów	• liczba protonów nierównocennych	• liczba at. węgla nierównocennych
przesunięcie chemiczne	• otoczenie elektronowe protonów równocennych	• otoczenie elektronowe równocennych atomów węgla
intensywność sygnału	• liczba protonów równocennych	• niespecyficzna
multipletowość sygnału	• sprzężenie spinowo-spinowe protonów nierównocennych; • liczba linii w multipiecie I rzędu ($n+1$) oznacza n sąsiadów tego samego rodzaju	• brak sprzężeń spinowo-spinowych C-C

Pytania sprawdzające

- Co to jest przesunięcie chemiczne?
 - Od czego zależy wartość przesunięcia chemicznego?
 - Na czym polega sprzężenie spinowo-spinowe?
 - Jakich informacji dostarcza wygląd multipletu i stała sprzężenia w widmie ^1H NMR?
 - Przy jakich wartościach przesunięcia chemicznego pojawiają się sygnały protonów grupy aldehydowej, a przy jakich grupy hydroksylowej w alkoholach?
 - Zakładając, że protony związane z heteroatomami (O, N, S) nie sprzęgają się z protonami innych grup, podaj ilość, multipletowość i stosunek pól sygnałów w widmach ^1H NMR następujących związków. Spróbuj te sygnały umiejscowić na skali przesunień chemicznych (ppm).
- | | | |
|--------------------|----------------------|-----------------------|
| a. Metanol, | d. Etyloamina, | g. Octan izopropylu |
| b. Aceton, | e. Propanian metylu, | h. Mrówczan t-butyłu. |
| c. 2-Chloropropan, | f. Butanal, | i. N-etyloacetamid |

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Analiza jakościowa związków organicznych (cz.1)

Analiza pierwiastkowa

1. Wykrywanie węgla i wodoru (pokaz)

Suchą substancję mieszać w próbówce z taką samą ilością (objętościowo) wyprażonego, sproszkowanego tlenku miedzi(II). Probówkę zamknąć korkiem zaopatrzonym w zgiętą rurkę szklaną, a następnie ogrzewać ją nad palnikiem. W trakcie ogrzewania wylot rurki trzymać nad roztworem wodorotlenku baru umieszczonego w drugiej próbówce. Zaobserwować zachodzące zmiany.

2. Wykrywanie azotu luźno związanego (pokaz)

50 mg analizowanej substancji umieścić w suchej próbówce, dodać ok. 1-2 cm³ 2 M roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego (tak by nie pobrudzić wylotu probówki). Ostrożnie ogrzać mieszaninę do wrzenia trzymając u wylotu probówki wilgotny uniwersalny papierek wskaźnikowy. Zaobserwować zmianę barwy papierka uniwersalnego.

3. Stapianie substancji organicznej z sodem

UWAGA! Wszystkie czynności wykonywać pod wyciągiem i w okularach ochronnych!!!

Sodu nie wolno dotykać palcami!

Sód gwałtownie reaguje z wodą z wydzielaniem wodoru zapalającego się w powietrzu!

W temperaturze pokojowej sód jest miękki i można go kroić nożem. W powietrzu pokrywa się warstwą tlenku i wodorotlenku, dlatego należy przechowywać go pod warstwą nafty. Przed użyciem powierzchnię sodu osusza się bibułą, zbyt grubą warstwę nalotu osuwa się przez okrojenie. Wszystkie ścinki sodu należy zneutralizować etanolem lub umieścić w służącym do tego pojemniku z naftą. Bibułę, na której był krojony sód, przed wyrzuceniem do kosza na śmieci należy oczyścić z najdrobniejszych pozostałości.

W małej, suchej próbówce z trudnotopliwego szkła umieścić kawałek metalicznego sodu wielkości ziarna pieprzu i dodać ok. 50 mg lub 2 krople badanej substancji. Probówkę, trzymaną w szczypcach metalowych, ogrzewać ostrożnie małym płomieniem palnika, aż do momentu stopienia się jej zawartości i całkowitego przereagowania sodu. Wtedy należy ogrzewać probówkę silniej, aż jej zatopiony koniec rozżarzy się do czerwoności. Gorącą jeszcze probówkę wrzucić do małej zlewki zawierającej ok. 10 cm³ wody destylowanej.

Probówka powinna przy tym rozbić się. Jeżeli probówka nie pęknie, rozbić ją za pomocą bagietki szklanej. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ogrzać do wrzenia i zdekantować roztwór z nad wszelkich osadów.

Uzyskany roztwór wodny służy do wykonywania prób na obecność azotu, siarki i fluorowców w analizowanych związkach organicznych.

UWAGA! Przesącz powinien być przeźroczysty, bezbarwny i alkaliczny. Jeżeli przesącz jest żółty lub brunatny a próby Lassaigne'a negatywne, stapianie z sodem należy powtórzyć, gdyż rozkład badanej substancji prawdopodobnie nie był całkowity.

4. Wykrywanie azotu organicznie związanego

Do 1 cm³ przesączu uzyskanego podczas mineralizacji dodać nasycony roztwór siarczanu(VI) żelaza(II) do wytrącenia brunatnego osadu i ogrzać do wrzenia. Następnie bez chłodzenia dodać rozcieńczonego kwasu siarkowego w ilości potrzebnej do rozpuszczenia wodorotlenków żelaza i do uzyskania kwaśnego odczynu. Pojawienie się niebieskiego zabarwienia lub wytrącenie się niebieskiego osadu błękitu pruskiego świadczy o obecności azotu.

