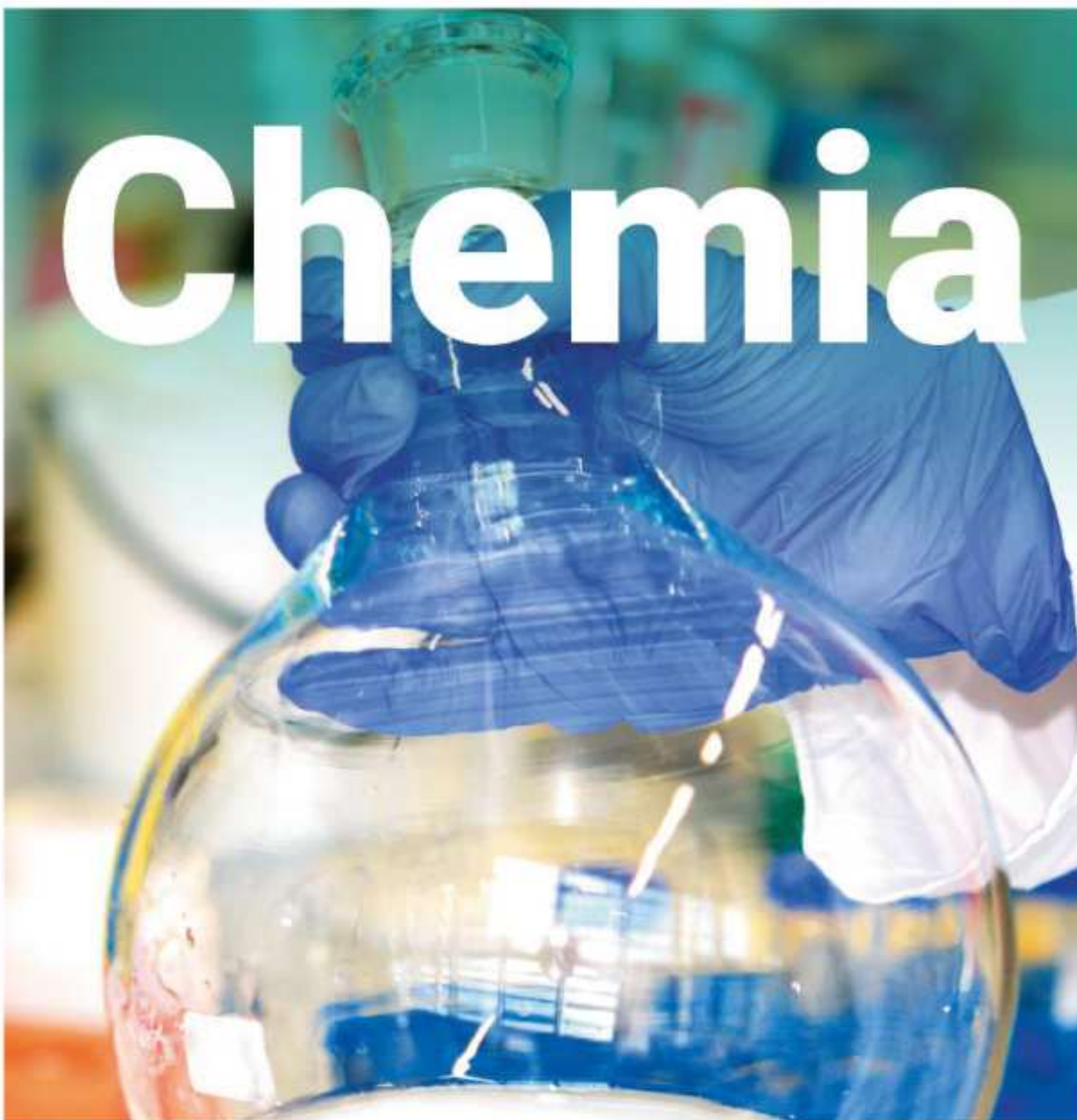


Chemia



Zmiana MEN 2024



Oznaczono usunięte
i zmienione treści

3

Małgorzata Czaja
Bożena Karawajczyk
Marek Kwiatkowski

Chemia

Podręcznik dla **szkół ponadpodstawowych**

3

ZAKRES ROZSZERZONY

 **OPERON**
Edukacja jest podróżą

2021

Projekt okładki: Paweł Kwacz
Redaktor prowadzący: Agata Latuszek
Redakcja graficzna i skład: Maciej Laska, Danuta Jarzembek
Korekta: zespół

Zdjęcia: P. Olearka, A. Preisner, Paolo Bona/Shutterstock, Adriana Iacob/Shutterstock, Shutterstock, L. Żurek

Ilustracje: T. Mnich, R. Osiński, M. Szafarczyk

OPERON Sp. z o.o. oświadcza, że z należytą starannością podjął wszelkie działania zmierzające do powiadomienia podmiotów majątkowych praw autorskich do utworów słownych i fotograficznych wykorzystanych w podręczniku o zamiarze ich publikacji celem uzyskania od twórców lub ich następców prawnych wymaganej zgody za przysługującym wynagrodzeniem w stosownej wysokości. Osoby, których prawa w sposób niezawiniony przez wydawnictwo zostały naruszone, prosimy o bezpośredni kontakt z wydawcą.

Podręcznik dopuszczony do użytku szkolnego przez ministra właściwego do spraw oświaty i wychowania i wpisany do wykazu podręczników przeznaczonych do kształcenia ogólnego do nauczania chemii w zakresie rozszerzonym na poziomie szkoły ponadpodstawowej, na podstawie opinii rzeczoznawców: dr. Andrzeja Persony, prof. dr. hab. Bogusława Wiłkomirskiego, mgr. Michała Ratajczaka.

Etap edukacyjny: III
Typ szkoły: szkoła ponadpodstawowa
Zakres kształcenia: rozszerzony
Rok dopuszczenia: 2021
Numer dopuszczenia: 1059/3/2021

© Copyright by OPERON Sp. z o.o. & Małgorzata Czaja, Bożena Karawajczyk, Marek Kwiatkowski

Gdynia 2021
Wszelkie prawa zastrzeżone. Kopiowanie w całości lub we fragmentach bez zgody wydawcy zabronione.
N7339

Wydawca:
OPERON Sp. z o.o.
81-212 Gdynia, ul. Hutnicza 3
tel. centrali 58 679 00 00
e-mail: info@operon.pl
www.operon.pl

ISBN 978-83-8197-117-1

09/21/XXI/K90

Spis treści

Wstęp do chemii organicznej

1. Wstęp do chemii organicznej	7
--------------------------------------	---

I Węglowodory

2. Alkany – budowa, nazewnictwo, właściwości fizyczne	12
3. Alkany – właściwości chemiczne	17
4. Izomeria	24
5. Cykloalkany	33
6. Alkeny – nazewnictwo, właściwości fizyczne, otrzymywanie	38
7. Alkeny – właściwości chemiczne	42
8. Alkiny – budowa, właściwości	51
9. Izomeria węglowodorów	59
10. Polimery syntetyczne	64
11. Wprowadzenie do węglowodorów aromatycznych	72
12. Właściwości chemiczne benzenu	78
13. Pochodne benzenu	85
14. Naturalne źródła węglowodorów. Ropa naftowa	92
Podsumowanie przed sprawdzianem	99
Sprawdź, czy umiesz!	101

II Alkohole i fenole

1. Alkohole monohydroksylowe – budowa, właściwości fizyczne, otrzymywanie	106
2. Alkohole monohydroksylowe – właściwości chemiczne	111
3. Izomeria alkoholi. Właściwości fizyczne i chemiczne izomerów	118
4. Alkohole polihydroksylowe	127
5. Fenole	136
Podsumowanie przed sprawdzianem	142
Sprawdź, czy umiesz!	144

III Organiczne związki karbonyłowe. Aldehydy i ketony

1. Budowa i nazewnictwo aldehydów	148
2. Otrzymywanie aldehydów	154
3. Reakcje utleniania i redukcji z udziałem aldehydów	158
4. Budowa i nazewnictwo ketonów	163
5. Otrzymywanie ketonów	168
6. Właściwości ketonów. Sposoby odróżniania aldehydów od ketonów	173
7. Fizyczne właściwości aldehydów i ketonów	179
8. Zastosowania aldehydów i ketonów	183
Sprawdź, czy umiesz!	192

IV Kwasy karboksylowe

1. Nazewnictwo i budowa kwasów karboksylowych	196
2. Otrzymywanie kwasów karboksylowych	204
3. Badanie właściwości kwasu mrówkowego	208
4. Struktura a właściwości kwasów karboksylowych	213
5. Względna moc kwasów organicznych i nieorganicznych	224
6. Reakcje z udziałem kwasów, w których powstają sole, estry i amidy	227
7. Rodzaje kwasów tłuszczowych	234
8. Sole kwasów karboksylowych i środki piorące	242
9. Hydrokwasy	246
Podsumowanie przed sprawdzianem	253
Sprawdź, czy umiesz!	255

V Estry i tłuszcze

1. Budowa i nazewnictwo estrów kwasów karboksylowych	260
2. Otrzymywanie estrów	265
3. Estry kwasów nieorganicznych i hydroksykwasów	269
4. Właściwości estrów	275
5. Zastosowania estrów	279
6. Tłuszcze. Właściwości i zastosowania	285
7. Rodzaje tłuszczów	291
8. Tłuszcze spożywcze. Utwardzanie tłuszczów	297
9. Właściwości tłuszczów	301
Podsumowanie przed sprawdzianem	305
Sprawdź, czy umiesz!	308

VI Związki organiczne zawierające azot

1. Aminy – struktura i klasyfikacja	312
2. Właściwości amin	318
3. Otrzymywanie amin. Amidy	325
4. Aminokwasy	336
5. Peptydy	351
Podsumowanie przed sprawdzianem	359
Sprawdź, czy umiesz!	360
 Odpowiedzi do wybranych zadań	 363
Indeks	397

Wstęp

Jak jest zbudowany nasz podręcznik

Podręcznik pozwala na pełne wykorzystanie nowoczesnych metod dydaktycznych w nauczaniu chemii. Zgodnie z założeniami reformy programowej uczniowie I klasy liceów i techników rozpoczną naukę tego przedmiotu w zakresie rozszerzonym w zwiększonym wymiarze godzin.

Zanim zaczniesz korzystać z podręcznika, zapoznaj się z jego budową i przyjrzyj się wszystkim jego elementom. Zostały one skonstruowane tak, by ułatwić ci naukę i pomóc w błyskawicznym znalezieniu potrzebnych informacji.

Każdy rozdział podręcznika zaczyna się od **krótkiego opisu zagadnień** z danego obszaru.

II Alkohole i fenole

Bezpośrednio pod tytułem rozdziału znajdziesz moduł „Na tej lekcji” – jego zadaniem jest ukierunkowanie cię na cele realizowane w danym temacie.

Hasła na marginesach to treści obowiązkowe do zapamiętania z lekcji. Zostaną one powtórzone w podsumowaniu lekcji.

W tekście pojawiają się **wytłuszczenia**. Dzięki nim łatwiej odnajdziesz istotne zagadnienia, pojęcia i nazwy.

6. Alkeny – nazewnictwo, właściwości fizyczne, otrzymywanie

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, jak są zbudowane alkeny,
- poznasz nazwy i właściwości fizyczne alkenów i alkinów,
- poznasz metody otrzymywania alkenów w reakcji eliminacji.

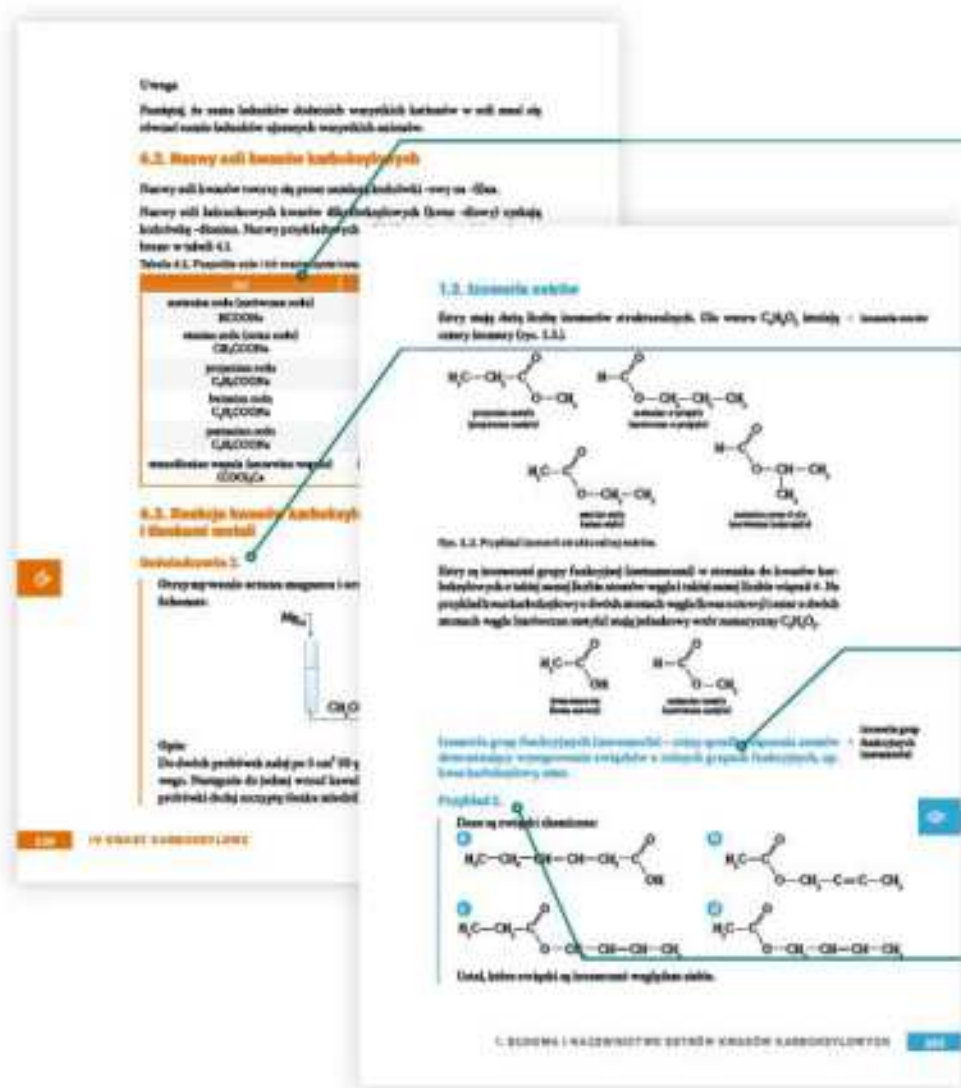
Alkeny to węglowodory, w których łańcuch węglowy jest niesycony podwójnym wiązaniem. Alkeny występują w postaci gazów, ciekłych i stałych substancji. Wzrost temperatury prowadzi do zmiany stanu skupienia. Alkeny są nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Alkeny są palliwe i mogą tworzyć mieszaniny eksplozywne z powietrzem.

4.1. Budowa i nazewnictwo alkenów

Alkeny są to węglowodory, w których łańcuch węglowy jest niesycony podwójnym wiązaniem. Alkeny występują w postaci gazów, ciekłych i stałych substancji. Wzrost temperatury prowadzi do zmiany stanu skupienia. Alkeny są nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Alkeny są palliwe i mogą tworzyć mieszaniny eksplozywne z powietrzem.

Wzrost temperatury prowadzi do zmiany stanu skupienia. Alkeny są nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Alkeny są palliwe i mogą tworzyć mieszaniny eksplozywne z powietrzem.

Rys. 4.1. Schemat budowy cząsteczki alenu. a) model kulkowy, b) wzór strukturalny.



Tabele pomogą ci usystematyzować wiedzę.

Doświadczenia to blok zadań, w których działasz praktycznie. Umożliwi to ci zrozumienie zagadnień chemicznych poprzez działanie. Przekonasz się, że nauka chemii jest ciekawa.

Definicje, prawa i zasady wyróżniono kolorową czcionką. Dzięki temu od razu je zauważysz i szybko znajdziesz podczas powtórek.

Śledź uważnie rozwiązania przykładów, a łatwiej zrozumiesz omawiane zagadnienia.

Zadania do rozwiązania przećwiczysz w toku lekcji lub wykorzystasz do nauki w domu lub przed kartkówką czy sprawdzianem.

Uwaga: odpowiedzi do zadań wymagających pisemnego rozwiązania zapisz w zeszyte.

Podsumowanie lekcji to esencja najważniejszych treści do zapamiętania. Jeśli ich nie pamiętasz, wróć na stronę wskazaną obok. Znajdziesz tam na marginesie odpowiednie hasło, a w treści lekcji – jego omówienie.

Podsumowanie przed sprawdzianem zawiera najważniejsze treści do zapamiętania z rozdziału. Jeśli ich nie pamiętasz, wróć na stronę wskazaną obok i poszukaj hasła na marginesie.

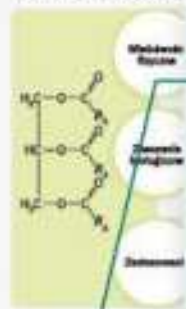
Sprawdź, czy umiesz! – zestaw zadań sprawdzających opanowanie wybranych zagadnień z całego działu. Zadania są ułożone w formie krótkiego testu i mają różny poziom trudności oraz złożoności.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

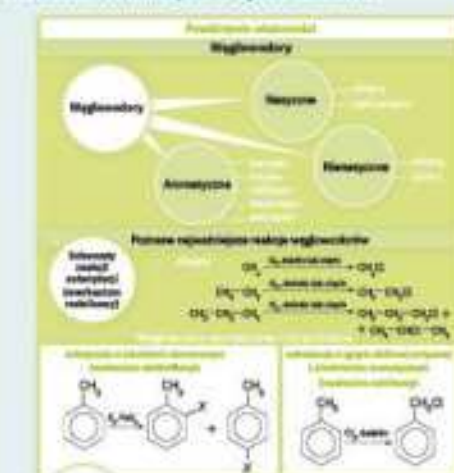
- Oxid powiększono o 10. Zapisz odpowiedź w zapisie.
 - O ile razy większy jest iloczyn dwóch pierwszych liczb parzystych niż iloczyn dwóch pierwszych liczb nieparzystych?
 - O ile razy większy jest iloczyn dwóch pierwszych liczb parzystych niż iloczyn dwóch pierwszych liczb nieparzystych?
 - O ile razy większy jest iloczyn dwóch pierwszych liczb parzystych niż iloczyn dwóch pierwszych liczb nieparzystych?
 - O ile razy większy jest iloczyn dwóch pierwszych liczb parzystych niż iloczyn dwóch pierwszych liczb nieparzystych?
- Wyjaśnij, dlaczego iloczyn dwóch pierwszych liczb parzystych jest większy niż iloczyn dwóch pierwszych liczb nieparzystych.
- Wyjaśnij, dlaczego iloczyn dwóch pierwszych liczb parzystych jest większy niż iloczyn dwóch pierwszych liczb nieparzystych.
- Wyjaśnij, dlaczego iloczyn dwóch pierwszych liczb parzystych jest większy niż iloczyn dwóch pierwszych liczb nieparzystych.
- Wyjaśnij, dlaczego iloczyn dwóch pierwszych liczb parzystych jest większy niż iloczyn dwóch pierwszych liczb nieparzystych.

PODSUMOWANIE PO LEKCJI

Tematyka lekcji i treści lekcji i zadania do rozwiązania.



Podsumowanie przed sprawdzianem



Sprawdź, czy umiesz!

- W wyniku spalania 1 mola pewnego alkanu powstaje 1 mol dwutlenku węgla i 2 mola wody. Wskaż, o jaki alkan chodzi i zapisz jego wzór strukturalny.
- W wyniku spalania 1 mola pewnego alkanu powstaje 1 mol dwutlenku węgla i 2 mola wody. Wskaż, o jaki alkan chodzi i zapisz jego wzór strukturalny.
- W wyniku spalania 1 mola pewnego alkanu powstaje 1 mol dwutlenku węgla i 2 mola wody. Wskaż, o jaki alkan chodzi i zapisz jego wzór strukturalny.
- W wyniku spalania 1 mola pewnego alkanu powstaje 1 mol dwutlenku węgla i 2 mola wody. Wskaż, o jaki alkan chodzi i zapisz jego wzór strukturalny.

1. Wstęp do chemii organicznej

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz najważniejsze założenia teorii strukturalnej związków organicznych.

Chemia organiczna zajmuje się budową, właściwościami, reakcjami, metodami otrzymywania i zastosowaniem związków, których podstawowym składnikiem jest węgiel. Pierwsze substancje zaliczane obecnie do związków organicznych wyizolowano z materii organicznej. Sądzono, że tylko przyroda ożywiona jest zdolna do ich stworzenia. Później okazało się, że jest możliwe nie tylko odtworzenie związków organicznych, lecz także wytworzenie nowych w laboratorium chemicznym. Obecnie znanych jest kilkadziesiąt milionów związków organicznych. Mimo wielkiej różnorodności wszystkie mają wspólne cechy budowy.

1.1. Węgiel – podstawowy budulec związków organicznych

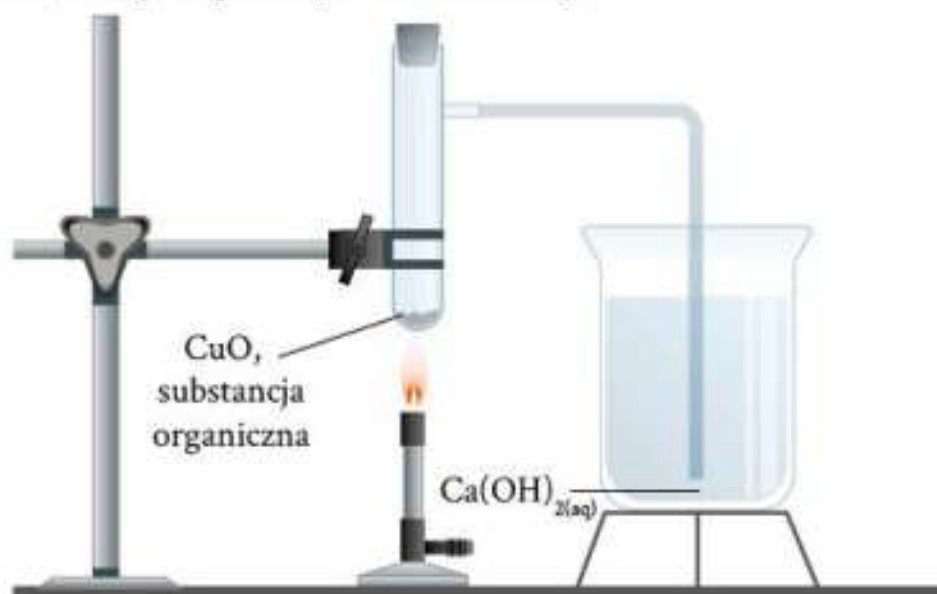
Cechą wspólną wszystkich związków organicznych jest to, że zawierają one atomy węgla w swoich cząsteczkach. Ponadto praktycznie wszystkie zawierają także wodór. Część z nich składa się jeszcze z innych pierwiastków, na przykład: tlenu, azotu, siarki, fosforu, chloru, bromu. Niewielka liczba związków chemicznych zawierających węgiel, np. tlenki węgla, węglany i kwas węglowy jest zwyczajowo zaliczana do związków nieorganicznych.

Doświadczenie

Wykrywanie obecności węgla w materiale organicznym

Opis: Dobrze wymieszaj tlenek miedzi(II) z substancją organiczną (np. z mąką, cukrem, trocinami lub innymi materiałami) i umieść w żaroodpornej probówce z bocznym tubusem. Probówkę zatkać szczelnie korkiem, a końcówkę wężyka założonego na boczną rurkę zanurzyć w naczyniu zawierającym nasycony roztwór wodorotlenku wapnia (wodę wapienną). Dość intensywnie ogrzewać mieszaninę tlenku miedzi(II) i substancji organicznej (do temperatury ok. 400°C). Zestaw aparatury do tego doświadczenia przedstawiono na rysunku 1.1.

Obserwacje: Mieszanina w miarę ogrzewania pokrywa się rdzawym nalotem, który osiada także na ściankach probówki. Z probówki wydziela się bezbarwny gaz. Pod wpływem tego gazu woda wapienna ulega zmętnieniu.



Rys. 1.1. Zestaw aparatury do wykrywania obecności węgla w substancji organicznej.

wykrywanie
węgla
w związkach
organicznych



Wnioski: W wyniku intensywnego ogrzewania materiału organicznego powstaje węgiel:

materiał organiczny $\longrightarrow$ węgiel

Powstający węgiel w podwyższonej temperaturze reaguje z tlenkiem miedzi(II) i redukuje go:



Tlenek węgla(IV) reaguje z wodorotlenkiem wapnia. W wyniku tej reakcji powstaje trudno rozpuszczalny w wodzie biały węglan wapnia:



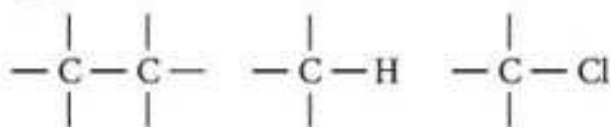
1.2. Podstawowe założenia teorii strukturalnej związków organicznych

teoria
strukturalna

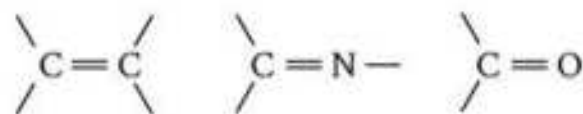
► **Teoria strukturalna** jest zbiorem poglądów, które wyjaśniają, w jaki sposób atomy łączą się w cząsteczki. Opisuje również uporządkowanie atomów w przestrzeni oraz rolę elektronów w procesie ich łączenia. Teorię strukturalną związków organicznych można przedstawić za pomocą kilku najważniejszych założeń, które omówiono poniżej. Każdy związek organiczny cechuje się specyficzną budową (ma określoną liczbę poszczególnych atomów w cząsteczce, które w sposób charakterystyczny dla tego związku są powiązane ze sobą).

