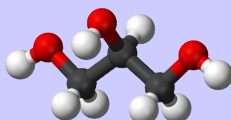
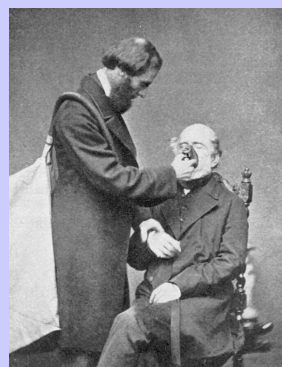
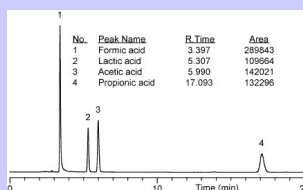


Repetitorium chemie VI.

(2020)

Doplnění praktické organiky, s občasnou vsuvkou
z fyzikální či analytické chemie nebo toxikologie



Organická rozpouštědla

Anorganické látky se zpravidla velmi dobře rozpouštějí ve vodě (dissociace na ionty, solvatace iontů)

Organická rozpouštědla rozpouštějí velmi dobře organické látky (nedissociované či nepolární látky)

Pro praxi je důležité pravidlo: *simila similibus solventur* (podobné rozpouští podobné)

Pozor: řada anorganických sloučenin je nezanedbatelně (často velmi dobře) rozpustná i v organických rozpouštědlech! A naopak!

Organická rozpouštědla

Pro praxi je důležité pravidlo: *simila similibus solventur*
(podobné rozpouští podobné)

<i>n</i> -hexan:	alifatické uhlovodíky
toluen:	aromatické sloučeniny
metanol:	hydroxylované látky

Pozor: řada anorganických sloučenin je nezanedbatelně (často velmi dobře) rozpustná i v organických rozpouštědlech! A naopak!

Důležité vlastnosti organických rozpouštědel:

Bod varu
Tenze par (= těkavost)
Bod tání
Čistota (a cena)
Absorbance v UV oblasti spektra
Mísitelnost s vodou
Polarita
Toxicita
Hořlavost či výbušnost

Bod varu (b.v., b.p.)

Bod varu je definován jako teplota, při které je v rovnováze kapalná a plynná fáze.

Diethylether	35 °C
Metylalkohol	64,6 °C
Etylalkohol	78,1 °C
Voda	100 °C
Kyselina octová	118 °C
Dimethylsulfoxid	189 °C
NaCl	1460 °C (tavení)

Těkavost

Raoultův zákon:

Parciální tlak složky A kapalně směsi nad touto směsí (p_A) je roven molárnímu zlomku x_A složky A v kapalině vynásobenému tlakem páry čisté látky A (p_A^0) při teplotě měření:

$$p_A = x_A \cdot p_A^0$$

Molární zlomek $x_A = n_A / \Sigma n$; platí, že $\Sigma x_x = 1$

n_A = počet molů látky A

n = počet molů všech látek ve směsi

Těkavost

Relativní těkavost α

Poměr tlaků par dvou čistých látek (složek roztoku) při určité teplotě.

$$\alpha = p_A^0 / p_B^0 \quad \alpha > 1 \quad (\text{těkavější složka je v čitateli})$$

Z nezakryté směsi dvou rozpouštědel (např. voda-MeOH) vytěká dříve těkavější složka (MeOH).

Využití např. při krystalizaci látky ze směsných rozpouštědel

Bod tání (b.t., m.p.)

Bod tání je definován jako teplota, při které je v rovnováze pevná a kapalná fáze.

Bod tání je důležitou charakteristikou každé látky.
U organických látek obvykle leží mezi 0-300°C.

Udává se obvykle jako rozmezí, např. $145 \pm 0.5^\circ\text{C}$
„Ostrost“ bodu tání je mírou čistoty látky.

Bod tání (b.t., m.p.)

Bod tání se nejčastěji zjišťuje pod mikroskopem v tzv. bodotávku (vyhříváném mikroskopu s teploměrem). Rychlost zahřívání v očekávané oblasti b.t. má být max. 1 °C / min.

