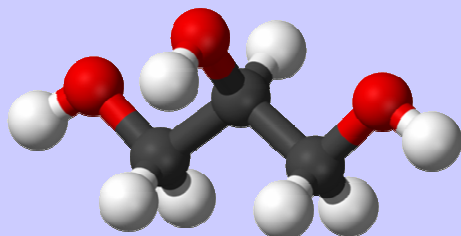
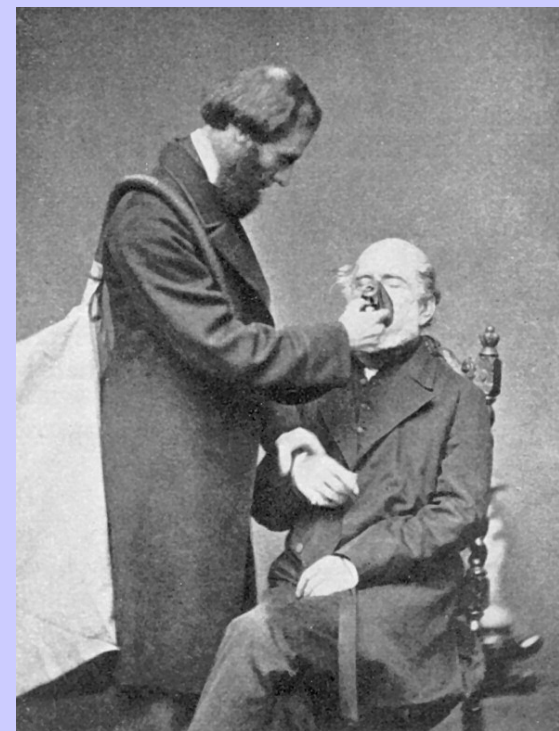
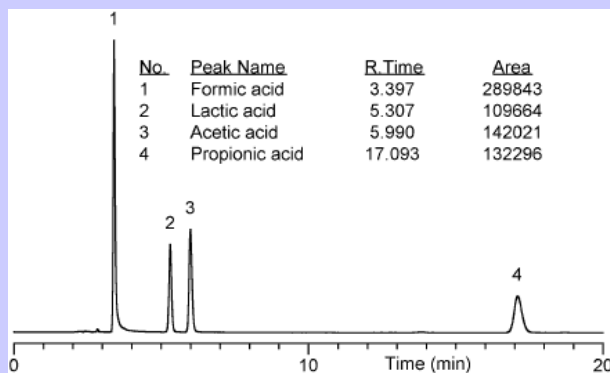


# Repetitorium chemie VI.

(2015)

Doplnění praktické organiky, s občasou 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 $\alpha$

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.  $145 \pm 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$   
„Ostrost“ bodu tání je mírou čistoty látky.