Podstawowym elementem wszystkich związków organicznych jest węgiel, którego atomy mogą łączyć się ze sobą w łańcuchy lub układy cykliczne o dowolnej długości i budowie (z tego względu chemię organiczną uważa się za chemię związków węgla).

a



b



c



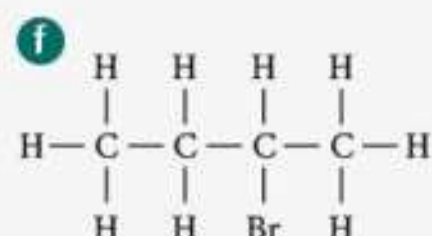
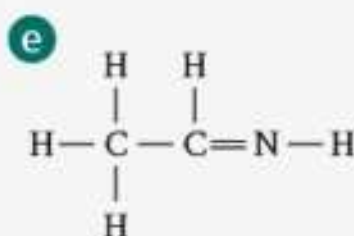
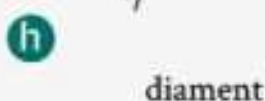
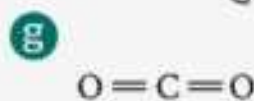
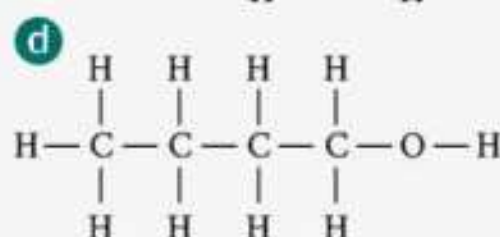
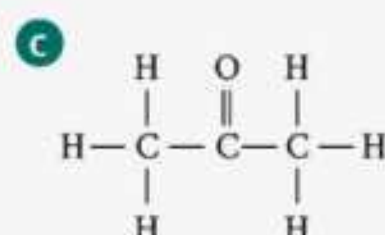
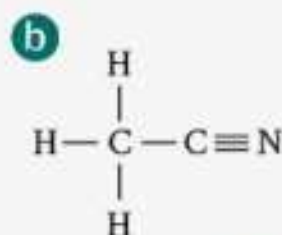
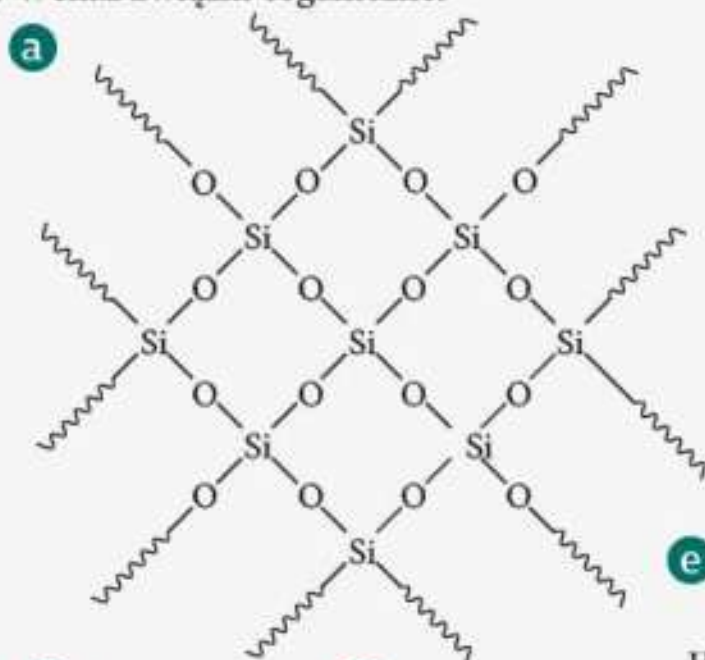
Każdy atom węgla we wszystkich związkach organicznych tworzy zawsze cztery wiązania. Do ich powstania wykorzystuje swoje cztery elektrony walencyjne. Wiązania występujące między atomami węgla są wiązaniami kowalencyjnymi – pojedynczymi, podwójnymi lub potrójnymi. Atomy węgla łączą się także z atomami innych pierwiastków i tworzą przy tym wiązania pojedyncze lub wielokrotne (podwójne lub potrójne, rys. 1.2.).

Rys. 1.2. Schemat wiązań: a) pojedynczych, b) podwójnych, c) potrójnych, jakie tworzą atomy węgla między sobą bądź z atomami innych pierwiastków.

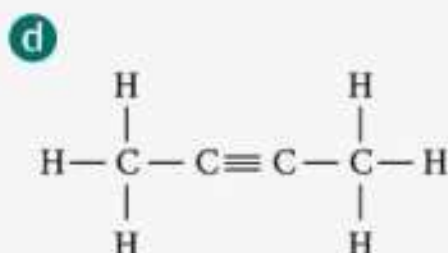
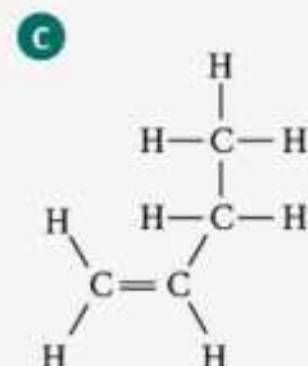
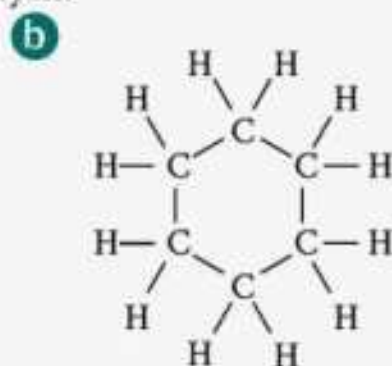
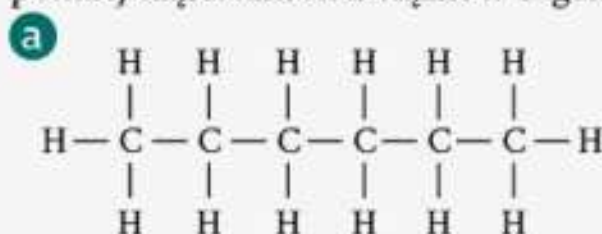
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. W wyniku prażenia 5 g substancji organicznej z tlenkiem miedzi(II) powstało 3,08 dm³ tlenku węgla(IV) w przeliczeniu na warunki normalne. Przyjmij, że cała ilość węgla zawarta w substancji organicznej przereagowała z tlenkiem miedzi(II). Oblicz procentową zawartość węgla w tej substancji.

2. Wskaż związki organiczne.



3. Określ, jaki rodzaj wiązań (pojedyncze, podwójne, potrójne) występuje w narysowanych poniżej cząsteczkach związków organicznych.



4. W Polsce istnieje Polskie Towarzystwo Chemiczne (PTChem), organizacja zrzeszająca chemików i osoby zainteresowane chemią. Cele PTChem to między innymi popieranie rozwoju nauk chemicznych, szerzenie wiedzy chemicznej wśród społeczeństwa i nagradzanie osiągnięć. Wśród wyróżnień i nagród przyznawanych przez PTChem znajduje się medal za dokonania w zakresie chemii organicznej. Dowiedz się, jak nazywa się ten medal i kim był człowiek, którego imieniem go nazwano.

PODSUMOWANIE LEKCJI



Jak zapewne pamiętasz ze szkoły podstawowej, chemia organiczna jest chemią związków węgla. Czym szczególnym wyróżniają się te związki, że zasługują na osobne omówienie – oddzielnie od związków pozostałych pierwiastków układu okresowego? Najważniejszym powodem jest ich ogromna liczba, która w przypadku związków zawierających w swych cząsteczkach atomy węgla, przewyższa wielokrotnie liczbę związków wszystkich pozostałych pierwiastków.

Omawianie chemii organicznej rozpoczynamy od najprostszych związków węgla – węglowodorów. Odgrywają one bardzo ważną rolę w życiu człowieka. Dzięki nim doszło do znaczącego rozwoju motoryzacji i przemysłu tworzyw sztucznych. Na bazie węglowodorów powstają kolejne, bardziej złożone pod względem budowy związki organiczne wykorzystywane do produkcji leków, barwników, środków spożywczych, środków ochrony roślin itp. Bez nich świat nie mógłby właściwie funkcjonować. Większość z nas nie jest świadoma, jak bardzo węglowodory są związane z codziennym życiem współczesnego człowieka.

W niniejszym dziale poznasz główne grupy węglowodorów: alkany, cykloalkany, alkeny, alkiny i węglowodory aromatyczne oraz ich najważniejsze właściwości fizyczne i chemiczne, a także zastosowania. Dowiesz się także, z jakich źródeł te węglowodory się pozyskuje.

I Węglowodory

- ▶ Alkany – budowa, nazewnictwo, właściwości fizyczne
- ▶ Alkany – właściwości chemiczne
- ▶ Izomeria
- ▶ Cykloalkany
- ▶ Alkeny – nazewnictwo, otrzymywanie właściwości fizyczne i chemiczne
- ▶ Alkiny – budowa, właściwości
- ▶ Izomeria węglowodorów
- ▶ Polimery syntetyczne
- ▶ Wprowadzenie do węglowodorów aromatycznych
- ▶ Właściwości chemiczne benzenu
- ▶ Pochodne benzenu
- ▶ Naturalne źródła węglowodorów. Ropa naftowa

2. Alkany – budowa, nazewnictwo, właściwości fizyczne

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, co to są alkany i jaka jest ich budowa;
- poznasz nazwy i właściwości fizyczne pierwszych dziesięciu *n*-alkanów;
- odkryjesz, jak zmieniają się właściwości fizyczne w szeregu homologicznym alkanów.

Najmniejszy z alkanów został uznany przez Międzyrządowy Zespół do spraw Zmian Klimatu (Intergovernmental Panel on Climate Change, czyt. intergowermental panel on klajmet czendź), organizację działającą przy ONZ, za substancję, której potencjał tworzenia efektu cieplarnianego jest ponad dwudziestokrotnie większy od potencjału najbardziej znanego gazu cieplarnianego – tlenku węgla(IV). Mimo to, każde państwo chciałoby mieć jak największe zasoby metanu. Jest to związek tak pożądanym, że poszukuje się go nawet w źródłach trudnych do eksploatacji – łupkach i wodzianach.

2.1. Budowa i nazewnictwo alkanów

Alkany są najmniej skomplikowaną grupą węglowodorów pod względem budowy. W cząsteczkach tych związków atomy węgla są połączone ze sobą i z atomami wodoru wiązaniami pojedynczymi. Ponadto tworzą łańcuchy o różnej długości – zarówno rozgałęzione, jak i proste (nierozgałęzione). Ogólny wzór sumaryczny alkanów to: $C_n H_{2n+2}$.

Wśród ogromnej liczby alkanów można wyróżnić grupę, która tworzy szereg związków o podobnej budowie i właściwościach chemicznych. Są to węglowodory o prostych (nierozgałęzionych) łańcuchach węglowych.

Tego rodzaju alkany nazywa się *n*-alkanami. Wzory oraz nazwy *n*-alkanów zawierających do 10 atomów węgla w cząsteczce przedstawiono w tabeli 2.1.

Nazwy systematyczne *n*-alkanów warto zapamiętać, ponieważ są podstawą do tworzenia nazw ich pochodnych. Cztery pierwsze alkany (metan, etan, propan, butan) mają nazwy zwyczajowe. Zostały jednak uznane przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC, organizację zajmującą się m.in. ujednolicaniem zasad nazewnictwa związków chemicznych) za nazwy systematyczne. Od pentanu nazwy kolejnych alkanów wywodzą się od rdzeni odpowiednich liczebników greckich (określających liczbę atomów węgla w cząsteczce alkanu), do których dodaje się końcówkę -an.

Tab. 2.1. Szereg homologiczny i właściwości fizyczne *n*-alkanów

Nazwa alkanu	Wzór sumaryczny	Wzór półstrukturalny	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura wrzenia [°C]
metan	CH ₄	CH ₄	-182,4	-161,4
etan	C ₂ H ₆	H ₃ C-CH ₃	-183,2	-88,6
propan	C ₃ H ₈	H ₃ C-CH ₂ -CH ₃	-187,6	-42,2
<i>n</i> -butan	C ₄ H ₁₀	H ₃ C-[CH ₂] ₂ -CH ₃	-138,3	-0,55
<i>n</i> -pentan	C ₅ H ₁₂	H ₃ C-[CH ₂] ₃ -CH ₃	-129,7	36,1
<i>n</i> -heksan	C ₆ H ₁₄	H ₃ C-[CH ₂] ₄ -CH ₃	-95,3	68,7
<i>n</i> -heptan	C ₇ H ₁₆	H ₃ C-[CH ₂] ₅ -CH ₃	-90,6	98,4
<i>n</i> -oktan	C ₈ H ₁₈	H ₃ C-[CH ₂] ₆ -CH ₃	-56,8	125,7
<i>n</i> -nonan	C ₉ H ₂₀	H ₃ C-[CH ₂] ₇ -CH ₃	-53,5	150,8
<i>n</i> -dekan	C ₁₀ H ₂₂	H ₃ C-[CH ₂] ₈ -CH ₃	-29,5	174,1

Przyjrzyj się kolejnym wzorom półstrukturalnym alkanów przedstawionym w tabeli 2.1. Zauważ, że wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce *n*-alkanu cząsteczki każdego następnego *n*-alkanu różnią się od siebie ugrupowaniem -CH₂-, czyli grupą metylenową. Zbiór związków organicznych, których cząsteczki charakteryzują się podobną budową, lecz różnią się liczbą powtarzających się grup, na przykład metylenowych, nazywa się szeregiem homologicznym. Związki organiczne należące do tego zbioru określa się mianem homologów. Związki z tabeli 2.1. tworzą szereg homologiczny *n*-alkanów.

Rodzaje wiązań chemicznych w alkanach

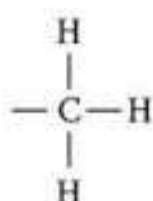
Atomy węgla w cząsteczkach alkanów znajdują się w stanie wzbudzonym o hybrydyzacji *sp*³ i z innymi atomami węgla oraz atomami wodoru tworzą wiązania pojedyncze, kowalencyjne typu σ . Szczegółowy opis tworzenia się tych wiązań znajduje się w I tomie podręcznika, rozdz. 4 (s. 129).

Sposoby przedstawiania wzorów cząsteczek związków organicznych

Przy opisie związków organicznych chemicy bardzo rzadko posługują się sumarycznymi wzorami chemicznymi, a częściej korzystają ze wzorów ukazujących wzajemne powiązania atomów w cząsteczce.

Wzory półstrukturalne (grupowe) związków organicznych

Powtarzające się zbiory atomów we wzorach strukturalnych przedstawia się sumarycznie, na przykład zamiast narysowania grupy:

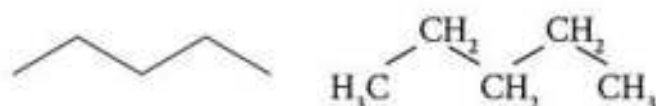


◀ wzory
półstrukturalne

ze wszystkimi wiązaniami stosuje się sumaryczny zapis, równie czytelny: $-\text{CH}_3$. Wzór związku organicznego napisany za pomocą grup atomów jest nazywany wzorem półstrukturalnym (lub wzorem grupowym). W literaturze możesz spotkać wzory półstrukturalne, w których poszczególne grupy są albo nie są oddzielane za pomocą kresek symbolizujących wiązania, na przykład: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ i CH_3CH_3 . Czasami powtarzające się grupy umieszcza się w nawiasie kwadratowym, zaznaczając w indeksie dolnym liczbę tych grup, znajdującą się w danej cząsteczce, na przykład $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CH}_3$ (*n*-dekan).

Przedstawianie wzorów strukturalnych związków organicznych za pomocą linii łamanych – strukturalne wzory kreskowe

Wzory związków organicznych można przedstawić za pomocą kresek. Na ogół nie zaznacza się atomów węgla i wodoru, a łańcuch węglowy przedstawia się jako linię łamaną. Przyjmuje się, że na końcach i załamaniach linii znajduje się 1 atom węgla i odpowiednia liczba atomów wodoru. Należy pamiętać, że atomy węgla w związkach organicznych są czterowartościowe. Wtedy od liczby 4 (wartościowości) należy odjąć liczbę wiązań (kresk) łączących dany atom węgla z innymi atomami tego pierwiastka. Otrzymana liczba jest liczbą atomów wodoru znajdujących się przy rozpatrywanym atomie węgla. Na przykład oba poniższe wzory przedstawiają pentan:



2.2. Właściwości fizyczne alkanów

Właściwości fizyczne *n*-alkanów należących do szeregu homologicznego zmieniają się regularnie. W tabeli 2.1. przedstawiono temperatury topnienia i wrzenia *n*-alkanów zawierających do 10 atomów węgla w cząsteczce.

właściwości
fizyczne *n*-alkanów

- ▶ Alkany mające od 1 do 4 atomów węgla w cząsteczce w temperaturze pokojowej znajdują się w stanie gazowym (ich temperatury wrzenia są niższe niż 25°C). Pozostałe alkany z tabeli 2.1. są cieczami (ich temperatury wrzenia są wyższe niż 25°C , a temperatury topnienia są niższe niż 25°C). Podczas analizy danych z tabeli 2.1. można zauważyć ogólną tendencję: w szeregu *n*-alkanów wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce rosną temperatury wrzenia i topnienia tych związków.

Doświadczenie

Czy alkany mieszają się z wodą? Czy alkany mieszają się ze sobą?

Opis:

1. Do probówek zawierających dowolne alkany (pentan, heksan, parafinę – mieszaninę nasyconych węglowodorów, których cząsteczki zawierają od



18 do 32 atomów węgla) dodaj odrobinę (nie więcej niż wynosi objętość węglowodoru) wody. Wymieszaj składniki. Co obserwujesz? Czy alkanymieszają się z wodą?

2. Do alkanów ciekłych (np. pentanu) i stałych (parafiny) dodaj wybrany ciekły alkan (np. heksan). Dokładnie wymieszaj składniki. Czy alkanymieszają się ze sobą?

Obserwacje:



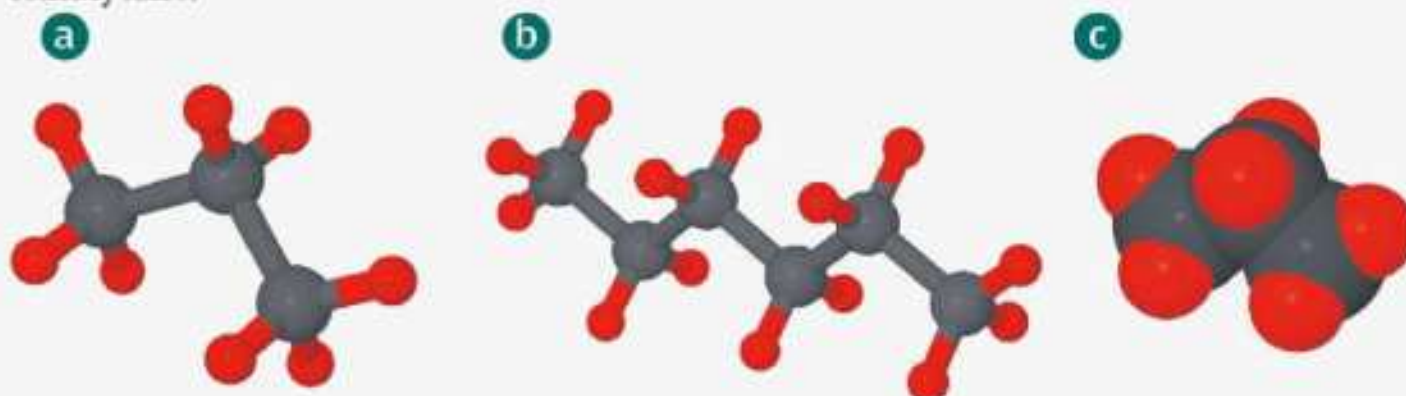
- a) Alkany po dodaniu wody nie mieszają się z nią (parafina pływa po jej powierzchni, pentan tworzy z wodą dwie warstwy niemieszających się cieczy).
- b) Alkany ciekłe po zmieszaniu ze sobą tworzą jednorodną mieszaninę.

Wnioski:

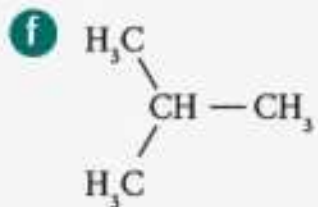
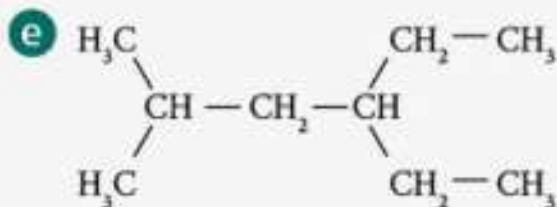
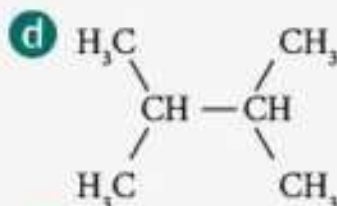
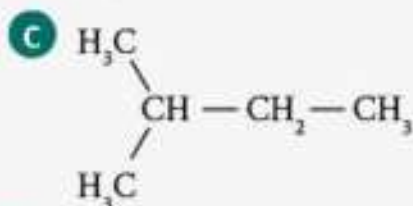
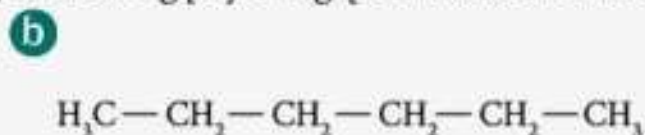
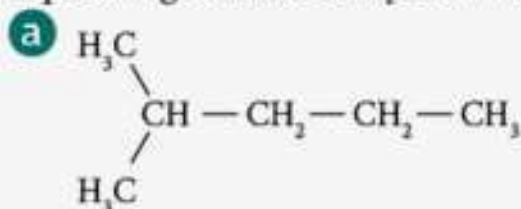
Alkany jako związki niepolarne (np. pentan) dobrze mieszają się z cieczami niepolarnymi (np. heksanem), natomiast nie mieszają się z cieczami polarnymi (np. wodą).

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Wyjaśnij pojęcia: *alkany*, *szereg homologiczny*.
2. Wymień kolejno nazwy dziesięciu węglowodorów należących do szeregu homologicznego *n*-alkanów.
3. Odpowiedz, w jakim stanie wzbudzonym znajdują się wszystkie atomy węgla w cząsteczkach alkanów. Określ rodzaj i typ wiązań, jakie tworzą w alkanach.
4. Przyjrzyj się uważnie modelom i określ, jakie alkanym przedstawiają. Podaj ich nazwy systematyczne.



5. Z podanego zbioru związków wskaż te, które mogą być względem siebie homologami.

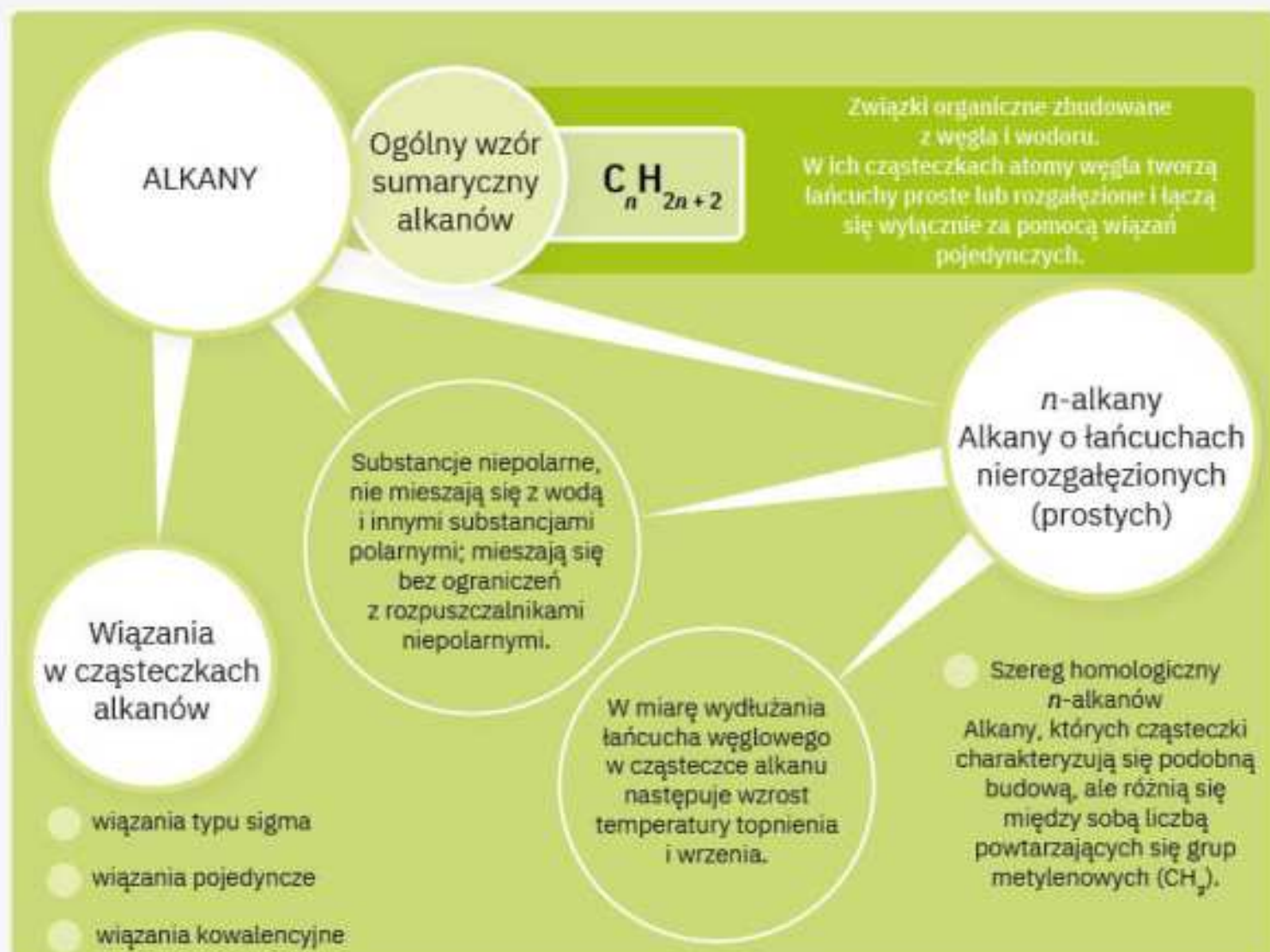


6. Oblicz zawartość procentową węgla i wodoru w oktanie.

7. Na podstawie obliczeń wskaż, w którym alkanie – etanie czy pentanie – przypada więcej gramów wodoru na 1 g węgla.

8. Oblicz masę propanu, w której znajduje się 100 g węgla.

PODSUMOWANIE LEKCJI



3. Alkany – właściwości chemiczne

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz reakcje, którym ulegają alkany: reakcję z tlenem (spalanie) oraz reakcję podstawienia;
- dowiesz się, jaki jest mechanizm substytucji.

Alkany określa się jako bierne chemicznie. Nie znaczy to jednak, że nie ulegają żadnym reakcjom chemicznym. Jedną z przemian, którą znasz doskonale, jest wykorzystywana do pozyskiwania ciepła w kuchenkach gazowych. Inne, mniej znane, mają ogromne znaczenie w syntezie chemicznej kolejnych, bardziej złożonych związków organicznych.

3.1. Metan – otrzymywanie i badanie właściwości chemicznych

Doświadczenie

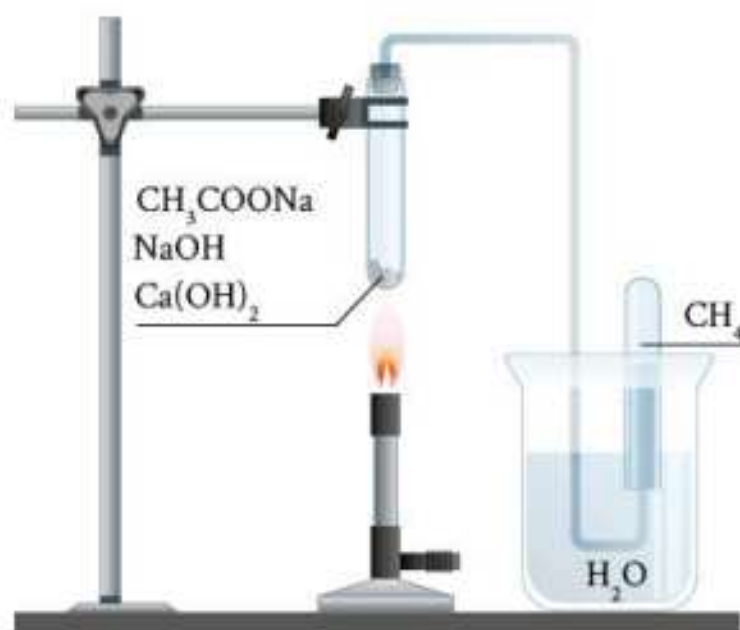
Otrzymywanie metanu i badanie jego właściwości chemicznych

Opis:

Odważ jednakową masę (po około 2 g) następujących substancji: bezwodnego octanu sodu (etanianu sodu), wodorotlenku sodu, wodorotlenku wapnia*. Starannie wymieszaj je w moździerzu. Przenieś substancje do żaroodpornej probówki, umocuj ją na statywie i zamknij korkiem z rurką. Przygotuj zestaw do zbierania gazów nad wodą (probówki i zlewkę z wodą). Aparaturę niezbędną do tego doświadczenia przedstawiono na schemacie.