Prakticky se odečítají dvě krajní teploty a počítá se průměrná hodnota z několika opakování:

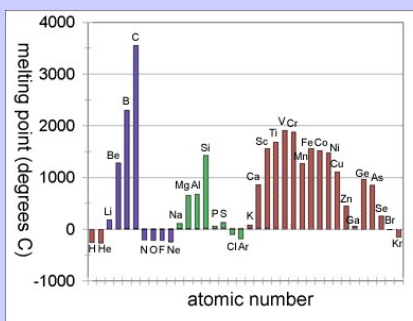
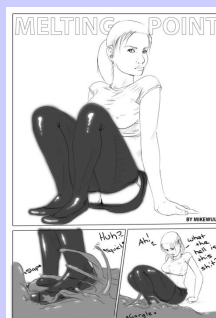
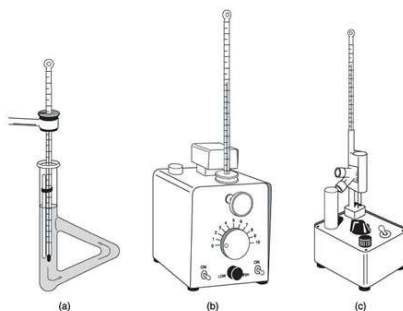
(1/ všechno pevné ... „*mrví se to*“... 2/ všechno teče)

Podmínka přesného určení: dokonale vysušená látka!

U sublimující látky se u b.t. doplňuje „*subl.*“

U rozkládající se látky se doplňuje „*rozkl.*“ („*decompose*“)

Figure 3 Different types of melting point apparatus: (a) Thiele tube; (b) Thomas-Hoover; (c) Mel-Temp

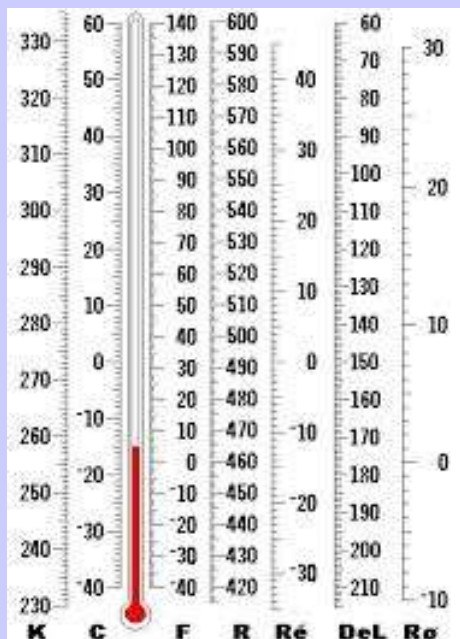


Příklady bodu tání:

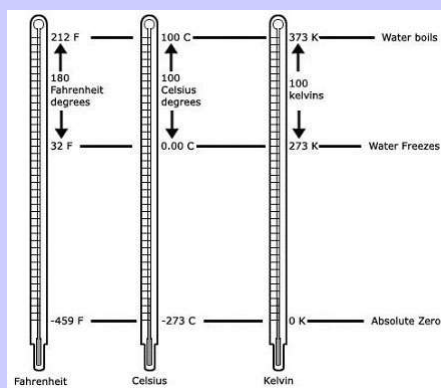
Kyselina octová	16,6 °C
Naftalen	80,3 °C
Acetanilid	114,2 °C
Kyselina benzoová	122,4 °C
Kyselina jantarová	182,8 °C
Anthracen	216,2 °C
Fenolftalein	265 °C
Anthrachinon	286 °C

(teploměry u bodotávků končí obvykle na 300 – 350 °C)