O braku azotu w danej próbce świadczy jasnożółte zabarwienie roztworu wywołane solami żelaza.

5. Wykrywanie siarki

a. Reakcja z nitroprusydkiem

W suchej próbówce umieścić jeden kryształek nitroprusydku sodu, a następnie dodać 1 cm³ roztworu uzyskanego w wyniku mineralizacji. Wymieszać i zaobserwować pojawienie się purpurowego zabarwienia stopniowo zanikającego.

b. Reakcja z jonami ołowiu(II)

Do 2 cm³ roztworu uzyskanego w wyniku mineralizacji próbki dodać 2-3 cm³ rozcieńczonego kwasu octowego i kilka kropel roztworu octanu ołowiu(II). Zaobserwować zachodzące zmiany.

6. Wykrywanie fluorowców

a. Próba Beilsteina

Na druciku miedzianym, wyprażonym uprzednio aż do zaniku zabarwienia płomienia, umieścić odrobinę substancji i wprowadzić ją do zewnętrznego stożka płomienia palnika. Zielone zabarwienie płomienia może dowodzić obecności fluorowca.

b. Reakcja z azotanem srebra

UWAGA! Otrzymany w reakcji osad zachować do wykonania następnej próby.

a. substancje nie zawierające azotu i siarki

2 cm³ przesączu uzyskanego w procesie mineralizacji badanej substancji zakwasić rozcieńczonym kwasem azotowym i dodać kilka kropel roztworu azotanu srebra. Zaobserwować wydzielanie się osadu, określić wygląd i barwę.

b. substancje zawierające azot lub siarkę

2 cm³ przesączu uzyskanego w procesie mineralizacji badanej substancji zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym i ogrzewać przez kilka minut aż do całkowitego usunięcia siarkowodoru i cyjanowodoru. Następnie dodać kilka kropel roztworu azotanu srebrowego. Określić wygląd i barwę osadu.

7. Ustalanie rodzaju fluorowca

a. Próba rozpuszczalności halogenków srebrowych w wodnym roztworze amoniaku

Płyn z nad osadu halogenku srebrowego, uzyskanego w poprzedniej próbie, zdekantować. Osad podzielić na dwie części zbadać jego rozpuszczalność w wodnym roztworze amoniaku: 10% oraz stężonym.

b. Próba z wodą bromową

1-2 cm³ przesączu uzyskanego w procesie mineralizacji zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym (10%), ochłodzić i dodać 1 cm³ chloroformu lub tetrachlorku węgla. Następnie dodać kroplę wody bromowej i energicznie wstrząsnąć. Zaobserwować pojawienie się barwy w warstwie organicznej.

Analiza węglowodorów

8. Rozpuszczalność w wodzie

W probówkach umieścić 0,5 cm³ odpowiednio alkanu, alkeny, węglowodoru aromatycznego. Dodać ok. 1 cm³ wody dest. Zawartość probówek wymieszać, a następnie probówki odstawić do statywu na kilka minut. Wyciągnąć wnioski z obserwacji.

9. Reakcja ze stężonym H₂SO₄

W probówkach umieścić 0,5 cm³ odpowiednio alkanu, alkeny, węglowodoru aromatycznego. Dodać 3-4 krople stężonego kwasu siarkowego(VI). W trakcie dodawania obserwować zmiany.

10. Reakcja Lehmana z KMnO₄ – rozróżnienie węglowodorów

W czterech czystych probówkach umieścić 1 cm³ odpowiednio alkanu, alkeny, węglowodoru aromatycznego, toluenu, następnie do każdej dodawać kroplami 0.1% acetonowy roztwór KMnO₄. Po dodaniu każdej porcji roztworu nadmanganianu potasu, roztwór w probówce dokładnie wymieszać i odczekać do zniknięcia różowego zabarwienia pochodzącego od KMnO₄. Roztwory, w których odbarwienie nie nastąpiło, delikatnie podgrzać w łaźni, zaobserwować zachodzące zmiany. Wyciągnąć wnioski.

11. Reakcja z bromem (reakcja addycji/substytucji) – rozróżnienie rodzaju węglowodoru (nasycone, nienasycone, aromatyczne)

UWAGA! Próbę wykonać pod sprawnie działającym wyciągiem!

W czterech czystych probówkach umieścić 0.5 cm³ odpowiednio alkanu, alkeny, węglowodoru aromatycznego i toluenu, następnie do każdej dodać 3-4 krople 1% roztworu bromu w kwasie octowym. Zawartość probówek wymieszać. Zaobserwować zachodzące zmiany. Natychmiastowe odbarwienie bromu potwierdza obecność węglowodoru nienasyconego. Probówki, w których nie nastąpiło odbarwienie bromu, ogrzać w łaźni trzymając u wylotu probówki papierek uniwersalny zwilżony wodą destylowaną. Jeżeli w probówkach nie nastąpiło odbarwienie bromu, dodać wiórków żelaza i ponownie ogrzać. Zaobserwować zachodzące zmiany i wyciągnąć wnioski.