Po zamontowaniu zestawu ogrzewaj mieszaninę w probówce. Po chwili rozpocznij zbieranie wydzielającego się gazu (pamiętaj, że na początku z probówki uchodzi rozgrzane powietrze, które pod wpływem wzrostu temperatury zwiększa swoją objętość, więc natychmiast po rozpoczęciu ogrzewania nie należy zbierać gazu, bo nie jest to produkt reakcji). Napelnij probówkę metanem. Umieść końcówkę rurki, przez którą wydzielą się gaz, w roztworze bromu w tetrachlorometanie. Czy obserwujesz zmianę barwy roztworu? Następnie umieść tę rurkę w roztworze manganianu(VII) potasu. Czy zauważasz jakieś zmiany? Zbadaj palność zebranego gazu: otwórz probówkę z gazem i umieść palące się luczywko u wylotu probówki.

*Zastosowany w doświadczeniu wodorotlenek wapnia służy do utrzymania właściwych warunków reakcji.



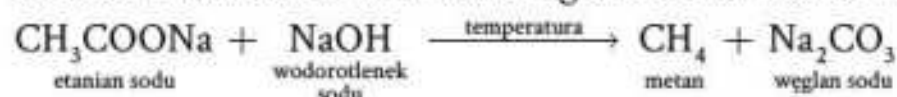
Uwaga! Po zakończeniu doświadczenia wyłącz palnik, a następnie wyjmij koniec rurki, którą wydobywał się metan, z cieczy (po zakończeniu ogrzewania reakcja ustaje, temperatura w probówce spada, gazy w probówce zmniejszają swoją objętość, a do szczelnie zamkniętej probówki zostanie wciągnięta ciecz, która może spowodować pęknięcie rozgrzanej i nagle schłodzonej cieczą probówki).

Obserwacje:

W probówce nad wodą zbiera się bezbarwny gaz. Po zbliżeniu palącego się luczywka do wylotu probówki gaz spala się bladoniebieskim płomieniem. Powstający w doświadczeniu gaz nie odbarwia roztworu bromu ani roztworu manganianu(VII) potasu.

Wnioski:

Metan w laboratorium chemicznym można uzyskać w wyniku reakcji octanu sodu z wodorotlenkiem sodu zgodnie z równaniem reakcji:

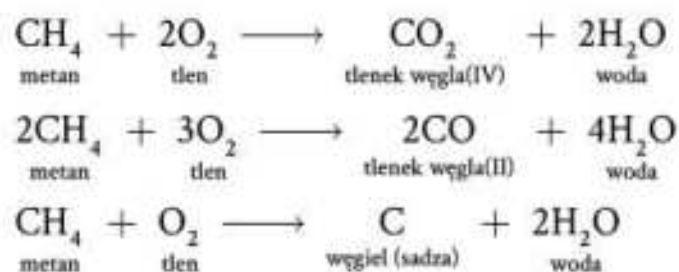


Metan jest gazem palnym. Nie reaguje w temperaturze pokojowej z bromem ani manganianem(VII) potasu.

3.2. Reakcja alkanów z tlenem (reakcja spalania)

Gdy obserwuje się reakcje spalania różnych alkanów, można zauważyć, że szybkość spalania tych związków zależy od wielkości ich cząsteczek. Im mniej atomów węgla zawiera dany alkan, tym łatwiej go zapalić, a powstały płomień jest jaśniejszy. Podczas spalania alkanów o coraz dłuższych łańcuchach płomień staje się kopcący z uwagi na wydzielającą się sadzę. Alkany stałe muszą być najpierw ogrzane do odpowiednio wysokiej temperatury, w której następuje ich stopienie, a następnie parowanie i ostatecznie spalanie w stanie gazowym. Temu właśnie służy knot w świecach parafinowych, który podczas palenia się wywołuje opisane powyżej procesy i podtrzymuje płomień świecy. Podczas spalania alkanów w zależności od ilości zużytego tlenu powstaje oprócz wody tlenek węgla(IV), tlenek węgla(II) lub węgiel w postaci sadzy. Kiedy produktem spalania jest tlenek węgla(IV) i woda, mówimy o **spalaniu całkowitym** alkanu. Jeśli w produktach występuje tlenek węgla(II) lub sadza, mamy do czynienia ze **spalaniem niecałkowitym**. Nawet przy bardzo dobrym dostępie tlenu podczas spalania alkanów powstają wszystkie możliwe produkty. Jednak w zależności od rodzaju węglowodoru wspomniane produkty mogą powstawać w różnych proporcjach. Równania reakcji spalania metanu z uzyskaniem różnych produktów przedstawiono w dalszej części tekstu.

produkty spalania ➤



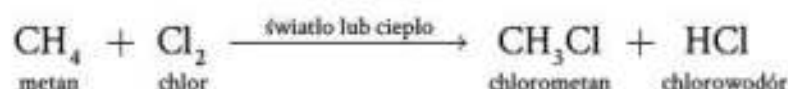
Spalanie metanu jest podstawową reakcją zachodzącą podczas palenia się gazu ziemnego. Spalenie 1 mola metanu do tlenku węgla(IV) i wody dostarcza 892 kJ energii.

3.3. Reakcja alkanów z fluorowcami (fluorowcowanie)

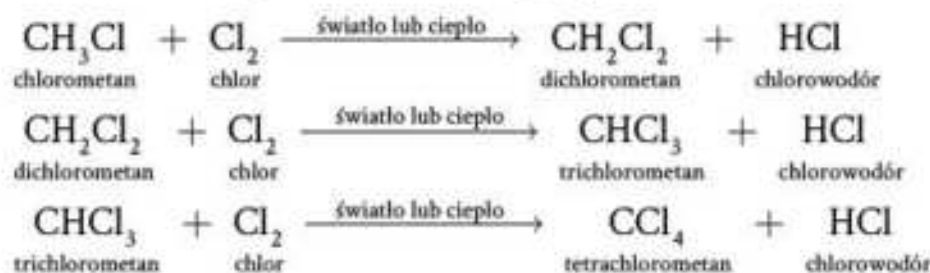
Alkany ulegają niewielu reakcjom chemicznym, które wymagają zastosowania odpowiednich warunków. Do takich reakcji należy reakcja z fluorowcami (pierwotkami 17 grupy układu okresowego), zwana **reakcją fluorowcowania**. Zachodzi ona tylko w odpowiednich warunkach – w wysokiej temperaturze lub w obecności promieniowania ultrafioletowego (światła). Alkany wchodziły w reakcje ze wszystkimi fluorowcami, jednak fluor reaguje zbyt gwałtownie, a reakcja z jodem zachodzi z bardzo niską wydajnością. Z tego względu najczęściej wykorzystywane przez chemików są reakcje z chlorem oraz bromem i na nich skupiono uwagę w poniższych rozważaniach. Reakcję z chlorem nazywamy reakcją chlorowania (chlorowaniem), natomiast reakcję z bromem – reakcją bromowania.

reakcja
fluorowcowania

Najprostszym przykładem reakcji fluorowcowania jest reakcja metanu z chlorem. Pod wpływem wysokiej temperatury (250–400°C) lub promieniowania UV metan reaguje z chlorem zgodnie z równaniem:



Jeśli fluorowiec (chlor lub brom) znajduje się w nadmiarze w stosunku do metanu, reakcja biegnie dalej i w cząsteczce metanu zostaje podstawiony fluorowcem więcej niż jeden atom wodoru. Poniżej przedstawiono dalsze możliwe reakcje chlorowania metanu aż do otrzymania końcowego produktu – tetrachlorometanu:



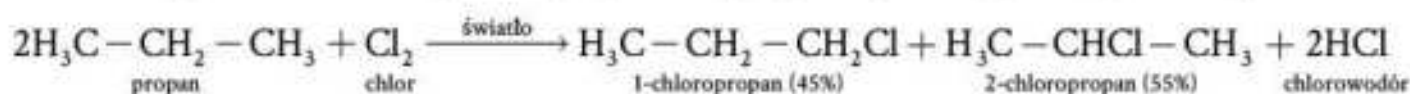
Gdy dobierze się odpowiednio warunki reakcji i proporcje chloru do metanu, można poprowadzić reakcję tak, aby otrzymać wybrany produkt w przeważającej ilości (chlorometan, dichlorometan, trichlorometan lub tetrachlorometan).

W chemii organicznej dla przedstawienia przebiegu reakcji chemicznej bardzo często zamiast zbilansowanego równania reakcji chemicznej używa się skróconego zapisu reakcji, czyli schematu przedstawiającego substraty i produkty oraz warunki zachodzenia danej reakcji. Za pomocą takiego schematu poszczególne reakcje chlorowania metanu do tetrachlorometanu można przedstawić następująco:



reakcja substytucji ▶ Przyjrzyj się równaniu reakcji metanu z chlorem. Zauważ, że jeden atom wodoru w cząsteczce metanu został podstawiony przez atom chloru. Taki rodzaj reakcji, w której atom lub grupa atomów w cząsteczce w wyniku reakcji zostaje zastąpiona innym atomem lub grupą atomów, określamy mianem reakcji podstawienia lub **reakcji substytucji**.

Reakcja monochlorowania alkanów o więcej niż 2 atomach węgla w cząsteczce prowadzi do powstania różnej liczby produktów. Często żaden z tych produktów nie przeważa znacząco, na przykład z propanu powstają dwa produkty:



W przypadku bromowania najczęściej powstaje jeden produkt w zdecydowanej ilości. Na przykład głównym produktem w reakcji butanu z bromem jest 2-bromobutan:



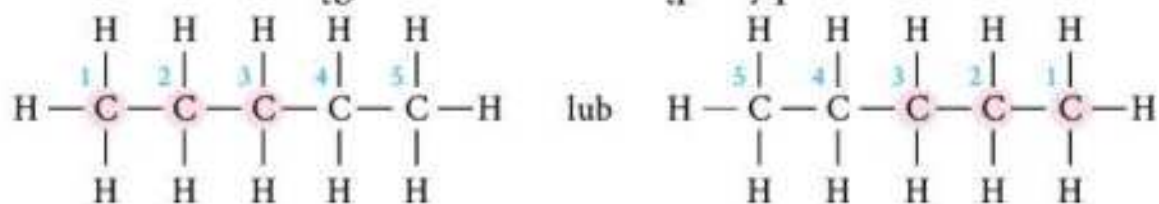
Przykład

Podaj, ile produktów może powstać w wyniku monochlorowania *n*-pentanu. Nazwij te produkty.

Rozwiązanie:

Etap 1. Rysujemy cząsteczkę *n*-pentanu: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

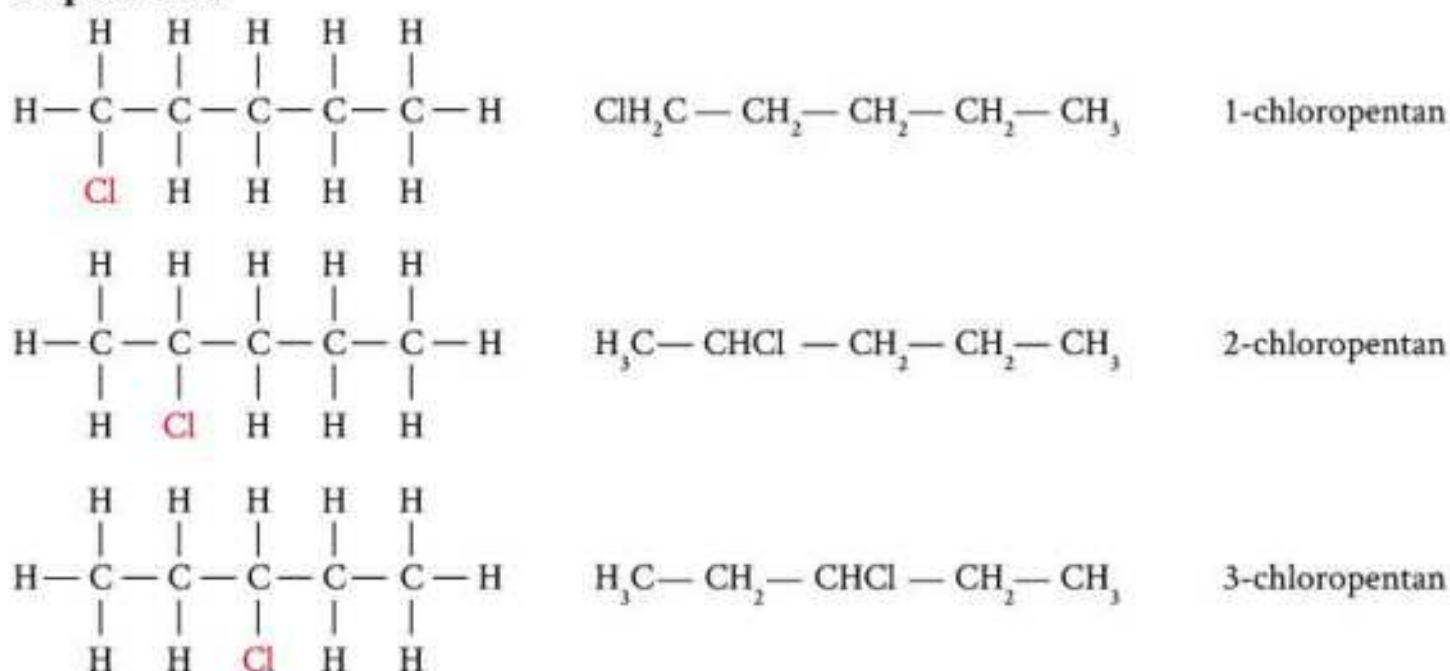
Etap 2. Widzimy, że atom wodoru znajdujący się przy pierwszym, drugim i trzecim atomie węgla może zostać zastąpiony przez atom chloru.



Etap 3. Rysujemy trzy wzory monochloropochodnych *n*-pentanu i je nazywamy.

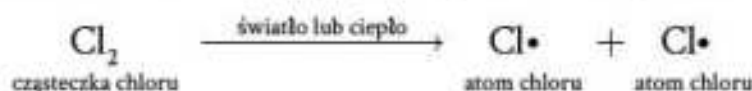


Odpowiedź:



Mechanizm reakcji substytucji atomu wodoru przez atom fluorowca przy udziale światła

Równania reakcji substytucji przedstawione powyżej nie opisują, w jaki sposób substraty przekształcają się w produkty. By odkryć to, co dzieje się podczas tych reakcji, musimy poznać mechanizm reakcji, czyli dokładny opis obrazujący przekształcanie substratów w produkty. Zgodnie z tym, co wykazały liczne badania, reakcja fluorowcowania następuje w wyniku szeregu reakcji. W pierwszym momencie pod wpływem promieniowania ultrafioletowego lub wysokiej temperatury następuje rozpad cząsteczki fluorowca na dwa atomy (każdy z atomów zabiera swój elektron, który był wcześniej wykorzystany do utworzenia wiązania X-X). Na przykładzie cząsteczki chloru reakcję tego rozpadu można przedstawić następująco:



Każdy z powstających atomów chloru ma jeden niesparowany elektron. Atom lub grupę atomów posiadającą jeden niesparowany elektron nazywa się rodnikiem.

Rodnik (nazwany czasami wolnym rodnikiem) – indywiduum chemiczne, które zawiera nieparzystą liczbę elektronów (niesparowany elektron). Rodnik jest elektrycznie obojętny. Przedstawia się go przez dodanie kropki do symbolu atomu lub grupy atomów, które go tworzą (np. atom bromu jest rodnikiem, gdyż na swej ostatniej powłoce posiada 7 elektronów, zapisuje się go jako Br•).

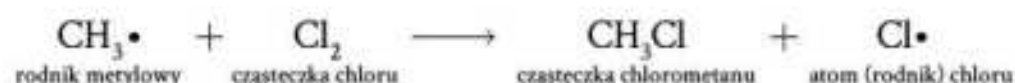
Rodniki są bardzo reaktywnymi indywiduami chemicznymi, dlatego atomy chloru natychmiast reagują z napotkanymi cząstkami. Przy efektywnym zderzeniu z cząsteczką metanu, atom chloru odbiera jej atom wodoru i tworzy z nim cząsteczkę chlorowodoru. Jednocześnie cząsteczka metanu po odebraniu jej atomu wodoru przekształca się w rodnik metylowy:



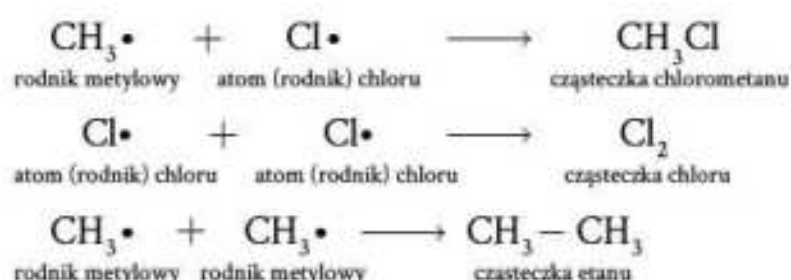
◀ reakcja substytucji – mechanizm

◀ rodnik

Rodnik metylowy jest bardzo reaktywny i po napotkaniu cząsteczki chloru reaguje z nią zgodnie równaniem:



W wyniku tej reakcji powstaje chlorometan i kolejny rodnik – atom chloru, który może reagować dalej z cząsteczką metanu, powtarzając całą sekwencję opisanych powyżej zdarzeń do momentu, aż zostaną zużyte prawie wszystkie substraty. Wtedy, z uwagi na zmniejszenie się liczby cząsteczek metanu i chloru w mieszaninie, bardziej prawdopodobne będą reakcje pomiędzy samymi rodnikami. W ich wyniku powstają obojętne cząsteczki. W ten sposób kończy się proces chlorowania. Istnieją trzy możliwe zdarzenia, które prowadzą do zakończenia tego procesu:



reakcja
łańcuchowa

- O reakcji fluorowcowania metanu mówi się, że jest **reakcją łańcuchową**. Wynika to z tego, że jej przebieg składa się z serii etapów, a w każdym z etapów powstaje reaktywna substancja przyczyniająca się do rozpoczęcia następnego etapu – w naszym przykładzie atomy chloru reagują z cząsteczkami metanu, a powstające w ten sposób rodniki metylowe reagują następnie z cząsteczkami chloru, a z kolei tworzone w tej reakcji atomy chloru atakują cząsteczki metanu i wszystkie zdarzenia powtarzają się od początku do czasu wyczerpania substratów w układzie.

Reakcja rodnikowa (wolnorodnikowa) – reakcja z udziałem rodnika lub rodników.

Reakcja łańcuchowa – reakcja chemiczna przebiegająca jako zespół następujących po sobie i wielokrotnie powtarzanych w tej samej sekwencji przemian chemicznych, w których produkt jednej reakcji jest substratem w następnej przemianie.

3.4. Nazewnictwo fluorowcopochodnych *n*-alkanów

nazewnictwo
fluorowco-
pochodnych
n-alkanów

- W nazwach fluorowcopochodnych *n*-alkanów umieszcza się numer atomu węgla, przy którym znajduje się dany atom fluorowca (wyjątkiem jest metan). Atomy węgla w cząsteczce alkanu numeruje się tak, aby atom fluorowca znalazł się przy atomie węgla o jak najniższym numerze. Nazwę podstawników fluorowcowych tworzy się przez dodanie łącznika -o- do nazwy fluorowca, np. 2-jodobutan ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHI}-\text{CH}_3$). W przypadku gdy w cząsteczce związku znajduje się większa od jednościi liczba atomów tego samego rodzaju fluorowca, liczbę tę podaje się w nazwie za pomocą przedrostków: di-, tri-, tetra-, np. 1,2-dichloroetan.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Przepisz zdania do zeszytu wraz z poprawnymi uzupełnieniami wybranymi z nawiasów.
Reakcja bromu z etanem, prowadząca do otrzymania bromoetanu, jest przykładem reakcji [syntezy/analizy/substytucji/spalania]. Pod wpływem światła następuje rozpad cząsteczki [bromu/etanu]. Powstają wtedy [rodniki/kationy/aniony].
- Ustal wzór alkanu, jeśli wiadomo, że podczas spalania 2 objętości tego węglowodoru powstają 4 objętości tlenku węgla(IV) i 6 objętości pary wodnej.
- Nazwij związek:
 - $\text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$
 - $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - $$\begin{array}{cccccccc}
 \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\
 | & | & | & | & | & | & | & | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\
 | & | & | & | & | & | & | & | \\
 \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{H} & \text{H}
 \end{array}$$
- Ile różnych związków może powstać w wyniku monochlorowania *n*-heptanu? Narysuj w zeszycie ich wzory półstrukturalne i zapisz nazwy.
- Zapisz w zeszycie równanie reakcji chemicznych opisujące przemiany przedstawione na schematach.
 - $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$
 - etan $\xrightarrow{\text{Cl}_2, \text{światło lub ciepło}}$ chloroetan
- W dwu identycznych przezroczystych i szczelnie zamkniętych naczyniach umieszczono mieszaniny chloru i metanu o tym samym składzie. Naczynie I wstawiono do ciemnego, chłodnego pomieszczenia, a naczynie II postawiono na parapecie okna. Po kilku dniach zbadano substancje znajdujące się w naczyniach. Jakie substancje można było rozpoznać? Wybierz najbardziej prawdopodobny wariant odpowiedzi.

Przykład	Naczynie I	Naczynie II
A	Cl_2, CH_4	Cl_2, CH_4
B	Cl_2, CH_4	$\text{HCl}, \text{CH}_3\text{Cl}$
C	$\text{HCl}, \text{CH}_3\text{Cl}$	Cl_2, CH_4
D	HCl, CH_4	$\text{HCl}, \text{CH}_3\text{Cl}$

- W wyniku spalania 2,28 g pewnego *n*-alkanu otrzymano 1,92 g sadzy i 4,03 dm³ pary wodnej w przeliczeniu na warunki normalne. Podaj nazwę spalanego alkanu.

PODSUMOWANIE LEKCJI

Właściwości chemiczne alkanów

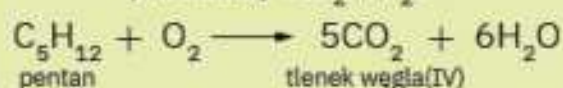
reakcja z tlenem
(spalanie)

reakcja substytucji
(podstawianie)

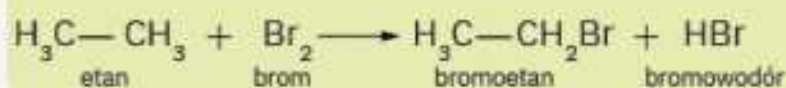
mechanizm
rodnikowy

reakcja z chlorem i bromem (w obecności światła)

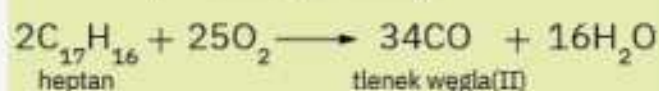
całkowite
produkty CO_2 i H_2O



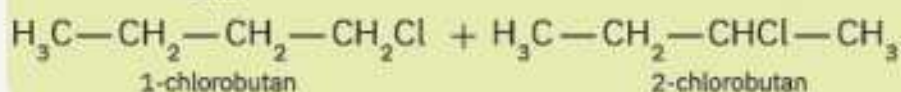
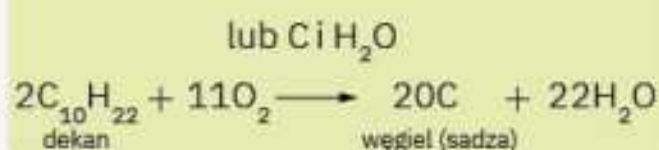
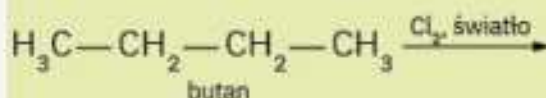
reakcja etanu z bromem



niecałkowite
produkty CO i H_2O



W przypadku alkanów o liczbie atomów węgla
w cząsteczce większej niż dwa możliwa jest
większa liczba produktów, np.:



4. Izomeria

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, co to jest izomeria;
- poznasz dwa rodzaje izomerii: konstytucyjną i położenia podstawnika;
- zapoznasz się z zasadami nazewnictwa rozgałęzionych alkanów i ich fluorowcopochodnych;
- dowiesz się, co to jest rzędowość węgla i jak ją wyznaczyć.

W opisie związków organicznych chemicy rzadko posługują się wzorami sumarycznymi, bo na podstawie tych wzorów często nie można jednoznacznie określić rodzaju związku ani podać jego nazwy.

4.1. Izomeria konstytucyjna

Przyjrzyj się wzorom dwóch alkanów i ich właściwościom fizycznym:

	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$
temp. krzepnięcia	-135°C	-145°C
temp. wrzenia	$0,6^\circ\text{C}$	$-11,5^\circ\text{C}$

Zauważ, że cząsteczki tych związków mają jednakową liczbę atomów węgla i wodoru, czyli mają ten sam wzór sumaryczny: C_4H_{10} . Alkany te różnią się jednak wzajemnym powiązaniem atomów węgla w cząsteczce (pierwszy ma łańcuch prosty, a drugi – łańcuch rozgałęziony), a także posiadają różne właściwości fizyczne.

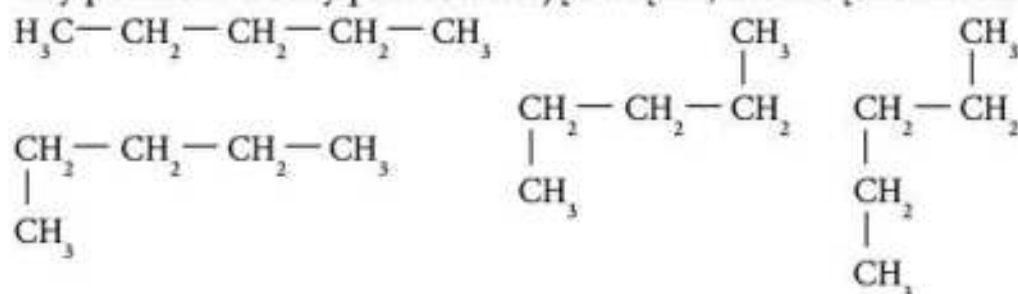
Związki zawierające w cząsteczkach identyczną liczbę atomów poszczególnych pierwiastków, ale różniące się powiązaniem lub przestrzennym ułożeniem tych atomów, nazywamy **izomerami**, a zjawisko ich występowania – **izomerią**. W chemii organicznej izomeria jest bardzo powszechna. Wyróżniamy kilka rodzajów izomerii. Powyższe związki prezentują tzw. **izomerię konstytucyjną**. Izomery konstytucyjne różnią się budową cząsteczki (konstytucją), czyli wzajemnym powiązaniem atomów węgla.

- izomery
- izomeria konstytucyjna

Przykład 1.

Zastanów się i odpowiedz na pytanie.

Czy poniższe wzory przedstawiają związki, które są izomerami?



Rozwiązanie:

Etap 1. Sprawdzamy, z ilu atomów węgla i wodoru są zbudowane przedstawione cząsteczki. Każda cząsteczka zawiera pięć atomów węgla i dwanaście atomów wodoru.