## Bod tání (b.t., m.p.)

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

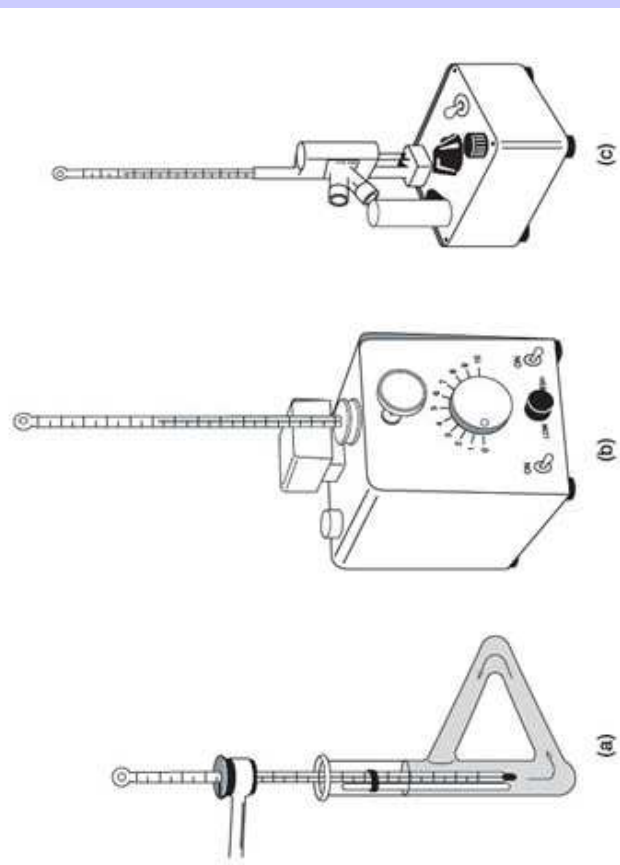
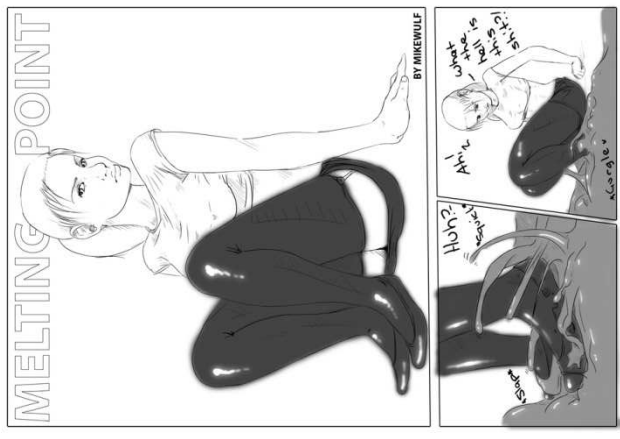
Prakticky se odečítají dvě krajní teploty a počítá se průměrná hodnota z několika opakování:

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

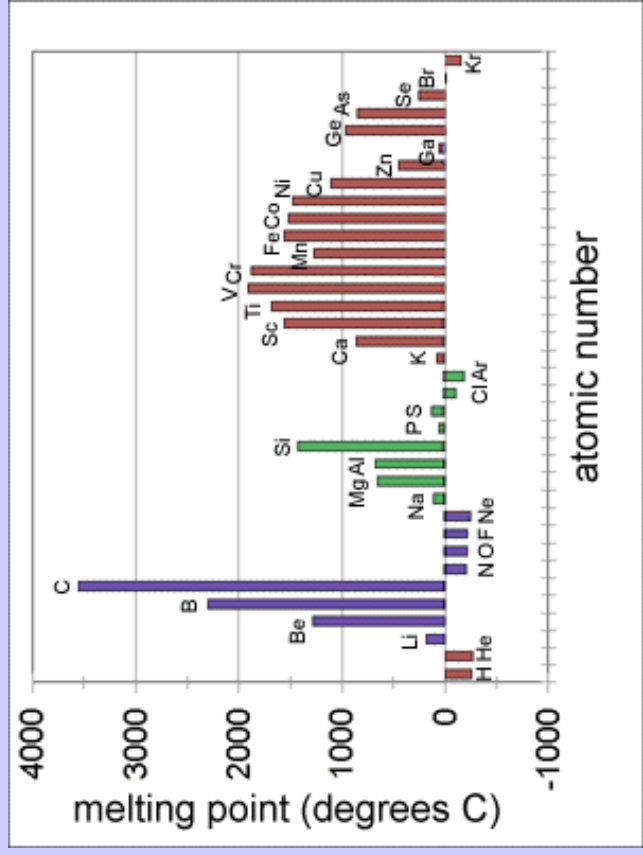
Podmínka přesného určení: dokonale vysušená látka!