11/36



	from Rankine	to Rankine
Celsius	$[^{\circ}\text{C}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{5}{9}$	$[^{\circ}\text{R}] = ([^{\circ}\text{C}] + 273.15) \times \frac{9}{5}$
Fahrenheit	$[^{\circ}\text{F}] = ([^{\circ}\text{R}] - 459.67)$	$[^{\circ}\text{R}] = [^{\circ}\text{F}] + 459.67$
Kelvin	$[\text{K}] = [^{\circ}\text{R}] \times \frac{5}{9}$	$[^{\circ}\text{R}] = [\text{K}] \times \frac{9}{5}$
Delisle	$[^{\circ}\text{De}] = (671.67 - [^{\circ}\text{R}]) \times \frac{5}{9}$	$[^{\circ}\text{R}] = 671.67 - [^{\circ}\text{De}] \times \frac{9}{5}$
Newton	$[^{\circ}\text{N}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{1}{60}$	$[^{\circ}\text{R}] = [^{\circ}\text{N}] \times 60 + 491.67$
Réaumur	$[^{\circ}\text{Re}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{4}{9}$	$[^{\circ}\text{R}] = [^{\circ}\text{Re}] \times \frac{9}{4} + 491.67$
Romer	$[^{\circ}\text{Ro}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{7}{24} + 7.5$	$[^{\circ}\text{R}] = ([^{\circ}\text{Ro}] - 7.5) \times \frac{24}{7} + 491.67$



Čistota, cena

Čistota rozpouštědla je obvykle přímo úměrná jeho ceně.
Čím čistější rozpouštědlo, tím více úsilí /peněz/ bylo vynaloženo.

Pro hrubé práce postačují méně čistá rozpouštědla (tj. pro extrakce z hlíny, listí, vytřepávání z kultivační tekutiny...)

Pro finální purifikace izolovaných látek a přípravu vzorku pro chemickou analýzu je nutno použít nejčistějších rozpouštědel!

Nejběžnější znečištění: ftaláty (změkčovače plastů/lino)
alifatické uhlovodíky (Ramsay tuk, špína z prstů)

Čistota, cena

Příklady cen rozpouštědel (v Kč za 1 litr/2020):

Metanol	čistý	75,00*
	p.a.	100,00*
	pro UV	225,00*
	pro LC-MS	839,00*
	pro ULTRA LC-MS	968,80*
	pro sekvenování	495,00 (indický)
	blotting grade	644,00*

Z drogerie Tornádo 20L za 1379,-, tj. 69,00/litr

* = prodejce je z Evropské unie, cena je bez DPH

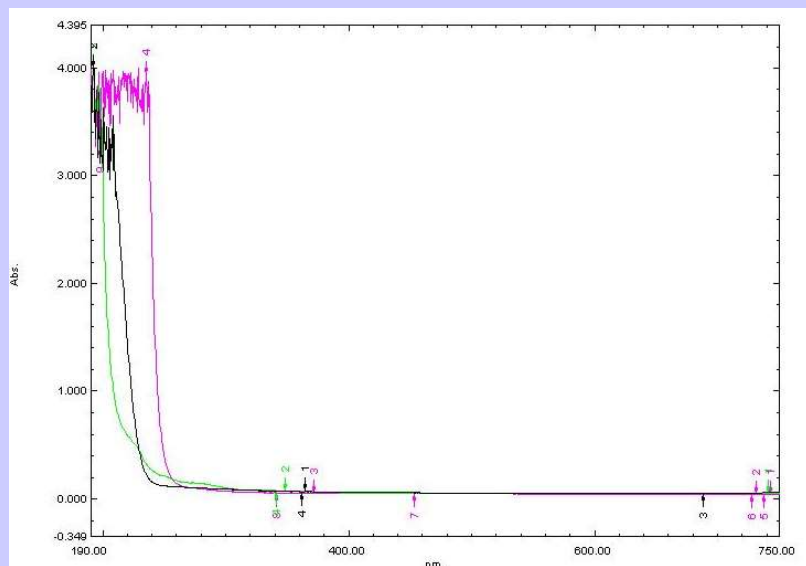
Absorbance v UV oblasti

Propustnost pro UV záření (resp. „hrana UV“) je důležitý parametr všude tam, kde budeme potřebovat měřit UV spektra nebo měřit absorbanci (A) při vlnové délce v UV oblasti.