Etap 2. Oceniamy, jak są połączone ze sobą atomy węgla w podanych przykładach. W każdym przypadku tworzą one łańcuchy proste (nierozgałęzione) składające się z pięciu atomów węgla.

Odpowiedź:

Wzory przedstawiają ten sam związek: *n*-pentan (różnią się jedynie sposobem zapisu, wyłącznie na kartce papieru, w dwuwymiarowej przestrzeni).



4.2. Nazewnictwo izomerów konstytucyjnych

podstawniki
alkilowe

Podstawą nazw alkanów o cząsteczkach rozgałęzionych jest najdłuższy prosty łańcuch atomów węgla, jaki można wyróżnić w cząsteczce danego alkanu. Związane z nim pozostałe krótsze łańcuchy boczne nazywa się podstawnikami. Podstawniki składające się z atomów węgla i wodoru to **podstawniki alkilowe** (grupy alkilowe). Nazwy i wzory najprostszych grup alkilowych znajdują się w tabeli 4.1.

Tab. 4.1. Najczęściej występujące podstawniki alkilowe w związkach organicznych

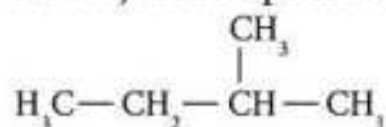
Wzór strukturalny grupy alkilowej	Wzór półstrukturalny grupy alkilowej	Nazwa grupy alkilowej	Określenie stosowane w nazwach alkanów
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_3-	grupa metylowa (metyl)	metrylo-
$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H} - \text{C} & - \text{C} - \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$	grupa etylowa (etyl)	etylo-

nazewnictwo
rozgałęzionych
alkanów

W nazwie alkanu, którego cząsteczki są rozgałęzione (mają podstawniki alkilowe związane z głównym łańcuchem węglowym), podaje się miejsce (numer atomu węgla) i rodzaj podstawnika dołączonego do tego atomu węgla. **Zasady nazewnictwa rozgałęzionych alkanów** pokazano w przykładzie 2.

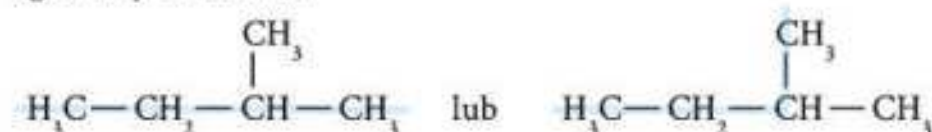
Przykład 2.

Nazwij izomer pentanu:



Rozwiązanie:

Etap 1. Wyszukujemy najdłuższy, prosty łańcuch węglowy w cząsteczce (główny łańcuch).



Składa się on z czterech atomów węgla.

Etap 2. Wpisujemy rdzeń nazwy węglowodoru:

...butan

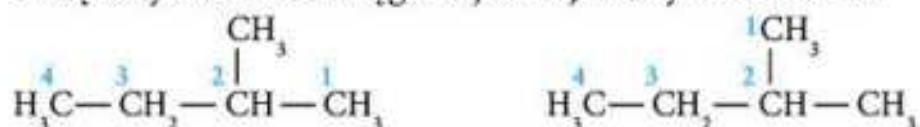
Etap 3. Nazywamy przyłączone do łańcucha głównego podstawniki. W naszym przypadku jest to jeden podstawnik: grupa $-\text{CH}_3$ (metylowa).



Etap 4. Dodajemy do rdzenia nazwy alkanu nazwę podstawnika:

...metylobutan

Etap 5. Numerujemy atomy węgla tak, aby podstawnik (grupa metylowa) był związany z atomem węgla o jak najniższym numerze.



Etap 6. Podajemy w nazwie numer atomu węgla w cząsteczce, przy którym znajduje się grupa metylowa:

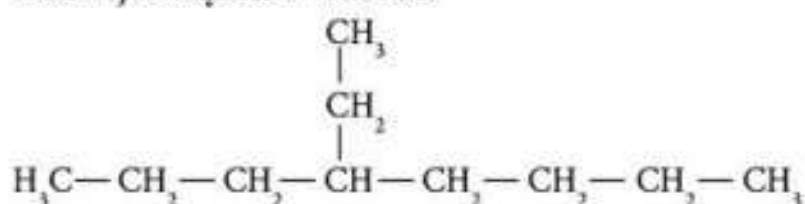
2-metylobutan.

Odpowiedź:

Izomer pentanu to 2-metylobutan.

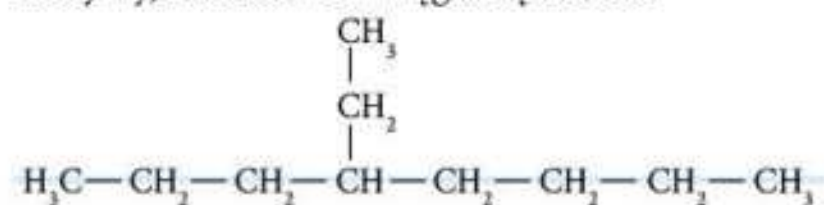
Przykład 3.

Nazwij związek o wzorze:



Rozwiązanie:

Etap 1. Szukamy najdłuższego prostego łańcucha węglowego w cząsteczce. Liczymy, z ilu atomów węgla się składa.



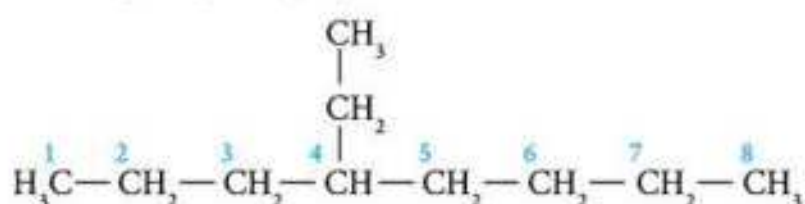
Łańcuch ma osiem atomów węgla (pochodna *n*-oktanu). Piszemy nazwę alkanu:

...oktan

Etap 2. Ustalamy nazwę podstawnika i uzupełniamy nazwę alkanu o nazwę podstawnika:

...etylooktan

Etap 3. Numerujemy atomy węgla tak, aby numer atomu węgla z podstawnikiem był najmniejszy.



Etap 4. Uzupełniamy nazwę związku:

4-etylooktan

Odpowiedź:

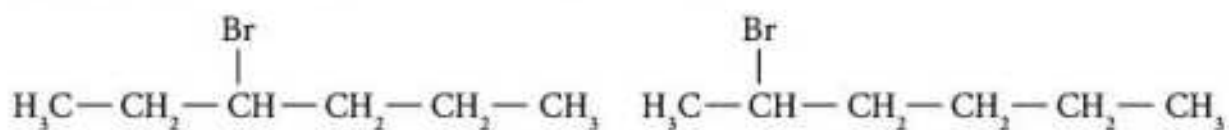
Przedstawiony alkan to 4-etylooktan.



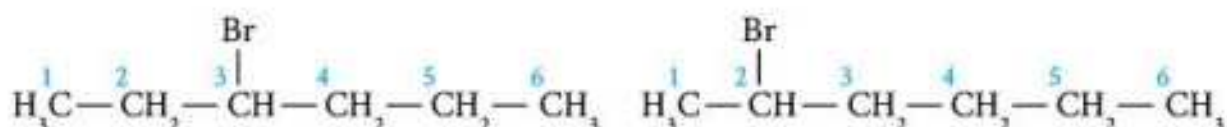
4.3. Izomeria położenia podstawnika

Przyjrzyj się wzorom półstrukturalnym związków:

izomeria położenia
podstawnika

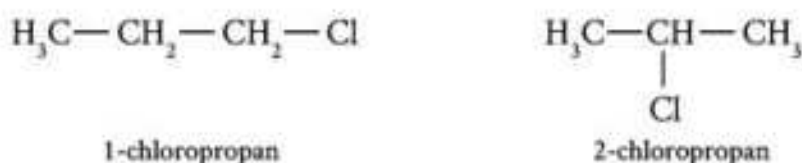


Każdy z nich jest pochodną *n*-heksanu (najdłuższy prosty łańcuch węglowy w cząsteczkach tych związków składa się z 6 atomów węgla) i w swych cząsteczkach zawiera ten sam **podstawnik – atom bromu**. Jednak różnią się numerem atomu węgla, przy którym znajduje się ten podstawnik:



Oba związki mają identyczny wzór sumaryczny: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$. Różnią się wzajemnym powiązaniem atomów w cząsteczce, są więc izomerami. Reprezentują szczególny przypadek izomerii konstytucyjnej – są przykładem **izomerów położenia podstawnika** – związków, które mają jednakowy wzór sumaryczny i różnią się jedynie położeniem podstawnika w łańcuchu głównym (najdłuższym prostym łańcuchu węglowym).

Innym przykładem izomerii położenia podstawnika są dwa związki różniące się miejscem położenia atomu chloru w cząsteczce:

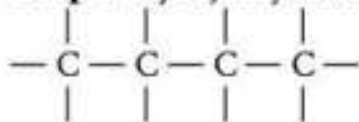


Przykład 4.

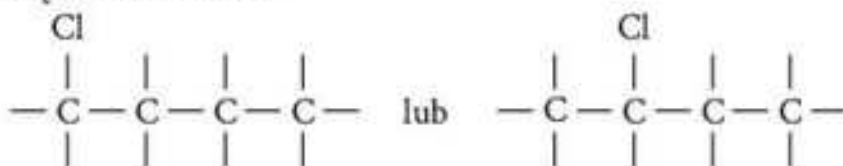
Narysuj wzory półstrukturalne monochloropochodnych *n*-alkanu, których cząsteczki różnią się położeniem podstawnika (chloru) i zawierają 4 atomy węgla w cząsteczce. Nazwij je.

Rozwiązanie:

Etap 1. Rysujemy łańcuch węglowy zbudowany z czterech atomów węgla.



Etap 2. Wskazujemy miejsca (atomy węgla), do których mógłby przyłączyć się atom chloru.



$$\begin{array}{ccccccc} \text{Cl} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ | & | & | & | & & | & | & | & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} & \text{lub} & \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | & & | & & | & & | & & | & \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \end{array}$$
$$\text{ClCH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \text{ oraz } \text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$

1-chlorobutan
2-chlorobutan

algorytm nazywa-
nia izomerów poło-
żenia podstawnika

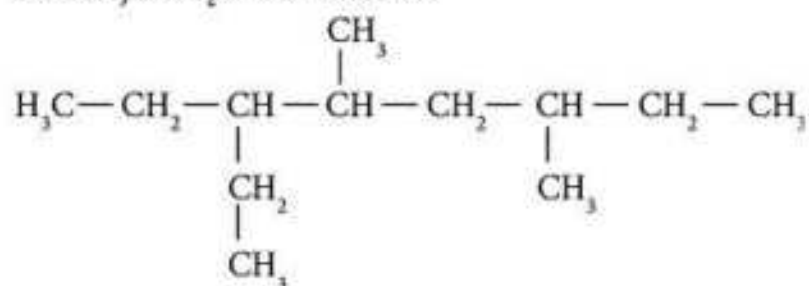
- Tab. 4.2. Przedrostki stosowane w nazwach związków na określenie liczby tego samego rodzaju podstawników

Liczba podstawników tego samego rodzaju	Przedrostek stosowany przed nazwą podstawnika
1	nie stosuje się przedrostków
2	di-
3	tri-
4	tetra-
5	penta-



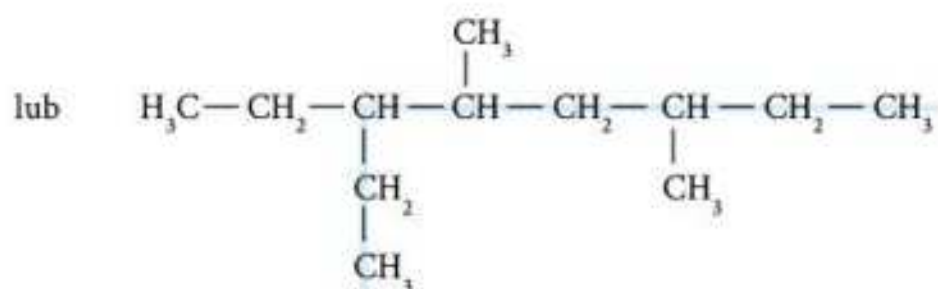
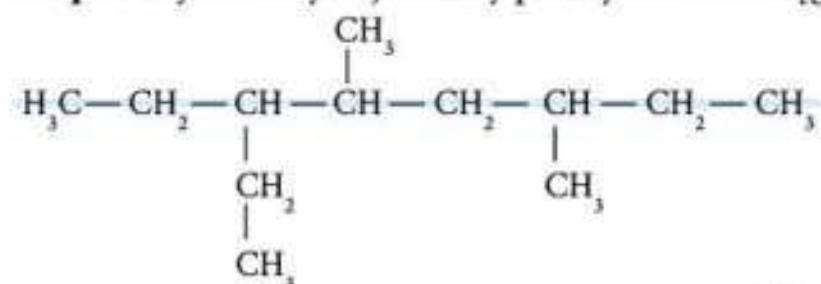
Przykład 5.

Nazwij związek o wzorze:



Rozwiązanie:

Etap 1. Wybieramy najdłuższy prosty łańcuch węglowy:



Etap 2. Zliczamy atomy węgla w najdłuższym łańcuchu i zapisujemy trzon nazwy związków:

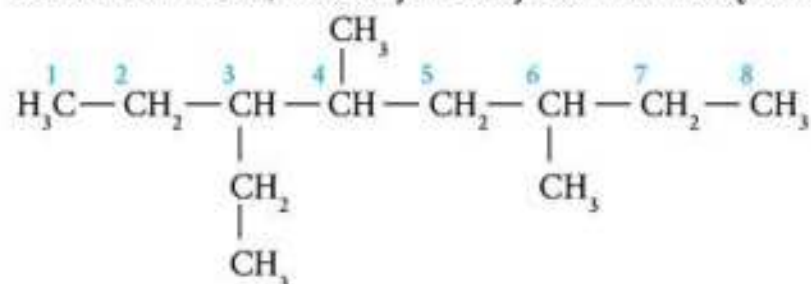
...oktan

Etap 3. Określamy rodzaj i liczbę podstawników.

W cząsteczce znajdują się trzy podstawniki: grupa etylowa i dwie grupy metylowe.

Etap 4. Numerujemy atomy węgla w łańcuchu głównym.

Stosujemy kolejno zasady nazewnictwa wymienione powyżej. Wybieramy najdłuższy łańcuch i rozważamy numerację. Zauważ, że w zależności od strony, od której będziemy numerować łańcuch, otrzymamy różne zestawy liczb odpowiadających atomom węgla połączonych z podstawnikami. Od strony lewej będą to liczby 3, 4, 6, natomiast od prawej 3, 5, 6. W zestawach porównujemy pierwszą cyfrę, którą się one między sobą różnią. Wybieramy ten zestaw liczb, w którym ta cyfra ma niższą wartość, czyli 3, 4, 6.



Etap 5. Tworzymy nazwę.

Na początku podajemy nazwy podstawników wraz z numerami atomów węgla, przy których się znajdują. W nazwie związku nazwy podstawników wymienia się w kolejności alfabetycznej. Prawie gotowa nazwa rozpatrywanego związku brzmi:

3-etylo-4,6-...metylooktan

Etap 6. Określamy liczbę podstawników tego samego rodzaju i uzupełniamy nazwę związku:

3-etylo-4,6-dimetylooktan

Odpowiedź:

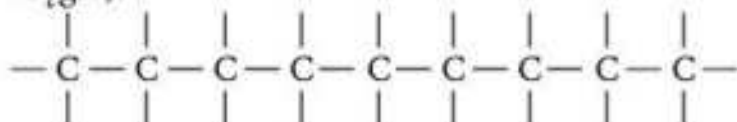
Przedstawiony w zadaniu związek to 3-etylo-4,6-dimetylooktan.

Przykład 6.

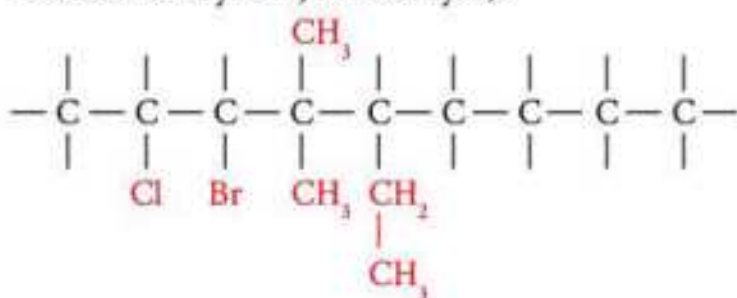
Narysuj wzór strukturalny 3-bromo-2-chloro-5-etylo-4,4-dimetylononanu.

Rozwiązanie:

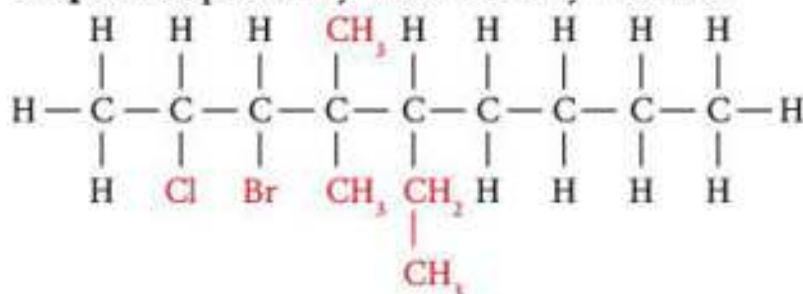
Etap 1. Wyznaczamy główny łańcuch węglowy (nonan posiada 9 atomów węgla).



Etap 2. Dodajemy podstawniki zgodnie z nazwą związku (3-bromo-2-chloro-5-etylo-4,4-dimetylo).



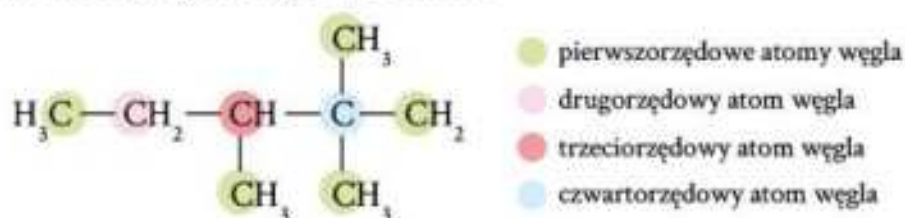
Etap 3. Uzupełniamy wzór o atomy wodoru.

**3.4. Rzędowość węgla**

W chemii organicznej wprowadzono pojęcie rzędowości atomu węgla, które dotyczy każdego atomu węgla o hybrydyzacji sp^3 w cząsteczce. Rzędowość takiego atomu węgla wskazuje, z iloma innymi atomami węgla łączy się rozpatrywany atom. I tak: atom węgla pierwszorzędowy łączy się bezpośrednio tylko z jednym atomem węgla, drugorzędowy – z dwoma innymi atomami węgla, trzeciorzędowy – z trzema atomami węgla, a czwartorzędowy – z czterema innymi atomami węgla.

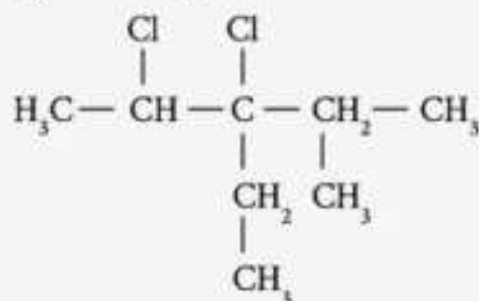
◀ rzędowość węgla

Na przykład w cząsteczce 2,2,3-trimetylopentanu wyróżniamy atomy węgla o wszystkich możliwych rzędowościach:

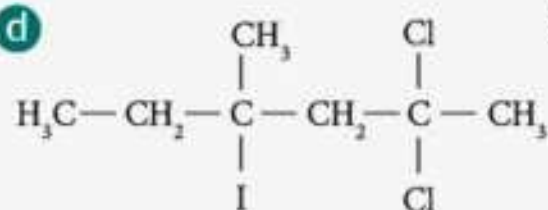
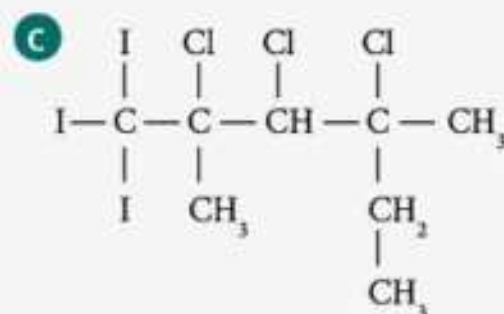
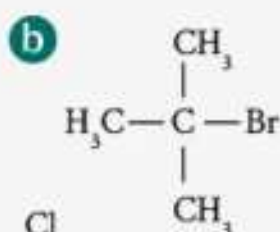
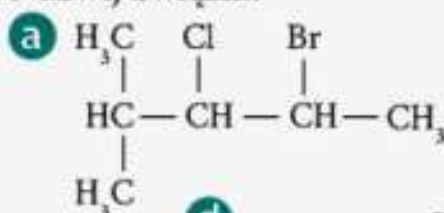


ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Wskaż cechy, które są identyczne dla wszystkich izomerów:
 - budowa przestrzenna cząsteczki
 - masa cząsteczkowa
 - rodzaje pierwiastków wchodzących w skład związku
 - liczba atomów poszczególnych pierwiastków w cząsteczce
 - sposób powiązania atomów w cząsteczce
- Zapisz w zeszycie zdanie z poprawnym zakończeniem. Rzędowość węgla to:
 - rząd wielkości atomu węgla.
 - stosunek objętości całej cząsteczki do objętości, jaką zajmują w niej atomy węgla.
 - liczba innych atomów węgla związanych z rozpatrywanym atomem węgla o hybrydyzacji sp^3 .
 - liczba par (rzędów) atomów węgla występujących w cząsteczce.
- Narysuj w zeszycie wzory wszystkich możliwych izomerów o wzorze C_6H_{14} i je nazwij.
- Określ rzędowość atomów węgla w związku o wzorze:



- Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne:
 - 3-bromoheksanu
 - 2,2-dimetylopropanu
 - 1,3,4-trichloropentanu
 - 2-bromo-4-chloro-2-metyloheksanu
- Nazwij związki.



- Napisz w zeszycie, jaki związek lub jakie związki mogą powstać w wyniku monochlorowania 2,2-dimetylopropanu. Nazwij produkt lub produkty tej reakcji.

PODSUMOWANIE LEKCJI

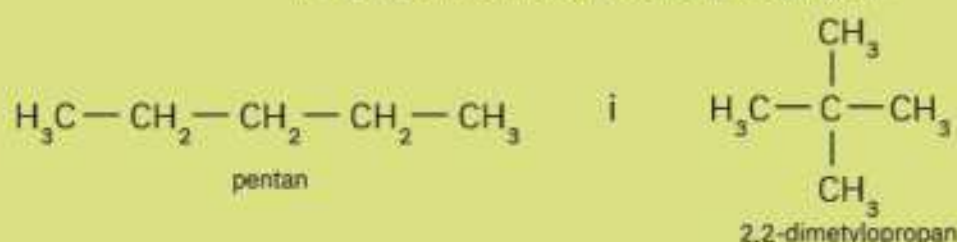
Izomeria

Zjawisko występowania cząsteczek o takim samym wzorze sumarycznym różniących się sposobem i kolejnością powiązania atomów lub też rozmieszczeniem atomów w przestrzeni. Cząsteczki te nazywa się izomerami.

Izomeria konstytucyjna

Zjawisko występowania cząsteczek o takim samym składzie, ale o różnym sposobie i innej kolejności powiązania atomów węgla w cząsteczkach.

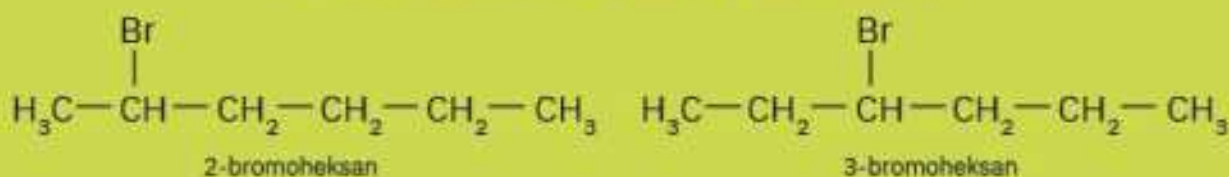
Przykład izomerów konstytucyjnych:



Izomeria położenia podstawnika

Zjawisko występowania związków chemicznych o takim samym wzorze sumarycznym, których cząsteczki mają identyczny najdłuższy prosty łańcuch węglowy i różnią się położeniem tego samego rodzaju podstawnika.

Przykład izomerów położenia podstawnika:



5. Cykloalkany

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę i właściwości cykloalkanów.

Dotąd zajmowaliśmy się alkanami, czyli węglowodorami nasyconymi, których cząsteczki składają się z atomów węgla tworzących łańcuchy otwarte. Atomy węgla mają zdolność do łączenia się także w łańcuchy zamknięte. Dlatego obok alkanów istnieje grupa węglowodorów nasyconych o cząsteczkach w kształcie pierścieni – są to cykloalkany.

5.1. Budowa i nazewnictwo cykloalkanów i ich pochodnych

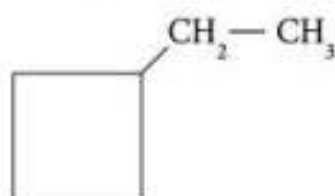
nazewnictwo
cykloalkanów

W cykloalkanach atomy węgla są połączone w pierścień. Najprostszy z nich zawiera 3 atomy węgla w cząsteczce. Przykłady cykloalkanów zawierających do 6 atomów węgla w cząsteczce zamieszczono w tabeli 5.1. Nazwę cykloalkanu tworzy się od nazwy alkanu o identycznej liczbie atomów węgla, a do niej dodaje się przedrostek cyklo-.

Tab. 5.1. Nazwy i wzory cykloalkanów

Nazwa cykloalkanu	cyklopropan	cyklobutan	cyklopentan	cykloheksan
Pełny wzór strukturalny				
Wzór półstrukturalny				
Wzór kreskowy				
Wzór sumaryczny	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}

Cząsteczki cykloalkanów mogą zawierać podstawniki, na przykład alkilowe. Nazwy związków o takich cząsteczkach tworzymy przez podanie nazwy podstawnika przed nazwą cykloalkanu, na przykład węglowodór o wzorze:



to etylcyklobutan.

Zauważ, że wzór związku jest przedstawiony dwoma sposobami: cykloalkan jest opisany wzorem kreskowym, a podstawniki – wzorami półstrukturalnymi. Chemicy bardzo często przedstawiają cykloalkany za pomocą kresek, natomiast do zapisu ich podstawników używają wzorów półstrukturalnych, a czasem także pełnych wzorów strukturalnych.

W przypadku jednego podstawnika w cykloalkanie nie podaje się jego położenia, gdyż mimo braku w nazwie numeru atomu węgla, przy którym znajduje się podstawnik, nazwa jednoznacznie opisuje budowę cząsteczki związku.

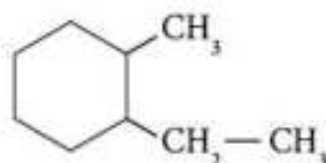
Jeśli w pierścieniu cząsteczki cykloalkanu znajdują się atomy fluorowców, postępuje się tak samo. Związek o wzorze przedstawionym na marginesie obok to bromocyklopentan.



Gdy pierścień cykloalkanu zawiera więcej niż jeden podstawnik, to nazywanie związku rozpoczynamy od ponumerowania atomów węgla, przy których znajdują się podstawniki. Pierwszy atom węgla to atom związany z podstawnikiem o nazwie zaczynającej się na literę pojawiającą się jako pierwsza w alfabecie. Następnie numerowanie kontynuujemy w kierunku najbliższego atomu węgla z następnym podstawnikiem.