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

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



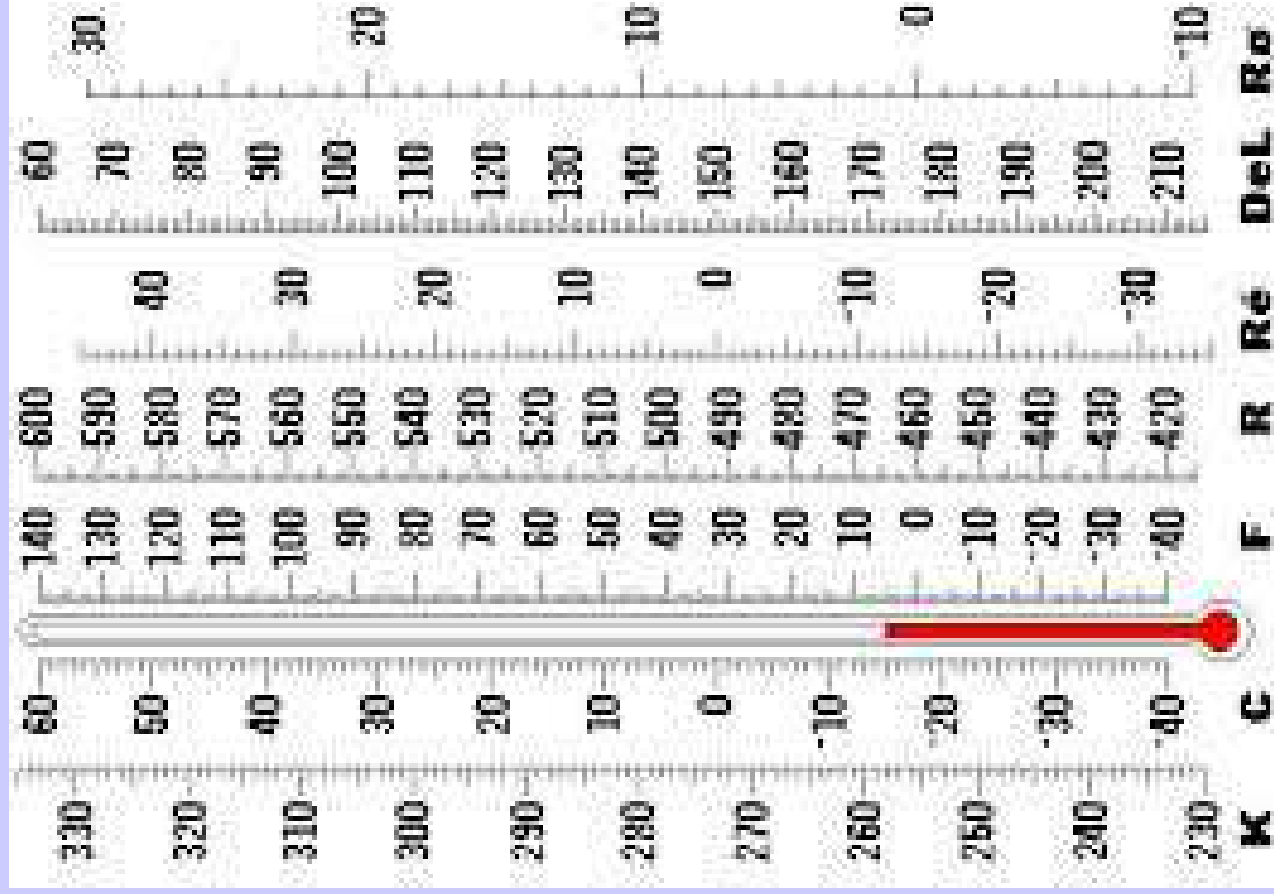
**Figure 3** Different types of melting point apparatus: (a) Thiele tube; (b) Thomas-Hoover; (c) Mel-Temp



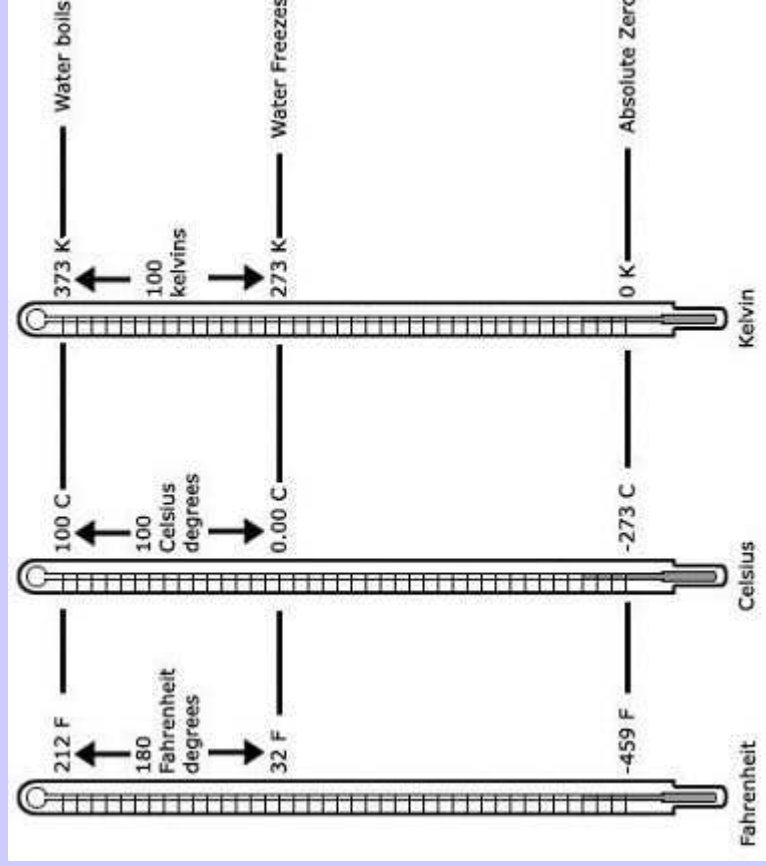
## Příklady bodu tání:

|                    |          |
|--------------------|----------|
| 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 bodotávek končí obvykle na 300 – 350 °C)*



|            | 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    | $[^{\circ}\text{De}] = (671.67 - [^{\circ}\text{R}]) \times \frac{5}{6}$        | $[^{\circ}\text{R}] = 671.67 - [^{\circ}\text{De}] \times \frac{6}{5}$          |
| Newton     | $[^{\circ}\text{N}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{11}{60}$       | $[^{\circ}\text{R}] = [^{\circ}\text{N}] \times \frac{60}{11} + 491.67$         |
| Réaumur    | $[^{\circ}\text{Ré}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{4}{9}$        | $[^{\circ}\text{R}] = [^{\circ}\text{Ré}] \times \frac{9}{4} + 491.67$          |
| Rømer      | $[^{\circ}\text{Rø}] = ([^{\circ}\text{R}] - 491.67) \times \frac{7}{24} + 7.5$ | $[^{\circ}\text{R}] = ([^{\circ}\text{Rø}] - 7.5) \times \frac{24}{7} + 491.67$ |



# 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/2014):

|         |                 |          |
|---------|-----------------|----------|
| Toluen  | čistý           | 85,00    |
|         | p.a.            | 107,00   |
|         | pro HPLC        | 1 640,00 |
| Metanol | p.a.            | 688,50   |
|         | pro HPLC        | 783,00   |
|         | pro LC-MS       | 1040,00  |
|         | pro sekvenování | 1215,00  |