Příklady měřitelného využití rozpouštědel v UV oblasti (200 – 400 nm)

(98% transmittance)

Diethylether	od 300 nm	Toluen	od 350 nm
Acetonitril	od 230 nm	Metanol	od 250 nm



UV/VIS spektrum vody, etylalkoholu a chloroformu

Mísitelnost

Mísitelnost s vodou nebo mísitelnost rozpouštědel navzájem:

Vždy je třeba mít na paměti, že rozpouštědla jsou obvykle navzájem rozpustná (i když někdy velmi omezeně).

Reálné obsahy vody v běžných komerčních rozpouštědlech:

Metanol	0,2 %	Aceton	1 %
Toluen	0,5 %	DMSO	0,5 %

Sušení rozpouštědel

Někdy je třeba připravit tzv. bezvodé rozpouštědlo.

K tomu účelu se zpravidla používá pro předsušení protřepání rozpouštědla s pevným *čerstvě vyžíhaným* chloridem vápenatým a k dosušení se použijí tzv. molekulová síta.

Vodu lze odstranit i chemickou reakcí (např. s Na, P_2O_5) nebo azeotropní destilací či frakčním vymrazením.

Jde ale vesměs o speciální postupy vhodné pro určitá rozpouštědla.



Polarita

Jsou-li kovalentní vazbou poutány dva různé atomy, není k nim elektronový pár poután stejnou silou, nýbrž se posouvá blíže k atomu, který jej více přitahuje.

Schopnost atomů přitahovat elektrony se nazývá elektronegativita.

V molekule látky dochází k distribuci náboje na „parciální negativní“ a „parciální pozitivní“. Prakticky: jedna část molekuly nese spíš negativní náboj, druhá část spíš pozitivní.

Polarita a relativní permitivita

Kvantitativně se polarita rozpouštědel vyjadřuje tzv. **relativní permitivitou (ϵ_r)**, neboli dielektrickou konstantou:

Hexan	1,9	Ethanol	24,5
Cyklohexan	2,0	Methanol	32,7
Chloroform	4,7	Acetonitril	36,0
Kyselina octová	6,1	Dimethylsulfoxid	46,7
Isopropanol	19,4	Kyselina mravenčí	57
Aceton	20,7	Voda	109,5

Toxicita rozpouštědel



(chemici, filosofové, nebo pijáci absintu?:)

Toxicita rozpouštědel

Je nemilá vlastnost většiny organických rozpouštědel. Není reálně příliš významná, ale přesto dodržujeme tyto základní pravidla pro práci s rozpouštědly:

1. Pracujeme s nimi *pokud možno* v zapnuté digestoři
2. Potřísněné ruce si *ihned* umyjeme vodou
3. Při neúmyslném požití *vezmeme protijed* resp. vyvoláme dávení
4. Zbytky organických rozpouštědel sbíráme do nádob a likvidujeme podle pokynů vedoucího laboratoře, nelijeme je do kanálu (ani když to nikdo nevidí!)

Hořlavost a výbušnost

Bod vzplanutí: teplota, na kterou musí být zahřátá látka na vzduchu, aby se její páry daly zapálit volným plamenem.

Bod vznícení: teplota, při níž se hořlavá směs par s vzduchem sama vznítí bez přiblížení plamene.

Interval výbušnosti: horní a dolní mez koncentrací dané látky v plynném stavu se vzduchem.

Skleněné lahve s organickými rozpouštědly skladujeme zásadně v plechové skříni a nikdy je nenecháváme přes noc na stole

Krátce klasická analýza organických látek

Cílem je určení chemické struktury neznámé organické látky.

Základní podmínkou je čistota získaného produktu.

Metodami klasické „organické analýzy“ zjišťujeme přítomnost atomů (C, H, N, S, O, X...), jejich stechiometrický poměr a zastoupení funkčních skupin. Určuje se strukturní vzorec.

Klasická analýza vyžaduje poměrně značné množství látky (cca 0,5 až 2 g), je destruktivní a relativně náročná.

Moderní metody instrumentální analýzy se spokojí s cca 1 mg látky.