Przykład 1.

Nazwij związek o wzorze:

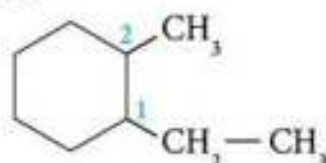


Rozwiązanie:

Etap 1. Ustalamy rodzaj cykloalkanu – jest nim cykloheksan.

Etap 2. Oceniamy rodzaj podstawników przyłączonych do cyklicznego węglowodoru. Są to grupy alkilowe: metylowa i etylowa. Określamy miejsca ich położenia – numerujemy atomy węgla w pierścieniu.

Jeśli mamy dwa podstawniki, kierujemy się kolejnością alfabetyczną. Numerowanie rozpoczynamy od atomu węgla związanego z grupą etylową. Nadawanie numerów odbywa się tak, aby atom węgla związany z grupą metylową miał kolejny najniższy numer:



Etap 3. Tworzymy nazwę związku (wymieniamy podstawniki w kolejności alfabetycznej): 1-etylo-2-metylocykloheksan

Odpowiedź: Nazwa związku to: 1-etylo-2-metylocykloheksan.

Przykład 2.

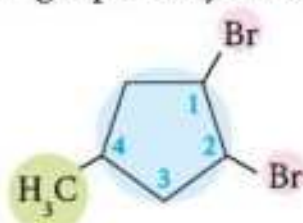
Narysuj 1,2-dibromo-4-metylocyklopentan.

Rozwiązanie:

Etap 1. Rysujemy cyclopentan, który jest głównym elementem cząsteczki.

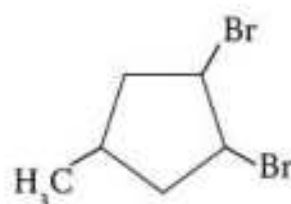


Przy pierwszym i drugim atomie węgla znajduje się atom bromu, a przy czwartym – grupa metylowa:



1,2-dibromo-4-metylocyklopentan

Wzór związku z zadania to:

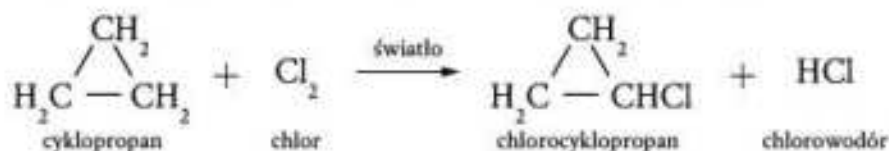


5.2. Właściwości chemiczne cykloalkanów

► Cykloalkany ulegają tym samym reakcjom, co alkanany, czyli reakcji z tlenem i reakcji fluorowania.

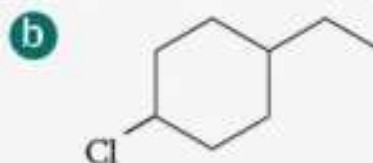
Reakcje spalania cykloalkanów przebiegają – podobnie jak alkanów – z wydzielaniem ciepła.

Ilustracja reakcji substytucji może być reakcja cyklopropanu z chlorem:



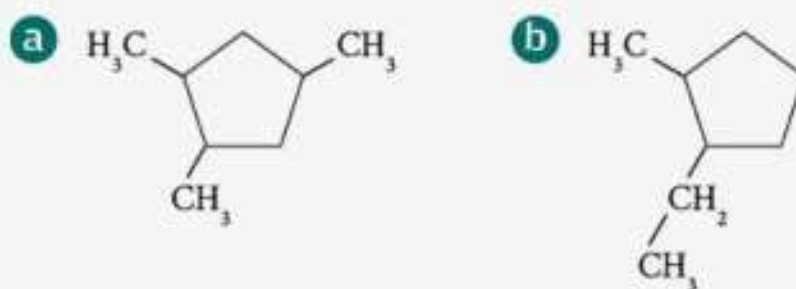
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Narysuj w zeszycie wzory (strukturalny, półstrukturalny) cykloalkanu zawierającego 7 atomów węgla w cząsteczce i jeden podstawnik etylowy. Nazwij go.
- Posługując się wzorem sumarycznym cykloalkanu, napisz w zeszycie reakcję spalania cyclopropanu, w wyniku której powstają:
a) tlenek węgla(IV) i woda, b) węgiel i woda.
- Zamień kreskowe wzory związków na wzory półstrukturalne. Narysuj je w zeszycie.



4. Napisz w zeszycie równanie reakcji otrzymywania bromocykloheksanu.
5. Narysuj w zeszycie wzory strukturalne następujących związków:
- a) 1,2,3-trimetylocyklopropan b) 1-bromo-3-metylocyklobutan

6. Podaj nazwy związków:

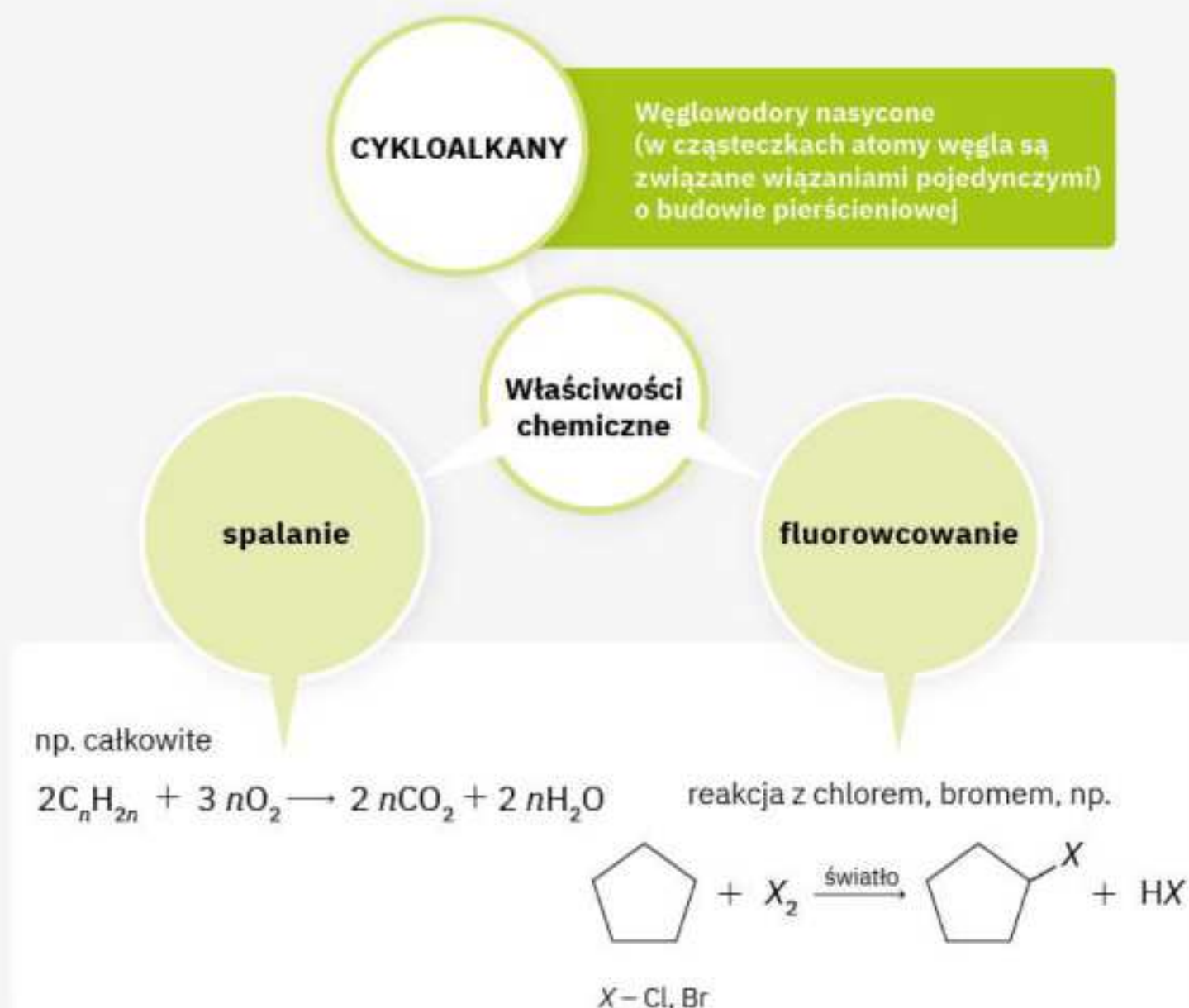


7. Zapoznaj się z danymi zawartymi w tabeli i odpowiedz na pytania.

Nazwa cykloalkanu	Temperatura wrzenia [°C]	Temperatura topnienia [°C]
cyklopropan	-32,8	-126,9
cyklobutan	12,5	-90,6
cyklopentan	49,3	-93,6
cykloheksan	80,7	6,5

- a) Czy można znaleźć zależności między temperaturą wrzenia lub topnienia cykloalkanów a liczbą atomów węgla w cząsteczce cykloalkanu?
 b) Jaki stan skupienia mają poszczególne cykloalkany w temperaturze 25°C i 0°C?

PODSUMOWANIE LEKCJI



6. Alkeny – nazewnictwo, właściwości fizyczne, otrzymywanie

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, jak są zbudowane alkeny;
- poznasz nazwy i właściwości fizyczne alken-1-enów;
- uzyskasz informacje na temat otrzymywania alkenów w reakcji eliminacji.

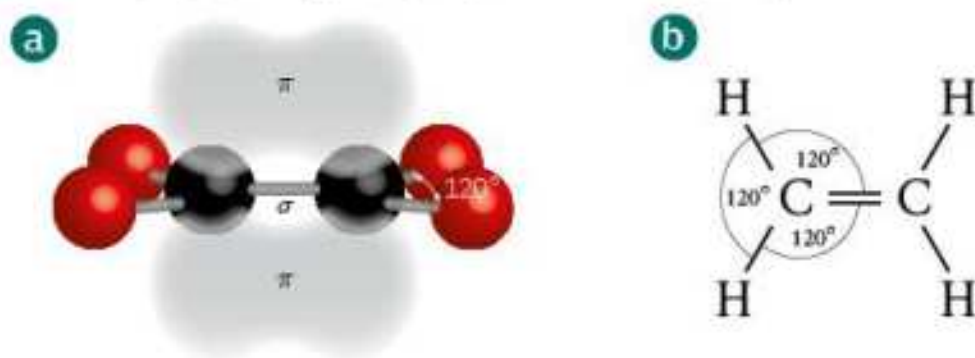
Niektóre owoce, takie jak np. banany, zbiera się, kiedy są jeszcze zielone, aby nie uległy zepsuciu w czasie transportu. Tuż przed sprzedażą poddaje się je działaniu pewnego gazu, który sprawia, że owoce nagle dojrzewają – nabierają smaku i właściwego wyglądu. Gaz ten jest hormonem roślinnym odpowiadającym za kiełkowanie i kwitnienie roślin, dojrzewanie owoców, a także usychanie oraz brązowienie liści i płatków kwiatów. Pod względem chemicznym jest to najprostszy przedstawiciel alkenów.

6.1. Budowa i nazewnictwo alkenów

budowa alkenów ▶ Alkeny są to węglowodory, w cząsteczkach których występuje jedno wiązanie podwójne pomiędzy atomami węgla. Atomy węgla tworzące to wiązanie znajdują się w stanie wzbudzonym sp^2 , a samo wiązanie zawiera jedno wiązanie σ i jedno wiązanie π (poznaleś/poznałaś je w pierwszej klasie).

Związki organiczne, które zawierają co najmniej jedno wiązanie wielokrotne, są nazywane związkami nienasyconymi. Alkeny są przykładem **węglowodorów nienasyconych**.

Wśród licznej grupy alkenów można wyróżnić związki, które w cząsteczkach mają jedno wiązanie podwójne przy pierwszym atomie węgla (tab. 6.1.). Najprostszym alkenem jest eten o wzorze C_2H_4 (rys. 6.1.). Alkeny tworzą szereg homologiczny (cząsteczka każdego następnego alkenu różni się od poprzedniego stałym członem: grupą $-CH_2-$). Ogólny wzór sumaryczny alkenów to C_nH_{2n} .



Rys. 6.1. Schemat budowy cząsteczki etenu: a) model orbitalowy, b) wzór strukturalny.

Nazwy alkenów tworzy się od nazw alkanów o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce przez zamianę końcówki -an na -en. W nazwie alkenów, począwszy od związku zawierającego 4 atomy węgla w cząsteczce, umieszcza się także numer atomu węgla (lokant), przy którym jest położone wiązanie podwójne. Lokant (czyli wspomnianą liczbę) rozdziela się myślnikami i umieszcza tuż przed końcówką -en, na przykład: but-1-en.

◀ nazewnictwo alkenów

Tab. 6.1. Alkeny, homologi etenu

Nazwa alkenu	Wzór półstrukturalny	Wzór sumaryczny	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura wrzenia [°C]
eten	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	C_2H_4	-169,1	-103,7
propen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	C_3H_6	-185,2	-47,7
but-1-en	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_4H_8	-185,3	-6,3
pent-1-en	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_5H_{10}	-165,4	30
heks-1-en	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_6H_{12}	-139,8	63,5
hept-1-en	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_7H_{14}	-119	93
okt-1-en	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_8H_{16}	-104	122,5
non-1-en	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_9H_{18}	-81,3	146
dek-1-en	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	-87	171

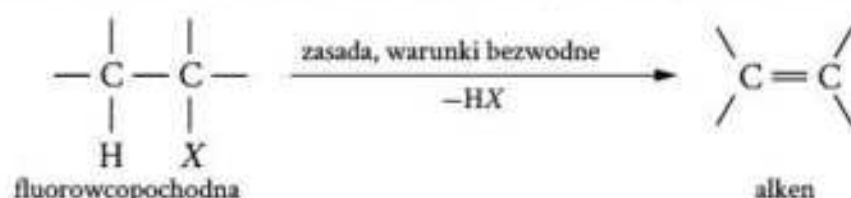
6.2. Właściwości fizyczne alkenów

Alkeny mają zbliżone właściwości fizyczne do odpowiadających im alkanów. Są związkami niepolarnymi: słabo rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych (np. wodzie), ale dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Ich temperatury wrzenia i topnienia zamieszczono w tabeli 6.1. Zauważ, że wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce rosną temperatury topnienia i wrzenia alkenów.

◀ właściwości fizyczne alkenów

6.3. Otrzymywanie alkenów z fluorowcopochodnych – reakcja eliminacji

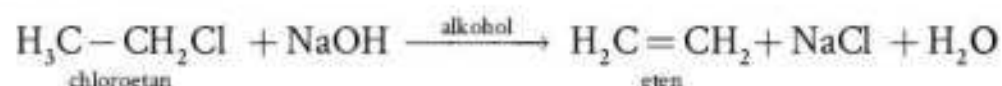
Z fluorowcopochodnych alkanów można otrzymać alkeny przez odłączenie fluorowcowodoru. Reakcję tę można opisać za pomocą schematu:



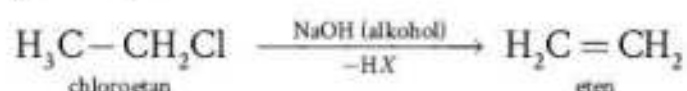
Proces ten polega na odszczepieniu atomów (wodoru i fluorowca) od dwóch sąsiadujących atomów węgla i nosi nazwę **reakcji eliminacji**. Reakcja elimina-

◀ reakcja eliminacji

cji fluorowcopochodnych alkanów wymaga użycia zasad (roztworów KOH lub NaOH) w roztworze alkoholu (koniecznie w środowisku bezwodnym). Najprostszym jej przykładem jest reakcja otrzymania etenu z chloroetanu, którą opisuje następujące równanie:

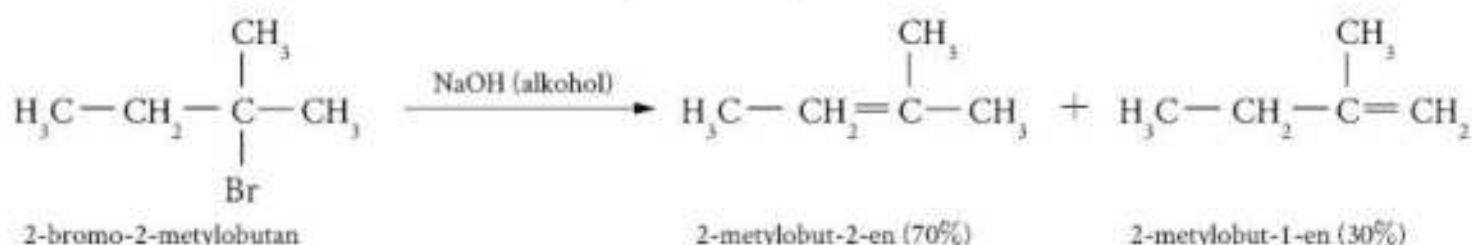


W chemii organicznej rzadko posługujemy się pełnym równaniem chemicznym z uwagi na często powstające w reakcji produkty uboczne i wynikające z tego trudności w zbilansowaniu równania reakcji. Nie będzie więc błędem, jeśli powyższe równanie opiszemy schematem:



W przypadku fluorowcopochodnych alkanów o większych cząsteczkach reakcje eliminacji prowadzą zawsze do otrzymania mieszaniny produktów. Można jednak przewidywać, który z nich będzie produktem głównym (występującym w produktach w większej ilości). Zaobserwowano bowiem, że głównym produktem reakcji eliminacji HX z fluorowcopochodnych alkanów zachodzących w obecności zasad są alkeny, w których jako produkt główny powstaje alken zawierający maksymalną liczbę grup alkilowych przy atomach węgla połączonych wiązaniem podwójnym (powstające alkeny są bardziej rozgałęzione).

Przykładem reakcji eliminacji, w której obowiązuje ta reguła, jest reakcja eliminacji HBr z 2-bromo-2-metylobutanu przedstawiona na schemacie:



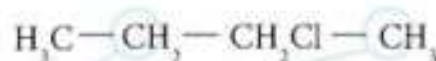
Przykład

Określ produkt główny i uboczny reakcji eliminacji chlorowodoru z 2-chlorobutanu w obecności zasady.

Rozwiązanie:

Etap 1. Rysujemy wzór cząsteczki 2-chlorobutanu.

Zauważamy, że atom wodoru może być oderwany od pierwszego lub trzeciego atomu węgla.



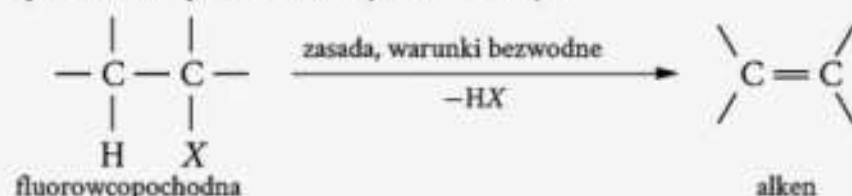
Atomy węgla, które sąsiadują z atomem węgla związanym z atomem chloru.
Od nich może zostać oderwany atom wodoru.



- Budowa wiązania podwójnego:



- Alkeny można otrzymać w wyniku reakcji eliminacji:



- Produktem głównym reakcji eliminacji fluorowcowodoru z fluorowcopochodnych alkanów zachodzących w obecności zasad są alkeny, w cząsteczkach których atomy węgla tworzące wiązanie podwójne mają maksymalną liczbę grup alkilowych przy atomach węgla połączonych uprzednio wiązaniem podwójnym (powstające alkeny są bardziej rozgałęzione).

7. Alkeny – właściwości chemiczne

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz reakcje chemiczne, którym ulegają alkeny;
- dowiesz się, co to jest reakcja przyłączania;
- zdobędziesz wiedzę na temat mechanizmu reakcji przyłączania do alkenów (addycji elektrofilowej).

Obecność wiązania podwójnego w cząsteczce węglowodoru sprawia, że aktywność chemiczna alkenów w porównaniu z alkanami wzrasta. Obok wspólnych przemian, którym ulegają obie te grupy związków, pojawia się nowy rodzaj reakcji, który pozwala z alkenów otrzymać większą liczbę i większą różnorodność związków chemicznych wykorzystywanych bezpośrednio lub przekształcanych w kolejne użyteczne dla człowieka substancje.

7.1. Otrzymywanie i badanie właściwości etenu

Doświadczenie

Otrzymywanie etenu przez odwodnienie alkoholu etylowego i badanie jego właściwości

Opis:

W tym doświadczeniu otrzymasz eten i zbadasz jego właściwości (zachowanie wobec bromu i manganianu(VII) potasu oraz palność). W tym celu zestaw aparaturę według schematu przedstawionego na rysunku.





W probówce ssawkowej umieść kilka cm³ alkoholu etylowego, a do poziomej rurki szklanej wsyp i równomiernie rozłóż na jej środku cienką warstwę tlenku glinu. Po zmontowaniu całego zestawu ogrzewaj tlenek glinu pełniący funkcję katalizatora, a następnie ogrzewaj delikatnie alkohol. Może on mocno wrzeć, dlatego trzeba go ogrzewać tak, by nie wlewał się do rurki z katalizatorem, a jednocześnie, by parował i przemieszczał się nad tlenkiem glinu. Jeśli masz trudności z ogrzewaniem zawartości probówki, możesz ją umieścić w zlewce z gotującą się wodą.

Gdy pary alkoholu zaczną przechodzić nad rozgrzanym tlenkiem glinu, rozpocznij zbieranie gazu do 2–3 probówek. Potem rurkę z wydzielającym się gazem umieść w małej zlewce lub probówce z bromem (roztworem bromu w tetrachlorometanie), a po zaobserwowaniu zmian przenieś do naczynia z rozcieńczonym wodnym zakwaszonym roztworem manganianu(VII) potasu.



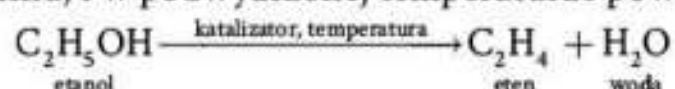
Zbadaj palność zebranego gazu.

Obserwacje:

Podczas ogrzewania alkoholu etylowego w obecności tlenku glinu w probówce nad wodą zbiera się bezbarwny gaz. Roztwory bromu i manganianu(VII) potasu ulegają odbarwieniu. Zebrany gaz jest palny.

Wnioski:

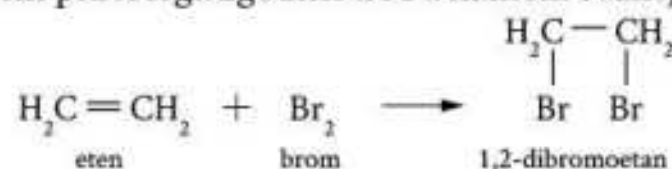
W wyniku odwodnienia alkoholu etylowego w obecności katalizatora, którym jest tlenek glinu, i w podwyższonej temperaturze powstaje eten:



właściwości etenu ▶

Eten jest gazem bezbarwnym, nie ma zapachu. Reaguje z bromem i manganianem(VII) potasu.

Reakcja z bromem przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



7.2. Reakcja alkenów z tlenem (reakcja spalania)

reakcja alkenów z tlenem ▶

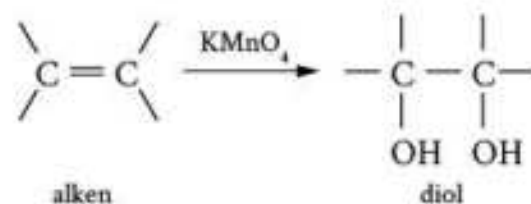
Alkeny, jak wszystkie węglowodory, są palne. W zależności od dostępu tlenu i długości łańcucha węglowego w cząsteczce alkenu w reakcji spalania mogą powstawać różne produkty: tlenek węgla(IV) i woda bądź woda oraz tlenek węgla(II) lub sadza.

7.3. Reakcja alkenów z manganianem(VII) potasu

Reakcja alkenów z manganianem(VII) potasu w środowisku obojętnym na zimno

reakcja alkenów z manganianem(VII) potasu w środowisku obojętnym ▶

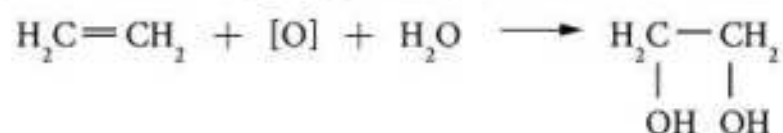
W środowisku obojętnym pod wpływem dowolnego alkenu różowofioletowe zabarwienie wodnego obojętnego roztworu manganianu(VII) potasu zanika i pojawia się brunatny osad tlenku manganu(IV). W wyniku reakcji utleniania manganianem(VII) potasu z alkenów powstają diole, czyli alkohole zawierające dwie grupy hydroksylowe. Reakcję utleniania alkenu manganianem(VII) w środowisku obojętnym (i na zimno) można przedstawić za pomocą następującego schematu:



Zatem w opisanych warunkach eten reaguje z manganianem(VII) potasu zgodnie z równaniem:



Powyżej przedstawione równanie reakcji utlenienia etenu można zinterpretować jako przyłączenie tlenu i opisać prostszym równaniem:

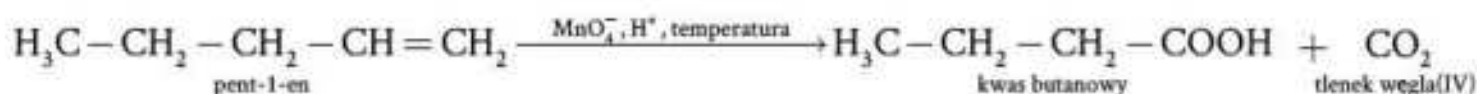


Reakcję z manganianem(VII) potasu prowadzoną w obojętnym środowisku wykorzystuje się między innymi do odróżnienia alkenów od alkanów.