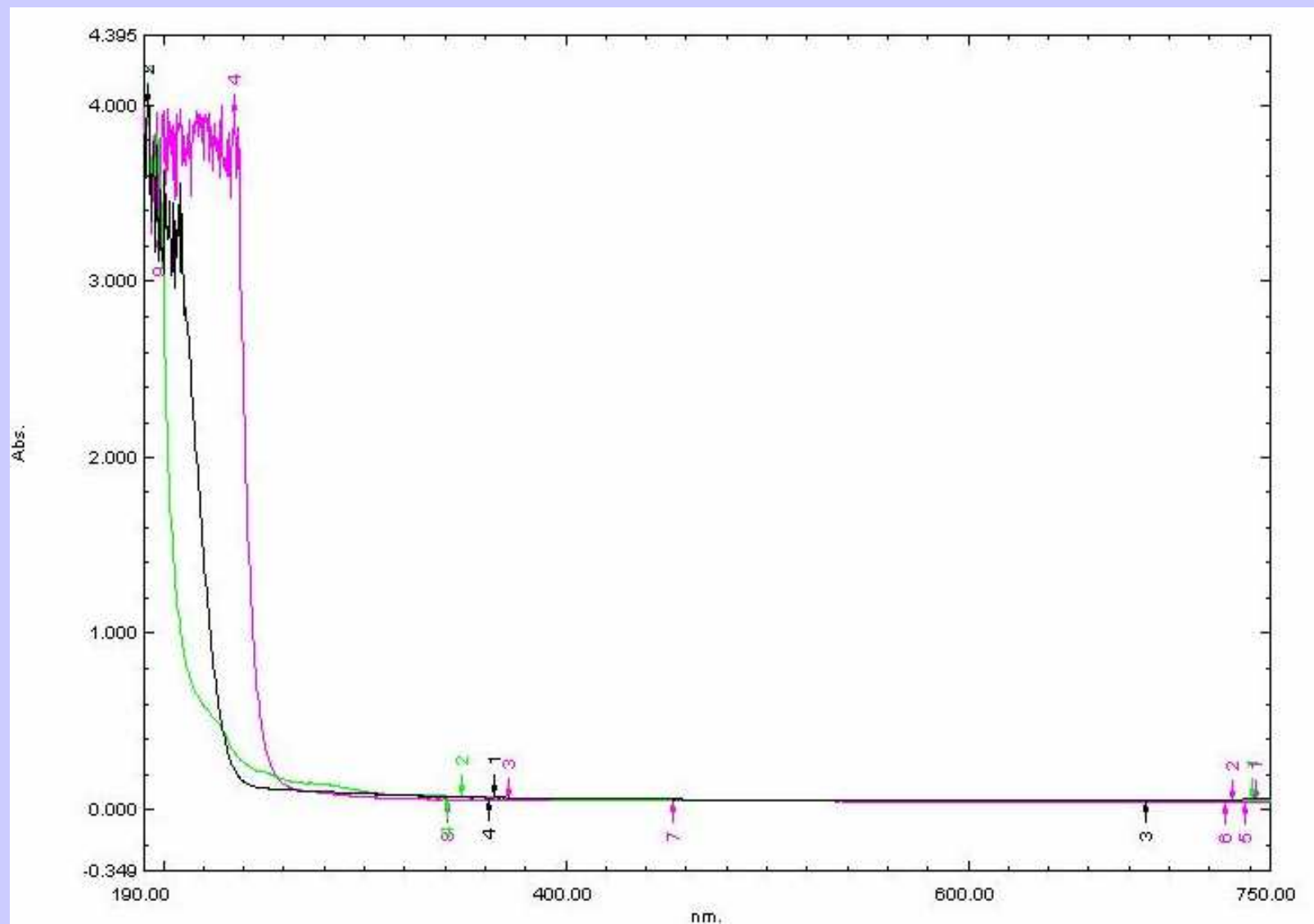
# Absorbance v UV oblasti

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 ( $\epsilon_r$ )**, 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 absinthu?:)

# 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<br>sodným (sulfid)                                            |
| Dusík:   | po povaření s $\text{FeCl}_2$ , okyselení a přidání $\text{FeCl}_3$<br>vzniká Berlínská modř (kyanid) |
| Halogen: | jako (halogenid) běžnými reakcemi                                                                     |

# Důkaz C, N, S, X

## Automatické analyzátory CNSX

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

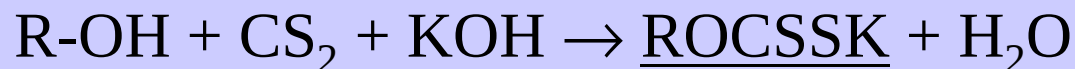
výsledkem měření je vzorec:



# Důkaz funkčních skupin

Příklady reakcí hydroxylové skupiny (-OH)

Reakce xanthogenová:



ROCSSK +  $\text{CuSO}_4$  = hnědožlutá sraženina  
alkylxanthogenanů měďných

Negativní reakce = modrý  $\text{Cu(OH)}_2$

**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  $\text{Fe}^{3+}$  iontů

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

Příklad:

Tanin: modročerné

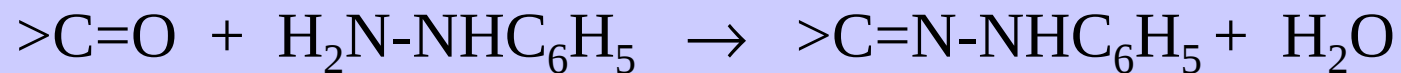
Katechiny: tmavozelené

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 ketohexos.**

# 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

Karobxylové kyseliny reagují i s hydraziny za vzniku hydrazonů.

# Důkaz funkčních skupin

Reakce aminoskupiny ( $-\text{NH}_2$ )

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  $\text{CHCl}_3$  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](mailto:gabriel@biomed.cas.cz))