Důkaz C, N, S, X

Lassaigneova zkouška (tavení se sodíkem):

Klasická a spolehlivá zkouška: špetka organické látky se taví v plameni s kouskem sodíku. Celá zkumavka (kapilára) se posléze uvrhne do kádinky s vodou, kde dojde k tvorbě anorganických látek, po kterých se pátrá:

Ve vodném roztoku se dokazuje:

Uhlík:	dusičnanem barnatým (uhličitan)
Síra:	červenofialové zabarvení nitroprussidem sodným (sulfid)
Dusík:	po povaření s FeCl_2 , okyselení a přidání FeCl_3 vzniká Berlínská modř (kyanid)
Halogen:	jako (halogenid) běžnými reakcemi

Důkaz C, N, S, X

Automatické analyzátoři CNSX

Vyžadují cca 2 g látky, výsledkem měření je stechiometrický poměr CNSX (O se dopočítává do 100%)

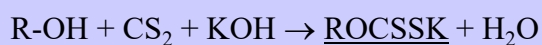
výsledkem měření je vzorec:



Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí hydroxylové skupiny (-OH)

Reakce xanthogenová:



$\underline{ROCSSK} + CuSO_4 =$ hnědožlutá sraženina
alkylxanthogenanů měďných

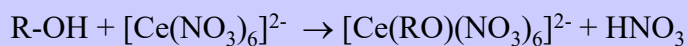
Negativní reakce = modrý $Cu(OH)_2$

Reagují primární, sekundární a některé terciární alkoholy.

Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí hydroxylové skupiny (-OH)

Reakce s hexanitritoceričitanem amonným



**Červeně zbarvené komplexy tvoří všechny alkoholy s počtem uhlíků pod 10.
Fenoly tvoří ve vodě zelenohnědou sraženinu.**

Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí fenolické skupiny (-OH)

Reakce s chloridem železitým

Alkoholy nahrazují vodu v hexaaquakomplexu Fe^{3+} iontů

Reakce se provádí v MeOH. Zbarvení je červené, fialové, modré.

Příklad:

Tanin: modročerné

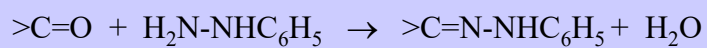
Katechiny: tmavozelené

Použití: Inkoust z vařené dubové kůry (duběnek)

Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí karbonylu ($>\text{C}=\text{O}$)

Tvorba hydrazonů



Vznikají žluté, oranžové nebo červené sraženiny, velmi vhodné k další charakterizaci látky.

Důkaz funkčních skupin

Rozlišení aldehydu a ketonu

Reakce s Tollensovým činidlem

Aldehydy reagují s amoniakálním roztokem Ag soli za vzniku lesklého zrcátka nebo sraženiny kovového stříbra.

Ketony nereagují. Reakce je vhodná i na rozlišení aldohexos a ketoheksos.

Důkaz funkčních skupin

Reakce karboxylové skupiny (-COOH)

Tvorba solí

Ag, Ba popř. Pb soli reagují s vodným nebo alkoholickým roztokem za vyloučení příslušných nerozpustných solí.

Tvorba hydrazonů

Karboxylové kyseliny reagují i s hydraziny za vzniku hydrazonů.

Důkaz funkčních skupin

Reakce aminoskupiny (-NH_2)

Reakce s ninhydrinem

Primární alifatické aminy poskytují (podobně jako aminokyseliny) barevnou reakci s ninhydrinem.

Použití: varianta zjišťování otisků prstů na papíře

Důkaz funkčních skupin

Důkaz přítomnosti dvojné a trojné vazby

Adice bromu

Ke zkoumanému roztoku ve vodě nebo CHCl_3 se přidá několik kapek bromové vody. Odbarvení je důkazem nenasycenosti látky.

Avšak důkaz funkčních skupin

a určení chemické struktury se dnes děje
téměř výhradně pomocí instrumentálních metod:

Určení struktury nové látky:

- UV/VIS spektrofotometrie
- IR spektrofotometrie (infračervená spektrofotometrie)
- NMR spektrometrie (nukleární magnetická rezonance)
- MS (hmotnostní) spektrometrie

Porovnání se standardem (známá látka):

- Bod tání, varu, popř. optická otáčivost
- Chromatografické či spektrální vlastnosti

Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, necht' mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)