Reakcja alkenów z manganianem(VII) potasu w środowisku kwasowym na gorąco

Alkeny reagują z manganianem(VII) potasu. Reakcja ta prowadzona w środowisku kwasowym (i podwyższonej temperaturze) prowadzi do rozpadu cząsteczek alkenów i powstania nowych związków. Podczas takiej reakcji w cząsteczkach alk-1-enów ugrupowanie $=CH_2$ utlenia się do tlenku węgla(IV), a z pozostałych członów cząsteczki powstaje kwas karboksylowy lub keton, na przykład:

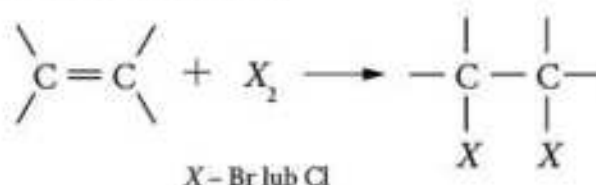
reakcja alkenów
z manganianem(VII)
potasu w środowi-
sku kwasowym



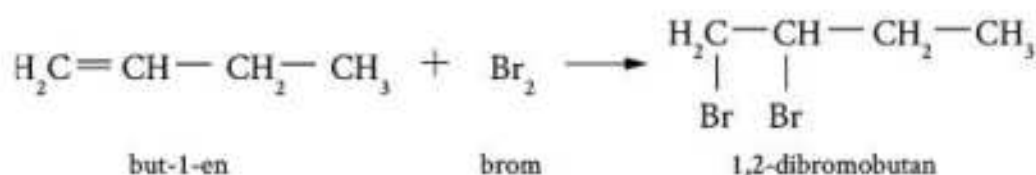
7.4. Reakcja alkenów z fluorowcami (bromem, chlorem)

Wszystkie alkeny reagują z bromem lub chlorem. W wyniku tych reakcji powstają difluorowcopochodne alkanów:

reakcja alkenów
z fluorowcami

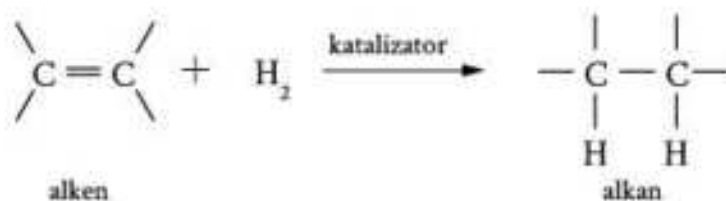


Przykładem omawianej reakcji jest reakcja bromu z but-1-enem:



7.5. Reakcja alkenów z wodorem – uwodornianie

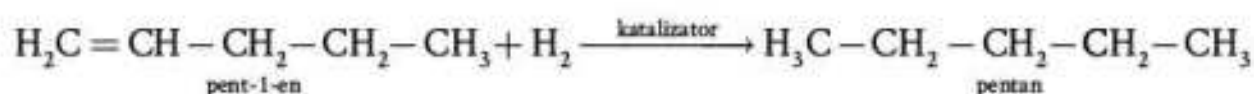
Alkeny w obecności odpowiedniego katalizatora przylączają wodór. W wyniku tej reakcji powstaje alkan:

reakcja alkenów
z wodorem

Proces przyłączania wodoru prowadzony na skalę przemysłową nazywa się uwodornianiem. Katalizatorami w tej reakcji są sproszkowane metale, najczęściej nikiel, pallad lub platyna. Reakcja etenu z wodorem przebiega zgodnie z równaniem reakcji:

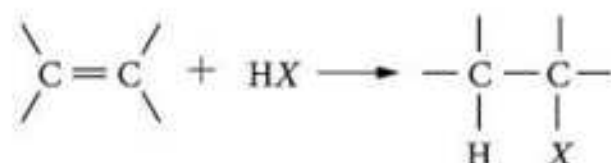


Innym przykładem reakcji uwodornienia jest reakcja pent-1-enu z wodorem:

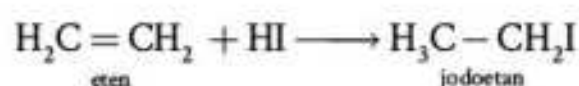


7.6. Reakcja alkenów z fluorowcowodorami (HCl, HBr, HI)

- Do wiązania podwójnego w cząsteczce alkenu mogą się przyłączać cząsteczki kwasów: chlorowodorowego, bromowodorowego, jodowodorowego. Schemat tej reakcji przedstawia równanie:



Produktem reakcji fluorowcowodorów z alkenami są monofluorowcopochodne alkanów. Przykładem takiej reakcji jest reakcja etenu z jodowodorem, którą opisuje równanie:



Reakcja fluorowcowodorów z alkenami o liczbie atomów węgla w cząsteczce większej niż 2 nie zachodzi przypadkowo. Istnieje prawidłowość, która określa rodzaj powstających produktów – jest to tzw. **reguła Markownikowa**. Jej treść, w dużym uproszczeniu, jest następująca:

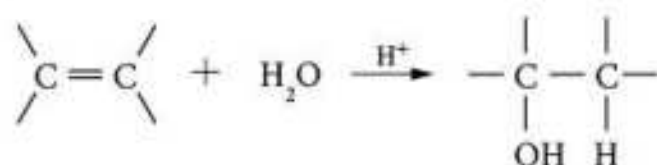
Reguła Markownikowa: Podczas przyłączania fluorowcowodoru do wiązania podwójnego atom wodoru przyłącza się do tego atomu węgla, który jest połączony z większą liczbą atomów wodoru.

Kierując się podaną regułą, łatwo można określić główny produkt reakcji bromowodoru z propenem:

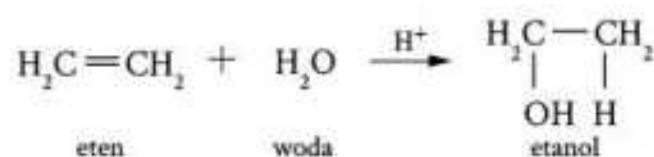


7.7. Reakcja alkenów z wodą

- Alkeny przyłączają wodę w obecności kwasu jako katalizatora. Produktem tej reakcji jest alkohol:

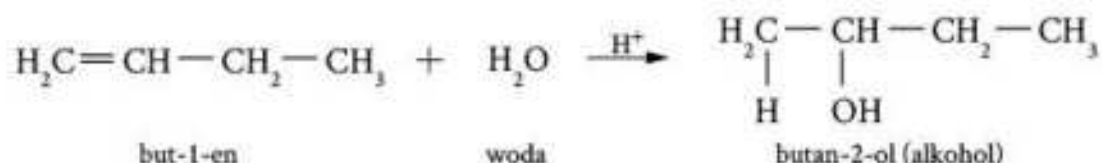


W ten sposób w przemyśle otrzymuje się alkohole o małych masach cząsteczkowych. Przykładem tej przemiany jest reakcja etenu z wodą:



Reakcję tę prowadzoną w podwyższonej temperaturze wykorzystuje się w przemyśle do produkcji etanolu.

Podczas ustalania głównych produktów reakcji hydratacji alkenów o niesymetrycznych cząsteczkach także można kierować się regułą Markownikowa. Na przykład w reakcji but-1-enu z wodą głównym produktem jest butan-2-ol:



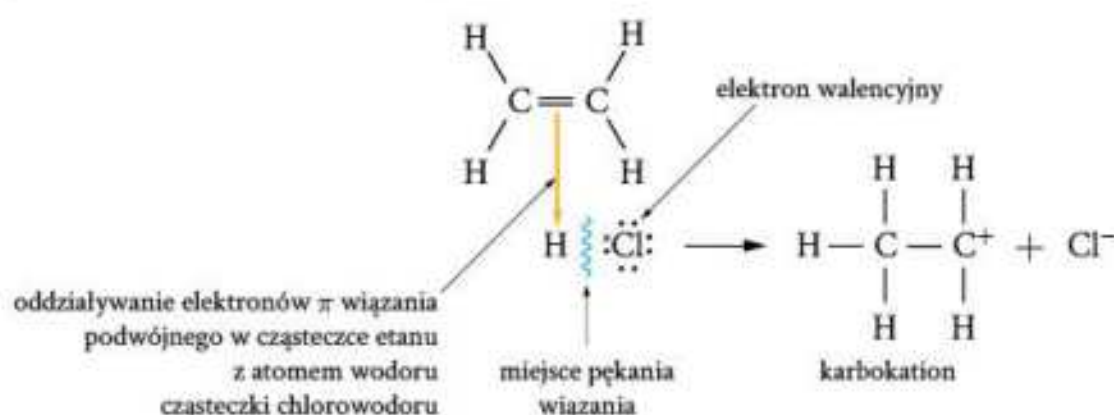
7.8. Mechanizm reakcji addycji fluorowców, fluorowcówodorów i wody do alkenów

Przylączenie fluorowcówodorów (HCl, HBr, HI)

Podczas prowadzenia tej reakcji przepuszcza się suchy, gazowy fluorowcówodor przez ciekły alken. W tych warunkach fluorowcówodor nie ulega dysocjacji elektrolitycznej. W pierwszym etapie reakcji cząsteczka fluorowcówodoru, która jest spolaryzowana, oddziałuje dodatnim biegunem z elektronami wiązania π alkenu. Powoduje to rozpad wiązania pomiędzy wodorem a fluorowcem (elektrony tworzące wiązanie pozostają przy fluorowcu). Jednocześnie kation wodoru z elektronami wiązania π formuje nowe wiązanie σ i tym samym łączy się z jednym z dwóch atomów węgla tworzących wiązanie podwójne w cząsteczce alkenu. W związku z przemieszczeniem elektronów π drugi atom węgla tworzący wiązanie podwójne uzyskuje dodatni ładunek. Kation, który powstaje, jest ogólnie nazywany **karbokationem**. Powyższe zjawisko na przykładzie addycji chlorowodoru do etenu przedstawiono na schemacie.

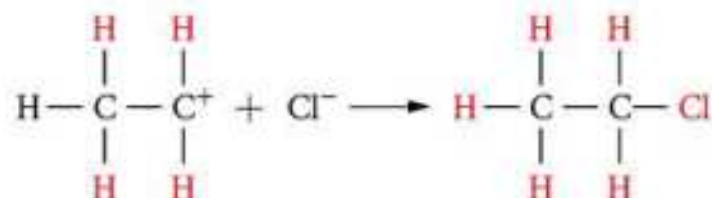
przylączenie fluorowcówodorów – mechanizm

1.



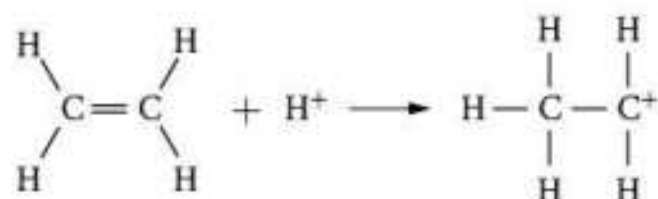
Powstały karbokation jest reaktywny i natychmiast reaguje z anionem chlorkowym:

2.

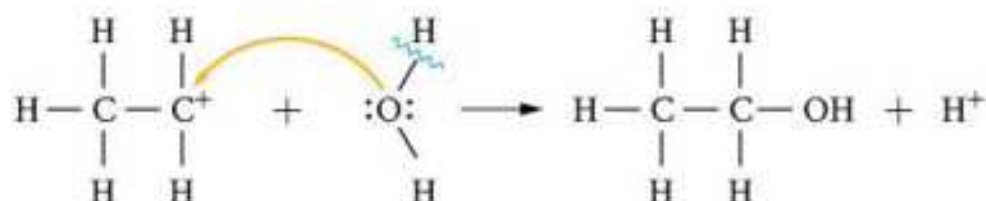


Addycja wody

- Reakcja addycji wody do alkenów zachodzi w obecności kwasów. W pierwszym etapie kation wodoru pochodzący od kwasu oddziałuje z elektronami π wiązania podwójnego i tworzy nowe wiązanie z jednym z atomów węgla. W tym samym czasie na drugim atomie węgla tworzącego wiązanie podwójne powstaje ładunek dodatni. Przyłączenie protonu do etenu przedstawia następujące równanie:

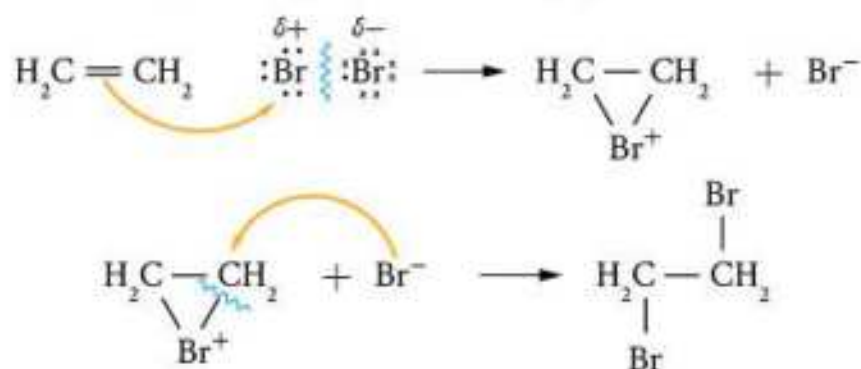


Powstały karbokation oddziałuje natychmiast z cząsteczką wody (jej atomem tlenu). W efekcie następuje odszczepienie kationu wodoru od cząsteczki wody oraz przyłączenie grupy OH– do karbokationu. Addycję wody do karbokationu przedstawia poniższy schemat, na którym zaznaczono miejsce pękania wiązania i wszystkie elektrony walencyjne na atomach w cząsteczce wody.



Addycja fluorowców

- Niepolarna cząsteczka fluorowca, gdy znajdzie się w pobliżu wiązania podwójnego alkenu, ulega polaryzacji: atom fluorowca znajdujący się bliżej tego wiązania zyskuje częściowy ładunek dodatni, natomiast drugi atom tej cząsteczki – częściowy ładunek ujemny. W wyniku oddziaływania bieguna dodatniego cząsteczki fluorowca z wiązaniem podwójnym cząsteczki alkenu następuje przyłączenie kationu fluorowca do jednego z atomów węgla tworzących wiązanie podwójne. W wyniku tego procesu powstaje karbokation, który natychmiast reaguje z anionem fluorowca. Prześledźmy mechanizm tej reakcji (zachodzącej w warunkach bezwodnych) na przykładzie addycji bromu do etenu.



W pierwszym etapie kation bromoniowy jest przyłączany do wiązania podwójnego przy udziale elektronów π . Powstający kation reaguje następnie z anionem bromkowym.

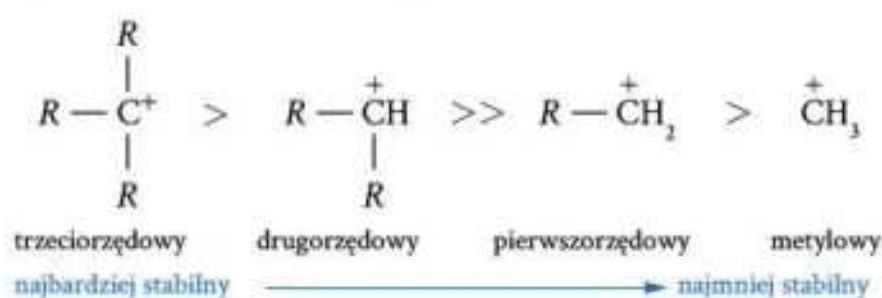
W przedstawionych powyżej równaniach opisujących mechanizm addycji do alkenów w pierwszym etapie do wiązania podwójnego przyłączany jest kation, cząstka uboga w elektrony, która jest określana mianem *elektrofil* („lubiący elektrony”). Stąd też wzięła się nazwa mechanizmu addycji – **reakcja addycji elektrofilowej**. Według tego mechanizmu przebiega addycja fluorowca, fluorowcowodoru i wody. Reakcja przyłączenia wodoru do alkenów zachodzi w obecności katalizatora według innego mechanizmu.

reakcja addycji elektrofilowej

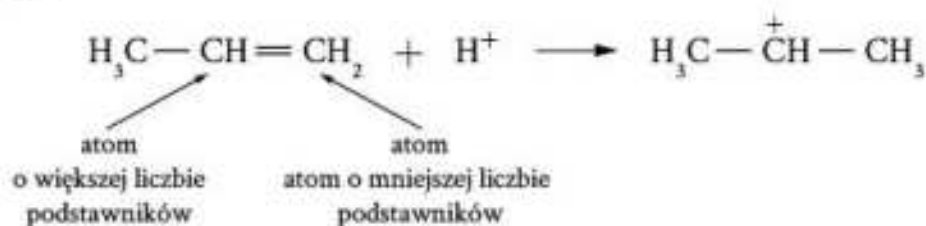
7.9. Wyjaśnienie reguły Markownikowa na przykładzie addycji do propenu

Karbokationy mają różną trwałość w zależności od rzędowości atomu węgla, na którym znajduje się ładunek dodatni. Najbardziej stabilne są karbokationy z dodatnim ładunkiem na trzeciorzędowym atomie węgla, a najmniej trwałe, gdy atom węgla jest pierwszorzędowy:

trwałość karbokationów

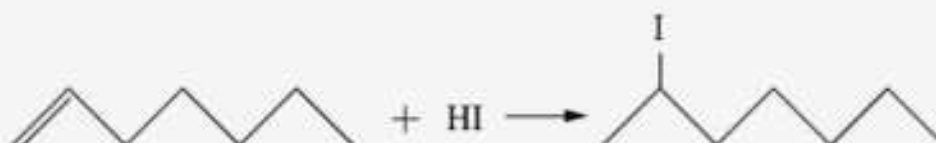


Dlatego kation atakujący wiązanie π przyłącza się do atomu węgla, który ma mniej podstawników, co sprawia, że ładunek dodatni pojawia się na atomie węgla o większej liczbie podstawników (tworzony jest karbokation o wyższej rzędowości), np.:



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Wymień reakcje, którym ulegają alkeny, a nie ulegają alkany.
2. Wskaż prawdziwe sformułowanie.
 - A. Podczas uwodornienia alkeny powstaje węglowodór nasycony.
 - B. Podczas uwodornienia alkeny powstaje alkan.
 - C. Produktem addycji fluorowodoru jest monofluorowcopochodna alkeny.
 - D. Produktem addycji chloru do propenu jest 1,2-dichloropropan.
3. Odpowiedz, co będzie produktem reakcji uwodornienia non-1-enu. Narysuj w zeszycie równanie tej reakcji z użyciem wzorów półstrukturalnych.
4. Napisz w zeszycie równanie reakcji addycji chlorowodoru do heks-1-enu. Nazwij powstający produkt.
5. Nazwij substraty i produkty reakcji opisanej poniższym równaniem.

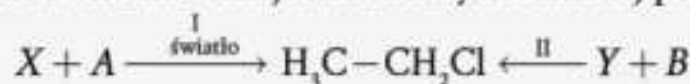


Narysuj je w zeszycie z użyciem wzorów półstrukturalnych.

6. Wskaż substrat reakcji przyłączenia bromowodoru, jeśli produktem tej reakcji jest 2-bromooktan.



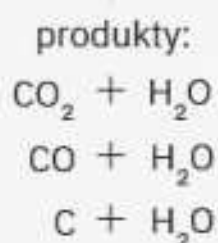
7. Napisz w zeszycie reakcję addycji wody do heks-1-enu. Zapisz w zeszycie nazwy i wzory możliwych związków A i B oraz nazwij przemiany X i Y.
8. Na schemacie przedstawiono dwie różne reakcje prowadzące do powstania tego samego produktu. Podaj nazwy substancji A, X, Y, B, wiedząc, że X i Y są związkami organicznymi. Napisz w zeszycie pełne równania reakcji chemicznych i nazwij powstały produkt.



9. W dwóch probówkach znajdują się dwa różne węglowodory: w jednej heks-1-en, a w drugiej heksan. Zaprojektuj doświadczenie pozwalające stwierdzić, w której probówce znajduje się dana substancja.

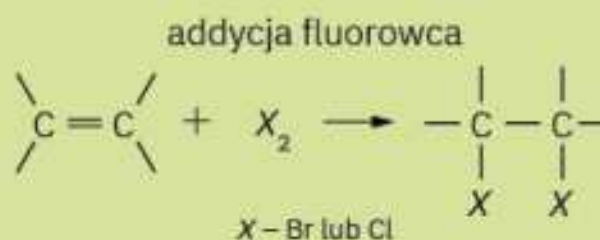
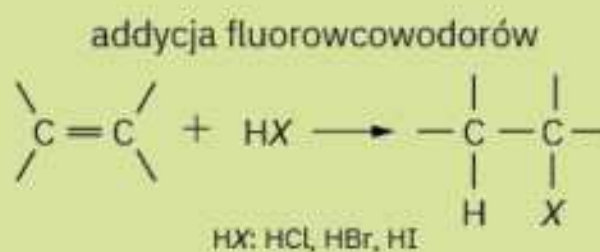
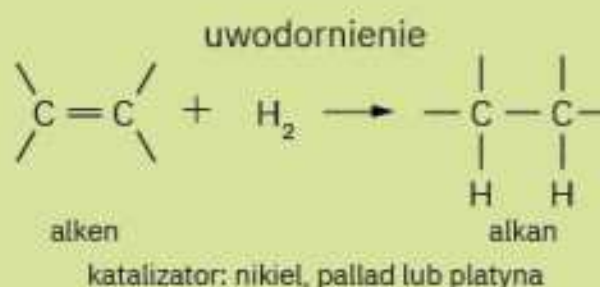
PODSUMOWANIE LEKCJI

spalanie



addycja (reakcja przyłączenia)

addycja wody,
fluorowcowodorów
i fluorowców jest
addycją elektofilową



8. Alkiny – budowa, właściwości

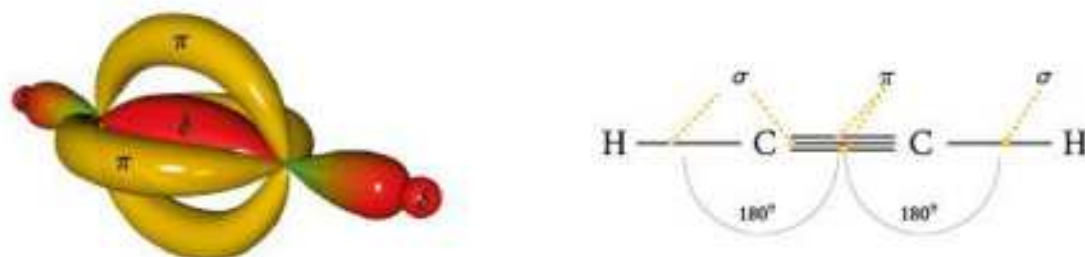
NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę alkinów;
- dowiesz się, jakim reakcjom chemicznym ulegają alkiny.

Alkiny to związki, które w swych cząsteczkach mają jedno wiązanie potrójne. Z uwagi na obecność wiązania wielokrotnego zalicza się je do węglowodorów nienasyconych. Ich ogólny wzór sumaryczny to $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Czy coś łączy alkiny z omówioną już grupą węglowodorów nienasyconych – alkenami?

8.1. Budowa i nazewnictwo alkinów

budowa alkinów ➤ Wszystkie alkiny mają w cząsteczkach wiązanie potrójne składające się z jednego wiązania σ oraz dwóch wiązań π . Najprostszy alkin ma wzór $\text{HC} \equiv \text{CH}$. Nazwa systematyczna tego związku zalecana przez IUPAC (Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej – ang. International Union of Pure and Applied Chemistry) to acetylen. Inna nazwa, którą warto zapamiętać, to etyn (to słowo stanowi podstawę do tworzenia nazw pochodnych acetylenu). Budowę tego alkinu przedstawiono na rys. 8.1.



Rys. 8.1. Schemat budowy cząsteczki acetylenu: a) model orbitalowy, b) wzór strukturalny.

nazewnictwo alkinów ➤ Alkiny zawierające w cząsteczkach jedno wiązanie potrójne przy pierwszym atomie węgla tworzą szereg homologiczny alk-1-inów (tab. 8.1.). Nazwę alkinu tworzy się od rdzenia nazwy alkanu o tej samej liczbie atomów węgla. Do niego dodaje się końcówkę -yn. Jeśli cząsteczka alkinu zawiera więcej niż 3 atomy węgla, przed końcówką -yn podaje się lokant, przy którym znajduje się wiązanie potrójne, na przykład pent-1-yn.

Tab. 8.1. Szereg homologiczny alkinów

Nazwa alkinu	Wzór półstrukturalny	Wzór sumaryczny	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura wrzenia [°C]
acetylen (etyn)	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	C_2H_2	-82	-75
propyn	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	C_3H_4	-101,5	-23
but-1-yn	$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_4H_6	-122	9
pent-1-yn	$\text{HC} \equiv \text{C} - [\text{CH}_2]_2 - \text{CH}_3$	C_5H_8	-98	40
heks-1-yn	$\text{HC} \equiv \text{C} - [\text{CH}_2]_3 - \text{CH}_3$	C_6H_{10}	-124	72
hept-1-yn	$\text{HC} \equiv \text{C} - [\text{CH}_2]_4 - \text{CH}_3$	C_7H_{12}	-80	100
okt-1-yn	$\text{HC} \equiv \text{C} - [\text{CH}_2]_5 - \text{CH}_3$	C_8H_{14}	-70	126
non-1-yn	$\text{HC} \equiv \text{C} - [\text{CH}_2]_6 - \text{CH}_3$	C_9H_{16}	-65	151
dec-1-yn	$\text{HC} \equiv \text{C} - [\text{CH}_2]_7 - \text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	-36	182

8.2. Właściwości fizyczne alkinów

Temperatury topnienia i wrzenia alkinów są wyższe niż temperatury odpowiadających im pod względem liczby atomów węgla w cząsteczce alkanów i alkenów. Alkiny są związkami niepolarnymi i wykazują podobne właściwości fizyczne, jak alkany i alkeny: są słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych (np. wodzie), ale dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych. Temperatury wrzenia i topnienia alkinów zamieszczono w tabeli 8.1. Po przeanalizowaniu tych danych można zauważyć, że wartości temperatury wrzenia i topnienia rosną wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce alkinu.

właściwości
fizyczne alkinów

8.3. Właściwości chemiczne alkinów

Charakterystyczną reakcją alkinów, podobnie jak alkenów, jest reakcja przyłączania (addycji). Do wiązania potrójnego, tak jak do podwójnego w alkenach, mogą się przyłączać: brom, chlor, chlorowodór, bromowodór, jodowodór, wodór i woda. Jednak w porównaniu z alkenami reakcje u alkinów przebiegają nieco wolniej.

właściwości
chemiczne alkinów

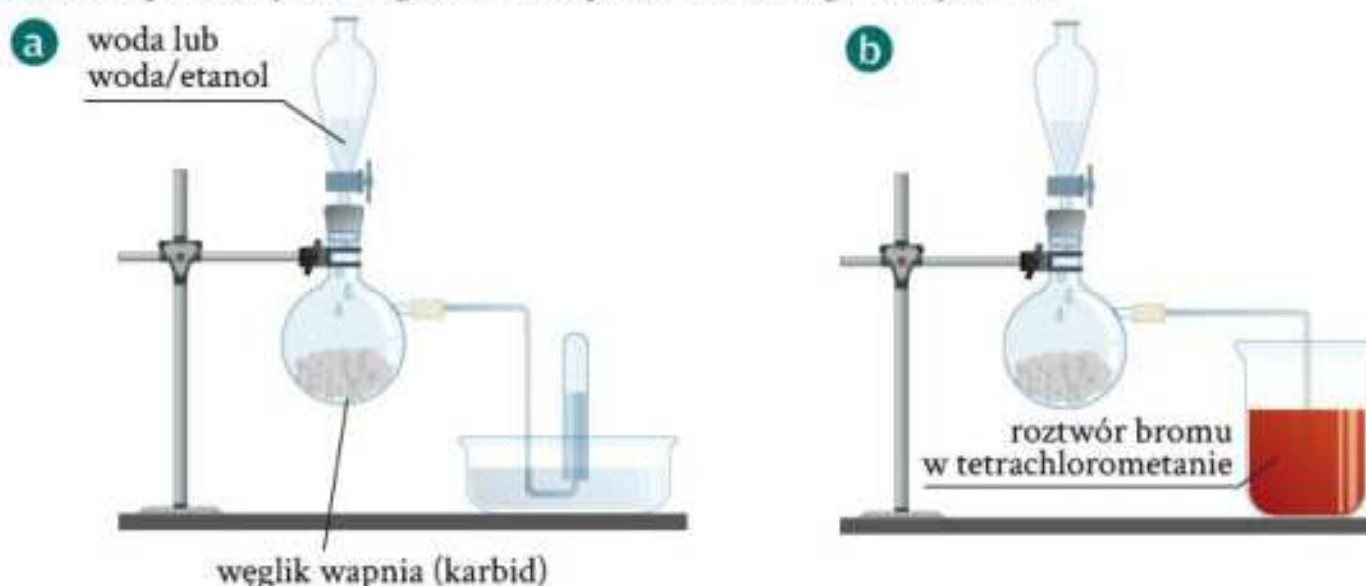
Przy przewidywaniu produktów addycji do alkinów, jeśli to konieczne, można się kierować regułą Markownikowa omówioną w poprzednim rozdziale. Alkiny – jak wszystkie węglowodory – ulegają reakcji spalania.

Doświadczenie

Otrzymywanie acetylenu (etynu) z węgliku wapnia i badanie jego właściwości chemicznych

Opis:

Zestaw aparaturę według schematu przedstawionego na rysunku.



Do suchej kolby wrzucić kilka kawałków węgliku wapnia*, a do wkraplacza wleć wodę lub mieszaninę wody z alkoholem etylowym w stosunku 1:1 (dodatek etanolu spowolni reakcję, która może być gwałtowna).

Dodawaj małymi porcjami tę mieszaninę do kolby z węglikiem wapnia. Zbierz wydzielający się gaz do dwóch probówek (rys. a). Po zebraniu gazu końcówkę, przez którą się wydzielał, umieść w roztworze bromu w tetra-chlorometanie (rys. b). Zbadaj palność zebranego gazu.

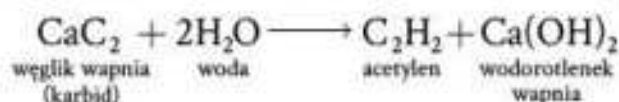
Obserwacje:

Po dodaniu wody do węglika wapnia w probówce nad wodą zbiera się bezbarwny gaz, który odbarwia roztwór bromu. Gaz ten jest palny, spala się kopcącym płomieniem.

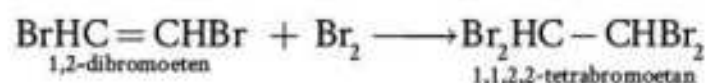
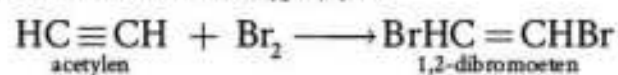


Wnioski:

W wyniku reakcji węglika wapnia z wodą powstaje acetylen:



Acetylen reaguje z bromem następująco:



Acetylen jest gazem palnym. Spala się w powietrzu świecącym i kopcącym płomieniem. Kopcenie płomienia pochodzi od powstającej w reakcji spalania sadzy^{**}: $2\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{O}_2 \longrightarrow 4\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$

^{*}Używany do produkcji acetyleny węgiel wapnia otrzymuje się z odczynników nieorganicznych w wyniku reakcji spiekania tlenku wapnia z węglem (koksem). Zachodzi wtedy reakcja: $\text{CaO} + 3\text{C} \xrightarrow{\text{temperatura}} \text{CaC}_2 + \text{CO}$.

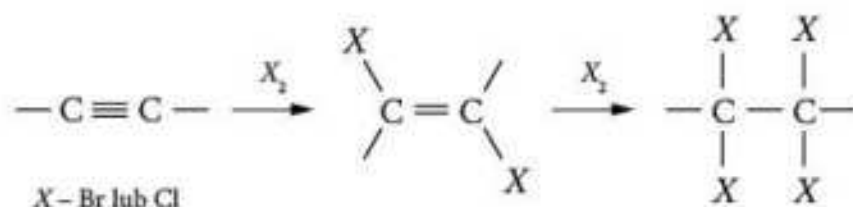
^{**}Spalanie acetyleny tylko do tlenku węgla(IV) i wody zachodzi podczas doprowadzania dodatkowej dużej ilości tlenu do acetyleny. Przebieg takiej reakcji przedstawia równanie:



Reakcja alkinów z fluorowcami

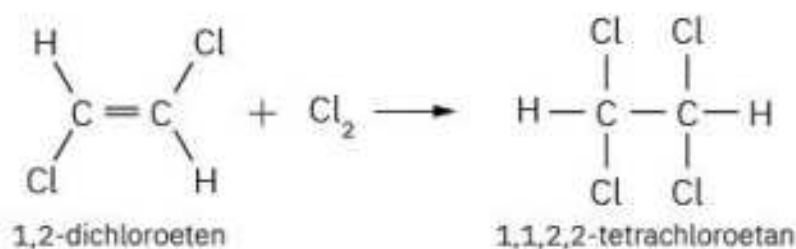
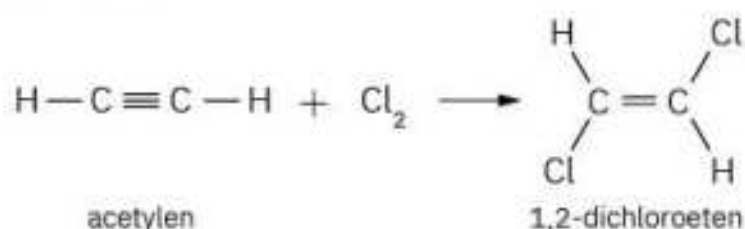
Alkiny reagują z fluorowcami (chlorem i bromem). Reakcja ta zachodzi dwu-
stopniowo i przebiega zgodnie ze schematem:

reakcja alkinów
z fluorowcami



Przez właściwy dobór reagentów można ograniczyć reakcję do pierwszego etapu ad-
dycji lub poprowadzić reakcję aż do powstania tetrafluorowcopochodnych alkanów.

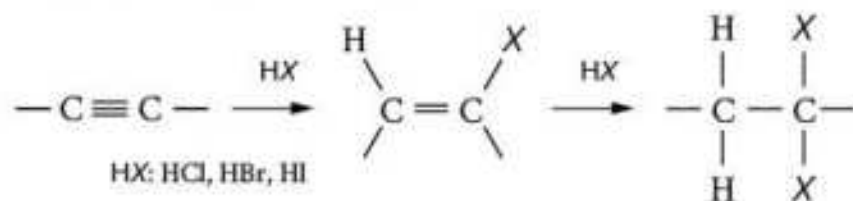
Przykładem reakcji addycji fluorowców do alkinów jest reakcja acetylenu z chlorem:



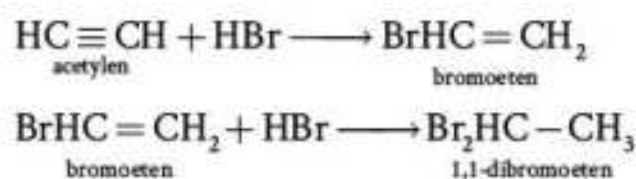
Reakcja alkinów z fluorowcowodorami (HCl, HBr, HI)

Alkiny reagują z fluorowcowodorami (chlorowodorem, bromowodorem i jodo-
wodorem). Reakcja przebiega według schematu:

reakcja alkinów
z fluorowco-
wodorami



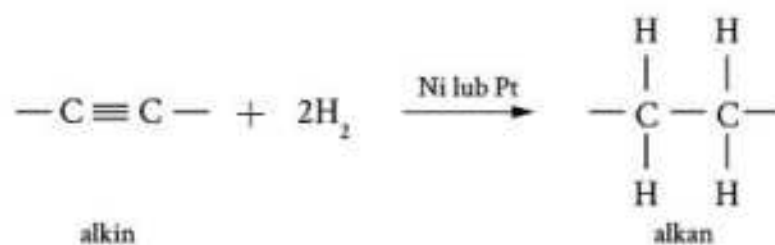
Przykładem omawianej reakcji jest reakcja acetylenu z bromowodorem, którą
opisują poniższe równania:



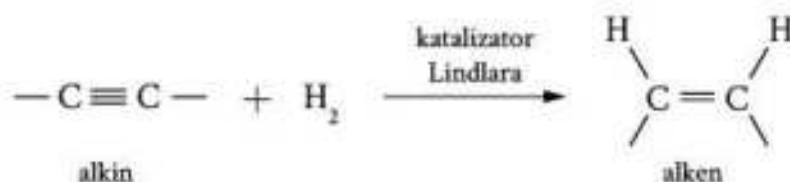
Reakcja alkinów z wodorem

Alkiny ulegają reakcji z wodorem w obecności katalizatora. W zależności od
rodzaju katalizatora powstają różne produkty. W obecności katalizatorów ni-
klowych lub platynowych alkiны zostają przekształcone w alkany:

reakcja alkinów
z wodorem

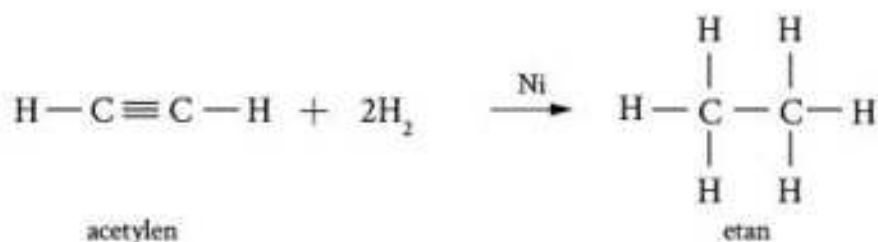


Zastosowanie innego katalizatora, tzw. katalizatora Lindlara (specjalnie spreparowanego palladu), pozwala na przeprowadzenie kontrolowanej reakcji uwodornienia, której produktem jest alken:

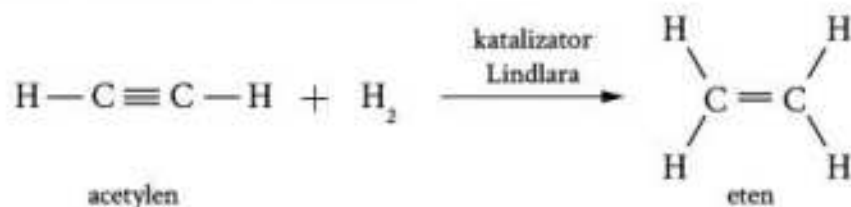


Omawiane powyżej reakcje w przypadku etynu mają następujący przebieg:

- uwodornienie prowadzące do alkanu (np. w obecności katalizatora niklowego)



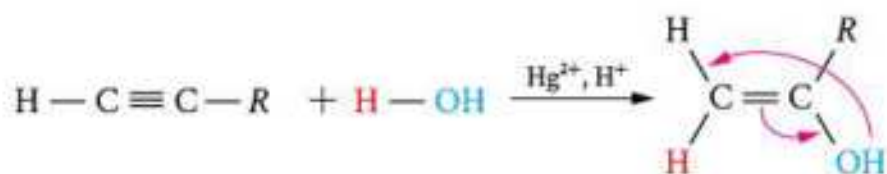
- uwodornienie prowadzące do alkenu



Reakcja alkinów z wodą

reakcja alkinów z wodą

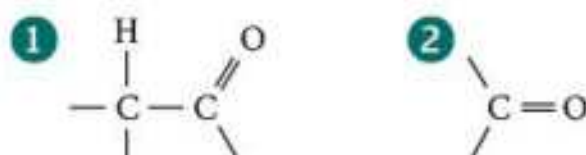
- Alkiny, podobnie jak alkeny, reagują z wodą. Reakcja ta przebiega w dwóch etapach i katalizowana jest jonami Hg^{2+} w środowisku kwasowym. W pierwszym etapie addycji wody, zgodnie z regułą Markownikowa, atom wodoru przyłącza się do atomu węgla związanego z większą liczbą atomów wodoru, zaś grupa $-\text{OH}$ do drugiego atomu węgla tworzącego wiązanie potrójne:



Powstały związek jest nietrwały i dochodzi do spontanicznego przegrupowania wiązań w jego cząsteczkach: wiązanie podwójne pęka i jednocześnie następuje tworzenie wiązania podwójnego pomiędzy atomem węgla a atomem tlenu. W tym samym czasie atom wodoru grupy hydroksylowej wędruje do sąsiedniego atomu węgla, tworząc wiązanie pojedyncze.

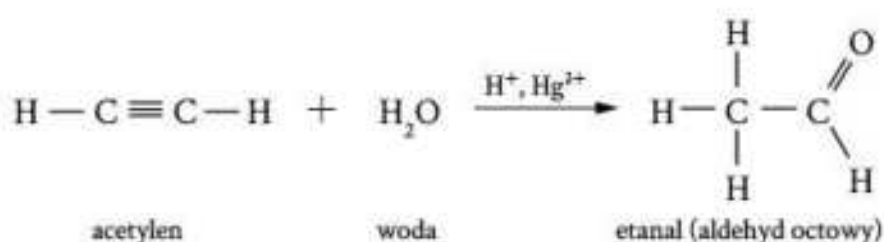


Produktami reakcji addycji wody do alkinów są związki zawierające w swych cząsteczkach strukturę 1, w której można wyróżnić ugrupowanie zwane grupą karbonylową 2.



Wspomniane tu grupy zostaną szerzej opisane w następnych rozdziałach podręcznika przy omawianiu aldehydów i ketonów.

Addycję wody do acetylenu można przedstawić następująco:



Czasami na schematach zamiast jonów (H^+ , Hg^{2+}) są umieszczane wzory cząsteczkowe substancji używanych w reakcji przyłączania wody (H_2SO_4 i HgSO_4).

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Omów, jakie warunki należy zastosować, aby z propynu otrzymać propen. Napisz w zeszy- cie równanie tej reakcji.
- Wskaż prawdziwe zdania.
 - Alkiny mają właściwości chemiczne podobne do alkanów.
 - Alkiny, podobnie jak alkeny i alkany, rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych.
 - W wyniku całkowitego uwodornienia alkinów otrzymuje się alkany.
 - Alkiny są niepalne.
- Wskaż model cząsteczkowy, który przedstawia propyn.



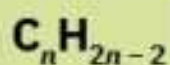
- Zastanów się i odpowiedz, jak z acetylenu można otrzymać chloroetan, mając do dyspozycji dowolne odczynniki nieorganiczne. Zapisz w zeszy- cie wszystkie równania reakcji.

PODSUMOWANIE LEKCJI

Alkiny

Alkiny

Ogólny wzór
sumaryczny



Należą do grupy węglowodorów nienasyconych (węglowodorów zawierających w cząsteczkach co najmniej jedno wiązanie wielokrotne).

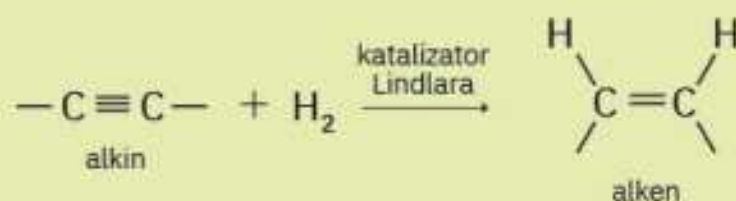
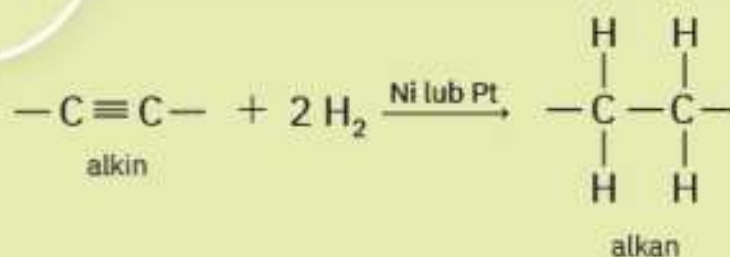
ETYN

otrzymywanie:

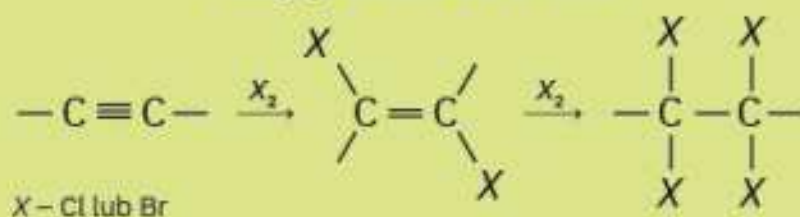


gaz bezbarwny, bez smaku i zapachu, palny

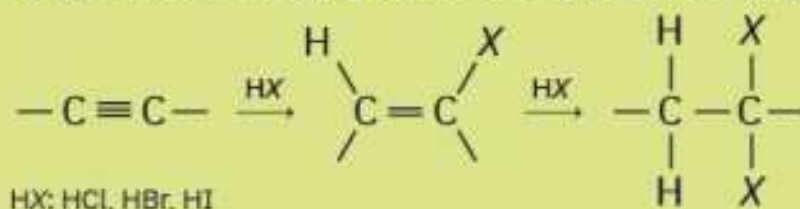
ADDYCJA
(reakcja przyłączenia)



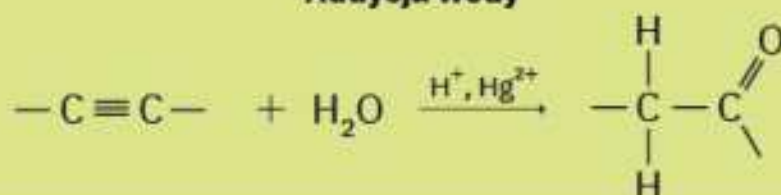
Addycja chloru lub bromu



Addycja chlorowodoru, bromowodoru, jodowodoru



Addycja wody



9. Izomeria węglowodorów

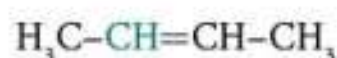
NA TEJ LEKCJI:

- poznasz nowy rodzaj izomerii – izomerię położenia wiązania wielokrotnego;
- zapoznasz się z odmianą izomerii przestrzennej: izomerią geometryczną *cis-trans*;
- dowiesz się, jak nazywać izomery w systemie *E-Z*.

Wśród węglowodorów występują związki chemiczne, które – choć mają jednakowe wzory sumaryczne – stanowią odrębne substancje chemiczne. Co więcej, bywa i tak, że jeden węglowódor może składać się z cząsteczek różniących się między sobą przestrzennym rozmieszczeniem atomów. O tym, dlaczego tak się dzieje, dowiesz się z tego rozdziału.

9.1. Izomeria położenia wiązania wielokrotnego

Wiązania wielokrotne mogą znajdować się przy różnych atomach węgla w cząsteczce. Porównaj wzory dwóch związków:



Oba węglowodory mają jednakowe wzory sumaryczne (C_4H_8) i kolejność powiązania atomów w cząsteczce. Różnią się natomiast miejscem położenia wiązania podwójnego. O takich związkach mówimy, że są względem siebie izomerami położeniowymi wiązania podwójnego.

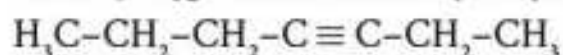
Nazewnictwo izomerów położenia wiązania wielokrotnego

W nazwie alkenu lub alkinu, których cząsteczki są zbudowane z więcej niż 3 atomów węgla, podaje się numer atomu węgla (lokant), przy którym znajduje się wiązanie wielokrotne. Podczas ustalania położenia wiązania wielokrotnego atomu węgla w cząsteczce węglowodoru numeruje się zawsze tak, aby atom węgla, przy którym jest położone to wiązanie, otrzymał jak najniższy numer. Na przykład związek o wzorze $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ to but-2-en.

nazewnictwo
izomerów
położenia wiązania
wielokrotnego

Przykład 1.

Nazwij węglowódor nienasycony o następującym wzorze półstrukturalnym:



Rozwiązanie:

Etap 1. Określamy rodzaj węglowodoru nienasyconego.

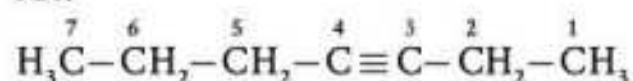
Obecność wiązania potrójnego wskazuje, że jest to alkin. Ponadto zbudowany jest on z 7 atomów węgla. Możemy więc zapisać część jego nazwy:

hept- ... -yn



nazewnictwo, gdy występuje więcej niż jedno wiązanie wielokrotne

Etap 2. Ustalamy położenie wiązania potrójnego. Numerujemy atomy węgla tak, aby wiązanie potrójne znalazło się przy atomie węgla o niższym numerze:



Odpowiedź:

Nazwa związku to: hept-3-yn.

Węglowodory o więcej niż jednym wiązaniu wielokrotnym w cząsteczce

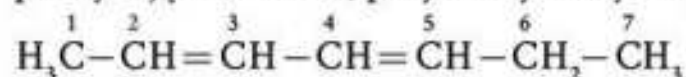
- Istnieje wiele związków organicznych, w których cząsteczkach występuje więcej niż jedno wiązanie wielokrotne. W nazwie takich związków podaje się położenie wszystkich wiązań wielokrotnych oraz określa się ich liczbę za pomocą odpowiednich przyrostków. Przyrostki te umieszcza się w nazwie przed końcówką -en. Stosuje się przyrostek -di, gdy w cząsteczce znajdują się dwa wiązania tej samej krotności, -tri gdy ich liczba wynosi trzy.

Przykład 2.

Nazwij związek o wzorze: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Etap 1. Ustalamy nazwę macierzystego węglowodoru: cząsteczka składa się z 7 atomów węgla i ma dwa wiązania podwójne. Związek jest pochodną heptenu.

Etap 2. Określamy położenie wiązań podwójnych: numerujemy atomy węgla, poczynając od końca, przy którym szybciej napotkamy wiązanie podwójne.



Po ponumerowaniu zauważamy, że wiązania podwójne znajdują się przy 2 i 4 atomie węgla.

Etap 3. Tworzymy nazwę, zaznaczając w niej położenie i liczbę wiązań podwójnych w cząsteczce (przez dodanie przedrostka di- do końcówki -en): hepta-2,4-dien

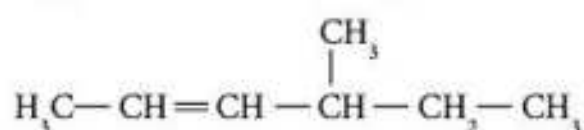
Odpowiedź:

Związek o wzorze: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ to hepta-2,4-dien.

nazewnictwo, gdy wiązanie wielokrotne występuje w węglowodorach rozgałęzionych

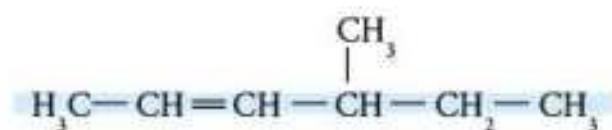
Węglowodory rozgałęzione zawierające wiązanie wielokrotne

- Wiązanie wielokrotne może występować także w węglowodorach rozgałęzionych. Przykładem jest węglowódor o wzorze półstrukturalnym:

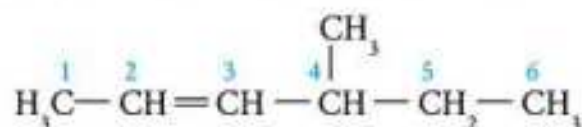


Nazwanie tego związku nie sprawi ci trudności, o ile będziesz pamiętać o zasadach nazewnictwa tego rodzaju węglowodorów:

- Łańcuchem głównym jest najdłuższy łańcuch węglowy:



- Numerowanie łańcucha głównego prowadzi się tak, aby numer węgla, przy którym znajduje się wiązanie podwójne, był jak najniższy:

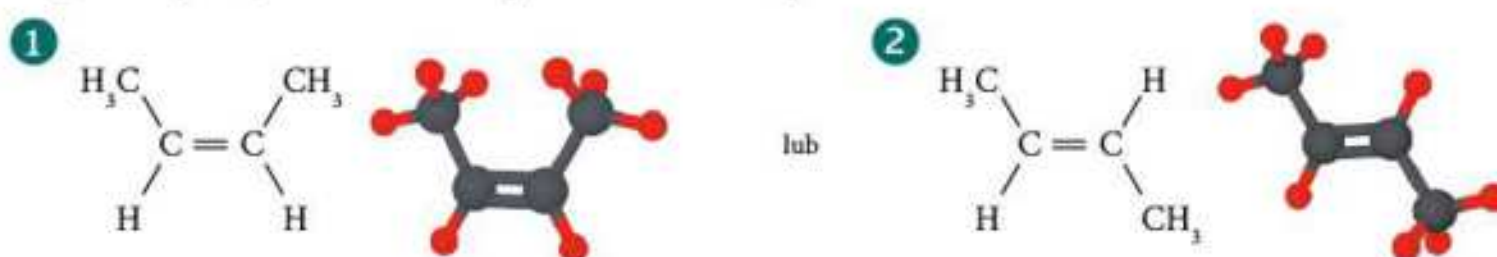


- W nazwie wymienia się położenie podstawnika i jego nazwę oraz miejsce położenia wiązania podwójnego:

4-metyloheks-2-en

9.2. Izomeria geometryczna *cis-trans* alkenów

Pojawienie się wiązania podwójnego w cząsteczce węglowodoru sprawia, że cząsteczka w tym miejscu nie może swobodnie się obracać wokół tego wiązania, przez co staje się usztywniona (w przeciwieństwie do wiązania pojedynczego, które umożliwia obracanie się cząsteczki). Skutkuje to tym, że węglowodor o tej samej nazwie (tych samych wzorach sumarycznych i wzajemnym powiązaniu atomów) może mieć różną budowę przestrzenną. Najprostszym przykładem takiego związku jest but-2-en ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$):



W przypadku 1 cząsteczki tego związku grupy metylowe leżą po jednej stronie wiązania podwójnego, a w cząsteczce z przykładu 2 grupy metylowe leżą po przeciwnych stronach. O tego typu związkach mówi się, że są względem siebie izomerami geometrycznymi. Węglowodor, w którego cząsteczce grupy metylowe leżą po tej samej stronie wiązania podwójnego, nazywa się izomerem *cis*. Natomiast związek, w którego cząsteczce grupy metylowe leżą po przeciwnych stronach wiązania podwójnego, nazywa się izomerem *trans*.

◀ izomeria *cis-trans*

Na podstawie nazwy but-2-en nie jesteśmy w stanie określić położenia grup metylowych względem wiązania podwójnego w cząsteczce związku. Umożliwia to nam dopiero umieszczenie przed nazwą związku słowa *cis* lub *trans* zapisanego pismem pochylonym:



Ten sposób nazewnictwa może być stosowany w izomerach, w których przy rozpatrywanych atomach węgla znajdują się podstawniki parami identyczne (np. dwa wodory i dwie grupy metylowe). W pozostałych przypadkach stosuje się system *E-Z*. W sytuacji, gdy oba podstawniki znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny wyznaczonej przez wiązanie podwójne, mówimy o konfiguracji *Z* alkenu (z niem. *zusammen*, czyt. *cuza*men – razem), natomiast gdy podstawniki są położone po przeciwnych stronach płaszczyzny odniesienia, alken ma konfigurację *E* (z niem. *entgegen*, czyt. *entgej*gen – naprzeciw). W nazwach alkenów uwzględniających geometrię wiązania podwójnego stosujemy litery *Z* i *E* (zapisane pismem pochylonym) umieszczone w nawiasach okrągłych. Obok tych liter piszemy numer atomu węgla, przy którym znajduje się rozpatrywane wiązanie podwójne. Ten system jest uniwersalny i zalecany przez IUPAC.

Zatem nazwy systematyczne izomerów but-2-enu są następujące:

trans-but-2-en to **(2*E*)-but-2-en**

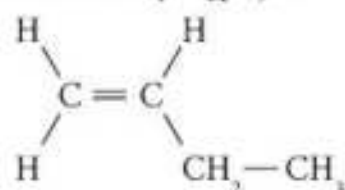
cis-but-2-en to **(2*Z*)-but-2-en**

Izomery *cis-trans* nie mogą spontanicznie przechodzić w siebie, są odrębnymi związkami, które można od siebie oddzielić. Mają też różne właściwości fizyczne (tab. 9.1).

Tab. 9.1. Właściwości fizyczne izomerów *cis-trans* but-2-enu

	<i>cis-but-2-en</i>	<i>trans-but-2-en</i>
Temperatura topnienia [°C]	–139	–106
Temperatura wrzenia [°C]	3,7	0,3

Nie w każdym związku, który ma wiązanie podwójne, jest możliwa izomeria *cis-trans*. Na przykład w but-1-enie nie występuje.

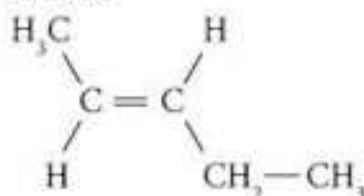


Warunkiem wystąpienia izomerii geometrycznej jest połączenie każdego atomu węgla tworzącego wiązanie podwójne z dwoma różnymi podstawnikami (grupami atomów lub atomami):



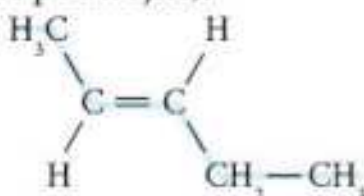
Przykład 3.

Podaj dokładną nazwę (z uwzględnieniem konfiguracji geometrycznej *E-Z*) związku o następującym wzorze:



Rozwiązanie:

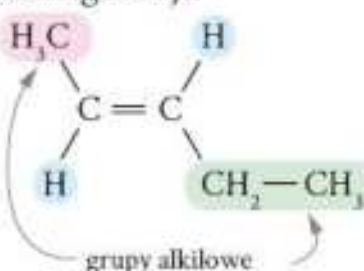
Etap 1. Wyróżniamy w cząsteczce łańcuch główny (najdłuższy łańcuch węglowy zawierający wiązanie podwójne).



Etap 2. Tworzymy nazwę alkenu:

...pent-2-en

Etap 3. Określamy rodzaj konfiguracji:



Grupy alkilowe w cząsteczce tego pent-2-enu znajdują się po przeciwnych stronach wiązania podwójnego. Zatem w nazwie zastosujemy literę *E*.

Etap 4. Ustalamy nazwę związku.

Odpowiedź:

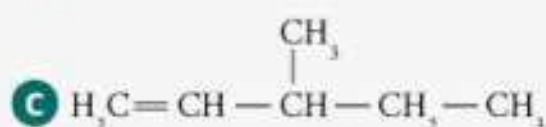
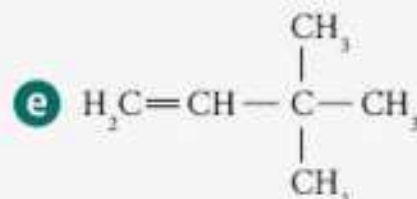
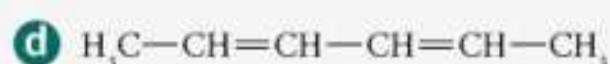
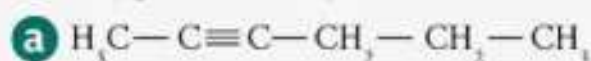
Pełna nazwa związku brzmi: (2*E*)-pent-2-en.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne podanych związków.

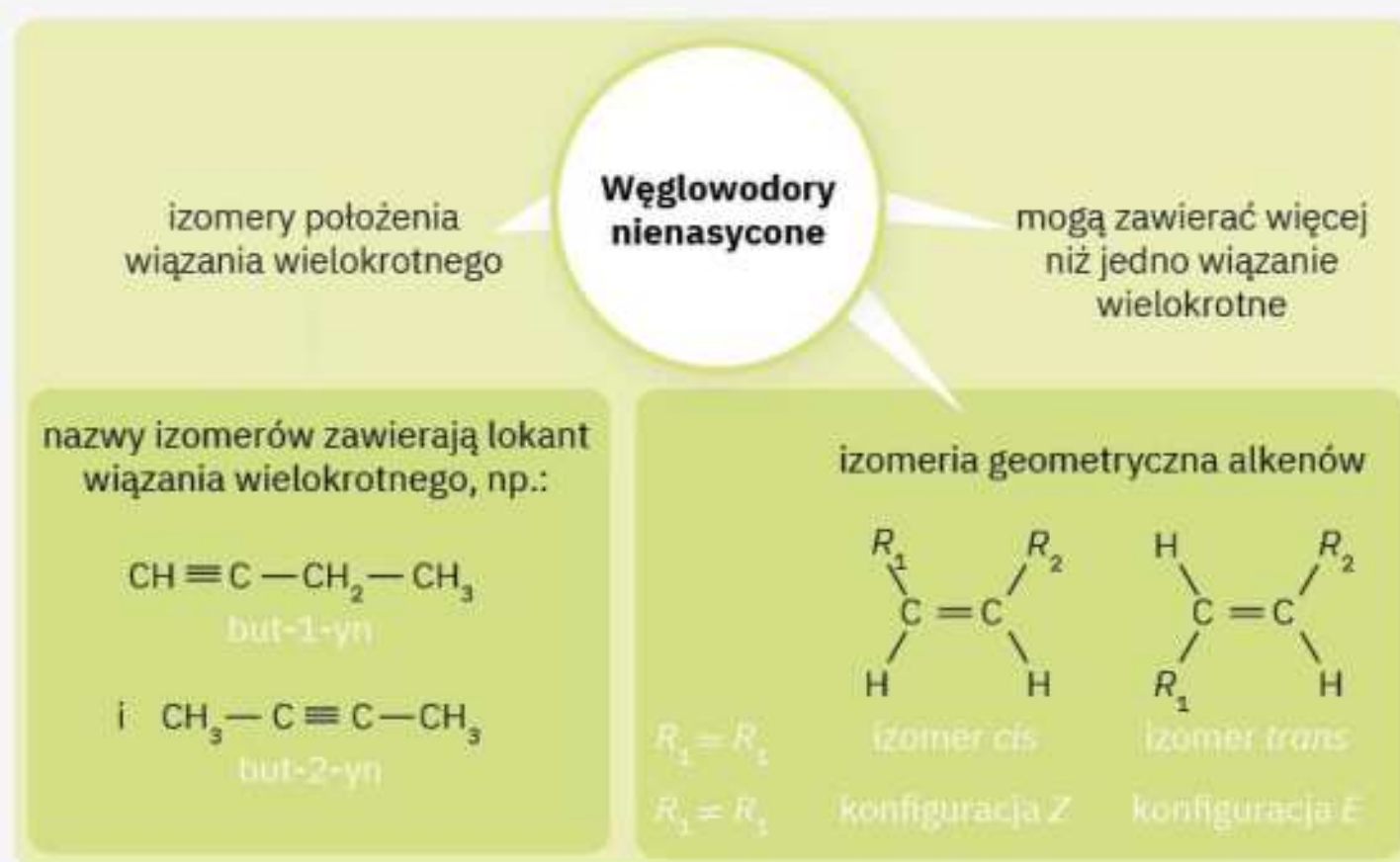
- a) okt-2-en
- b) okt-3-en
- c) 2-metylobut-2-en
- d) 3-etylopent-2-en

2. Nazwij podane związki.



3. Napisz w zeszycie wzór sumaryczny buta-1,3-dienu.
4. Wymień warunki, jakie muszą być spełnione, aby węglowodór mógł występować w odmianach *cis* i *trans* (konfiguracjach *E-Z*).
5. Narysuj w zeszycie odmiany geometryczne heks-3-enu.
6. Wskaż, które z podanych związków mogą występować w postaci izomerów geometrycznych.
 - a) propen
 - b) 2-metylobut-2-en
 - c) heks-2-en
 - d) okt-4-en
 Narysuj w zeszycie wzory poszczególnych odmian i je nazwij.

PODSUMOWANIE LEKCJI



10. Polimery syntetyczne

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz reakcję otrzymywania polimerów;
- dowiesz się, co to jest: polimer, polimeryzacja, mer, monomer, duroplasty i termoplasty;
- zdobędziesz informacje na temat zastosowania polimerów.

Tworzywa sztuczne to powszechnie wykorzystywany materiał, który umożliwił rewolucyjne zmiany w nauce i technice w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. Spośród wielu różnych rodzajów tworzyw największą popularnością cieszą się polietylen i poli(chlorek winylu). Są one wykorzystywane przede wszystkim do produkcji opakowań i w budownictwie. Te dwie gałęzie przemysłu są największymi odbiorcami tworzyw sztucznych.

10.1. Duroplasty, termoplasty

Tworzywa sztuczne pod względem zachowania się w podwyższonej temperaturze dzielą się na dwa rodzaje: duroplasty i termoplasty.

Duroplasty to tworzywa, które podczas ogrzewania początkowo miękną, a podczas dalszego dostarczania ciepła twardnieją (duroplasty termoutwardzalne). Tworzywa, które twardnieją pod wpływem substancji chemicznych, nazywane są natomiast duroplastami (tworzywami) chemoutwardzalnymi. Produktów raz ukształtowanych z duroplastów nie da się ponownie formować. Duroplastami są tworzywa melaminowe, mocznikowe i poliestrowe. ♦ duroplasty

Termoplasty (tworzywa termoplastyczne) to tworzywa, które podczas ogrzewania miękną i dają się formować w różne kształty, a po ostygnięciu twardnieją. Należą do nich między innymi: poli(chlorek winylu), polietylen, polistyren. ♦ termoplasty

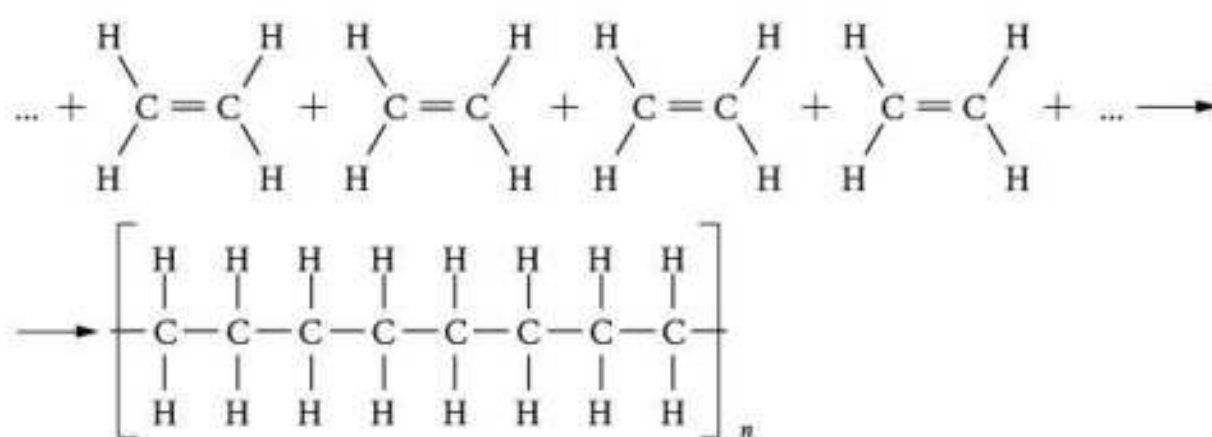
10.2. Spalanie tworzyw sztucznych

Spalanie tworzyw sztucznych jest jedną z metod ich utylizacji. Proces ten musi być przeprowadzany w ściśle kontrolowanych warunkach. Spalanie w domowych paleniskach odpadów zawierających tworzywa sztuczne powoduje emisję do atmosfery wielu toksycznych substancji. Wśród produktów spalania występują tlenki węgla, tlenki azotu i tlenek siarki(IV) oraz chlorowodór, fluorowodór, a także cyjanowodór. Pyły emitowane do atmosfery zawierają metale ciężkie. Ponadto warunki panujące w domowych piecach sprzyjają powstawaniu toksycznych dioksyn i furanów. ♦ spalanie tworzyw sztucznych

10.3. Polietylen

Obecność wiązania podwójnego w cząsteczkach alkenu sprawia, że mogą one reagować ze sobą i tworzyć długie łańcuchy. ♦ polietylen

Niektóre z tych reakcji znalazły zastosowanie praktyczne, takie jak reakcja łączenia się cząsteczek etenu, które mogą tworzyć ogromne makrocząsteczki:



Proces ten przebiega w odpowiednio dobranych warunkach ciśnienia i temperatury oraz w obecności katalizatora według schematu:



Nazwa powstałego produktu – polietylen – pochodzi od dawnej nazwy etenu, która kiedyś brzmiała *etylen*.

Polietylen jest zbudowany z długich cząsteczek składających się z powtarzających się jednostek $-\text{CH}_2-$.

polimer ➤ O tego rodzaju związku mówi się, że jest **polimerem**.

Powtarzające się fragmenty w łańcuchu polimeru (w tym wypadku $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) nazywa się **merami**. Omawiana reakcja łączenia się cząsteczek etenu w duże makrocząsteczki jest przykładem **reakcji polimeryzacji**. Cząsteczki, które

monomer ➤ biorą udział w polimeryzacji, nazywa się **monomerami**. W omawianej reakcji monomerem jest eten.

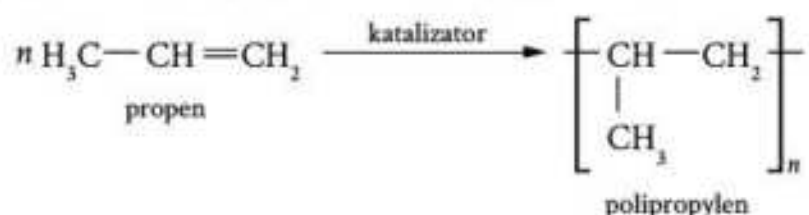


Rys. 10.1. Symbol PE oznacza, że przedmiot, na którym jest umieszczony, został wytworzony na bazie polietylenu. Polietylen wykorzystuje się do produkcji opakowań, folii, sprzętów domowych, powłok izolacyjnych drutów i kabli itd.

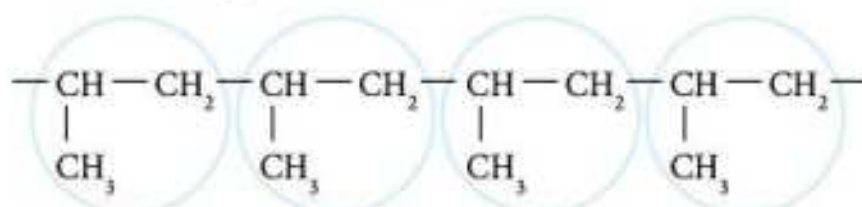
10.4. Polipropylen

Propen jest kolejnym alkenem wykorzystywanym w przemyśle do produkcji polimerów o szerokim zastosowaniu. Otrzymuje się z niego polimer zwany poli- ◀ polipropylen
propylenem.

Przebieg reakcji polimeryzacji propenu opisuje poniższy schemat:



W łańcuchu polipropylenu można wyróżnić powtarzające się fragmenty (mery) zbudowane z 3 atomów węgla i 6 atomów wodoru:

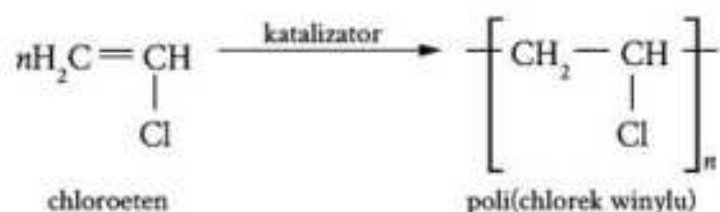


Rys. 10.2. Przedmioty, do których produkcji wykorzystano polipropylen, są oznaczane symbolem PP. Polimer ten służy do wyrobu elementów wyposażenia wnętrz, wytwarzania opakowań, plastikowych mebli, zabawek, naczyń, rur. Produkuje się z niego także przędzę, a z niej dywany, nietonące w wodzie liny, syntetyczną trawę itp.

10.5. Poli(chlorek winylu)

Poli(chlorek winylu) jest polimerem, który otrzymuje się w wyniku polimeryza- ◀ poli(chlorek winylu)
cji chloroetenu ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$).

Przebieg tej reakcji opisuje schemat:



Nazwa tego polimeru pochodzi od dawnej nazwy chloroetanu – *chlorek winylu*.

Przedmioty wykonane z poli(chlorku winylu) są opatrzone symbolem PCW lub PVC. Są to między innymi płyty, rury, wykładziny podłogowe, rynny, zbiorniki odporne na odczynniki chemiczne, odzież ochronna, węże do wody, zabawki, izolacja kabli, a w medycynie – dreny, cewniki, strzykawki itp.

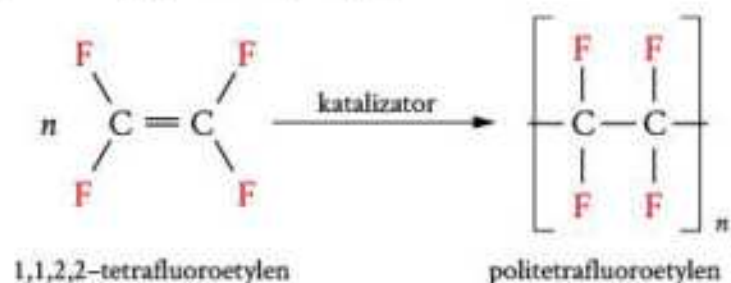
W dobie dbania o środowisko tworzywo wytwarzane z poli(chlorku winylu) zdobyło niezasłużoną sławę jako skóra ekologiczna. Nie jest to produkt ekologiczny, gdyż po zużyciu stanowi znaczne obciążenie dla środowiska. Ponadto jest nieodporny na wysoką temperaturę i łatwopalny – podczas spalania wydzielają się toksyczne substancje.



Rys. 10.3. Przedmioty wykonane z poli(chlorku winylu): a) rury kanalizacyjne, b) profil okienny, c) strzykawki.

10.6. Teflon

1,1,2,2-tetrafluoroeten jest substratem do reakcji otrzymywania politetrafluoroetylen (teflonu). Reakcję polimeryzacji przedstawia schemat:



Politetrafluoroetylen jest polimerem niepalnym o dużej wytrzymałości mechanicznej i odporności na wysoką temperaturę oraz na chemikalia. Jest powszechnie stosowany do wytwarzania nieprzyczepnych powłok naczyń kuchennych, a także nieprzemakalnych tkanin (typu Gore-Tex), które przepuszczają wodę w postaci pary, ale nie w stanie ciekłym (dzięki temu tkanina przepuszcza pot w postaci pary, ale jest nieprzepuszczalna dla deszczu).

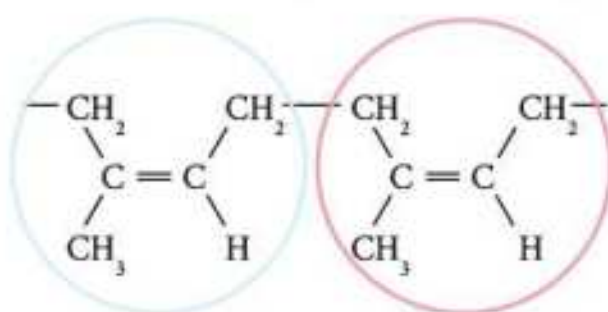
a**b**

Rys. 10.4. Przedmioty, do wyrobu których wykorzystano teflon: a) but z wstawkami z nieprzemakalnej tkaniny, b) patelnia pokryta nieprzyczepną powłoką.

10.7. Kauczuk. Guma

Dętki, opony i uszczelki są wytwarzane z gumy. Podstawowym surowcem do wyrobu gumy jest kauczuk – jedyny omawiany w tym rozdziale polimer występujący w przyrodzie. Kauczuk pozyskuje się z mleczka drzew kauczukowych, które zawiera do kilkudziesięciu procent tej substancji. Kauczuk naturalny jest zbudowany z kilku tysięcy merów i w swoich cząsteczkach ma wiązania podwójne:

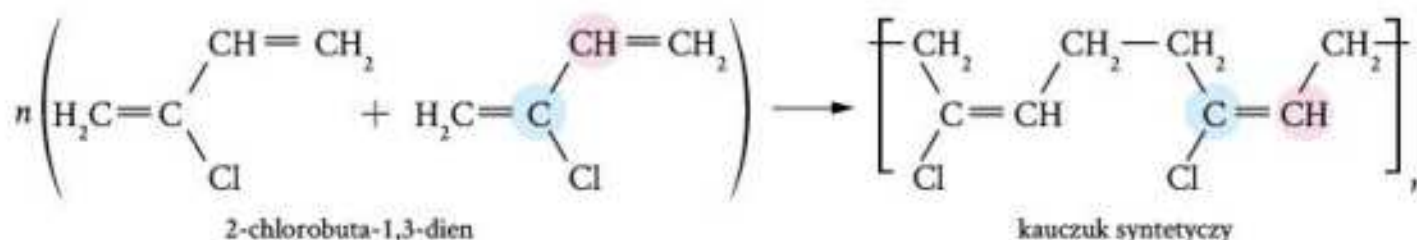
◀ **kauczuk naturalny**



W związku z rozwojem motoryzacji zapotrzebowanie na kauczuk jest bardzo duże. Pozyskiwanie go ze źródeł naturalnych nie zaspokaja tych potrzeb.

Chemikom udało się opracować metody otrzymywania kauczuku syntetycznego. Do jego syntezy najczęściej wykorzystuje się takie monomery, jak: 2-metylobuta-1,3-dien i 2-chlorobuta-1,3-dien. Proces otrzymywania kauczuku syntetycznego na przykładzie polimeryzacji 2-chlorobuta-1,3-dienu przedstawiono na schemacie:

◀ **kauczuk syntetyczny**



Kauczuk jest substancją lepką i miękką. Aby nadać mu odpowiednie właściwości (twardość, sztywność), ogrzewa się go z siarką, która łączy ze sobą łańcuchy polimerowe, wykorzystując do tego wiązania podwójne z każdego łańcucha. W wyniku tego procesu powstaje guma.

Tworzywa sztuczne

tworzywa sztuczne ➤ Określenia *polimery syntetyczne* i *tworzywa sztuczne* są czasami stosowane zamiennie. Jednak te pojęcia nie mają tego samego znaczenia. Tworzywa sztuczne obok polimerów, które są ich głównym składnikiem, zawierają także substancje nadające im odpowiednie właściwości użytkowe. Do tych substancji zalicza się:

- plastyfikatory (zmiękczacze), substancje poprawiające plastyczność tworzywa,
- wypełniacze nadające określone właściwości tworzywu,
- barwniki.

a



(b)



Rys. 10.5. Opakowania z tworzyw sztucznych (np. PE, PP) są odporne na czynniki chemiczne. Czas użytkowania opakowań z tworzyw sztucznych jest wyjątkowo krótki w porównaniu z czasem ich rozkładu w środowisku. Dlatego, aby zmniejszyć ilość zużywanych opakowań tego rodzaju, promuje się torby wielorazowego użytku wykonane z materiałów, które rozkładają się w środowisku naturalnym, np. lniane lub bawełniane (a). Ponadto zamiast tworzyw sztucznych o dużej odporności na działanie czynników środowiska do produkcji opakowań i jednorazowych sztuczków wykorzystuje się biodegradowalne polimery (b).

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

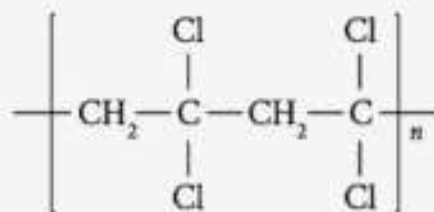
1. Wyjaśnij pojęcia: *polimeryzacja, polimer, mer, monomer*.
2. Zapisz w zeszycie równanie reakcji polimeryzacji: a) etenu, b) propenu.
3. Podaj nazwę monomeru, z którego otrzymuje się:
a) polietylen, b) polipropylen, c) poli(chlorek winylu).
Narysuj w zeszycie ich wzory.
4. Wyjaśnij, co oznaczają symbole: PE, PP, PVC i PCW.
5. Nazwij polimer, którego fragment przedstawiono poniżej.



Wskaż w jego budowie mery.

Podaj nazwę i wzór monomeru, z którego powstał.

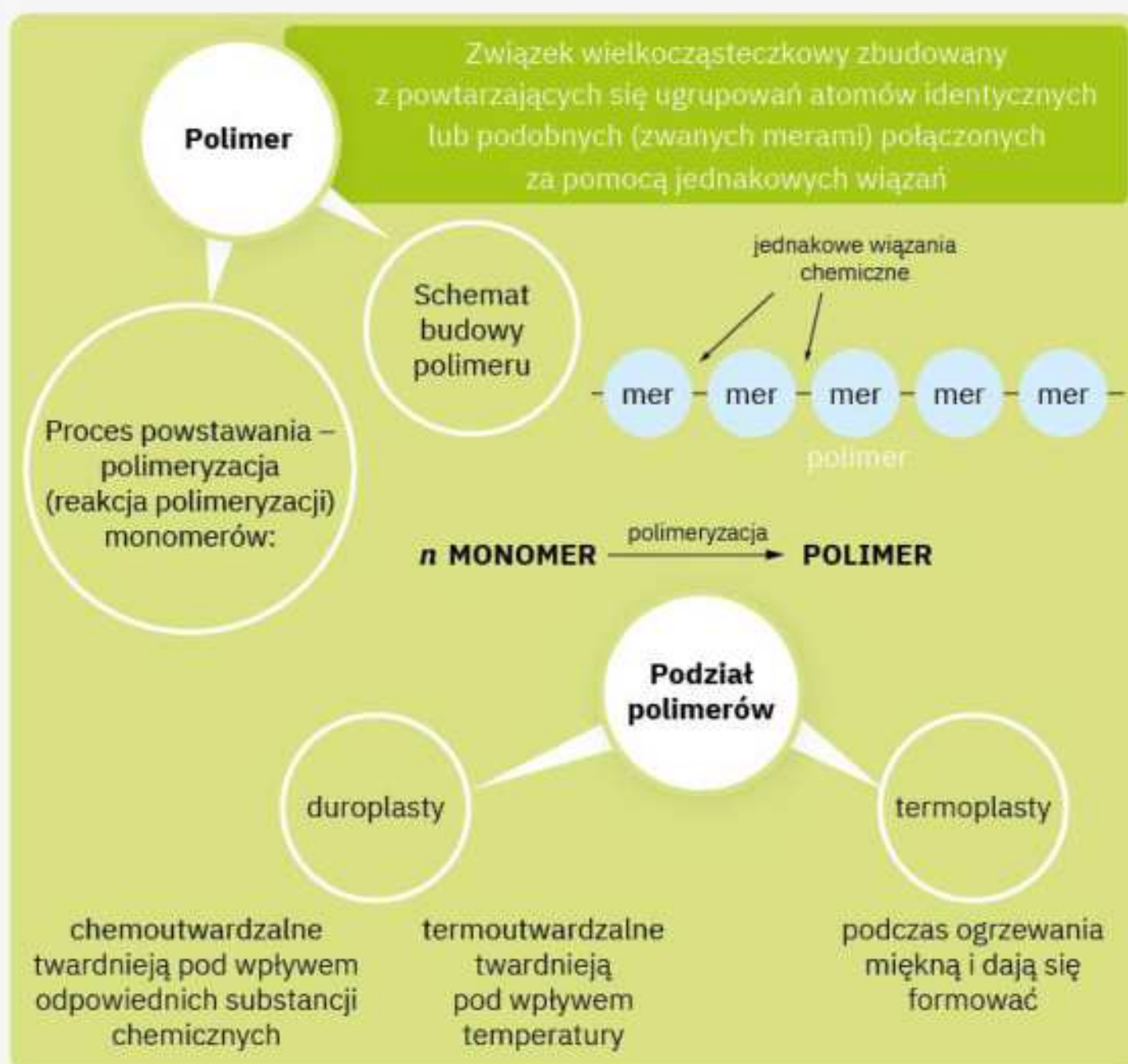
6. Wyróżnij mery w łańcuchu przedstawionego poniżej polimeru (poli(chlorku winylidenu) określanego w skrócie PVDC).



Podaj nazwę i wzór jego monomeru. Narysuj schemat syntezy poli(chlorku winylidenu). Odpowiedzi zapisz w zeszycie.

7. Wyszukaj w domu przedmioty wykonane z polimerów poznanych w tym rozdziale podręcznika. Porównaj je między sobą, określ ich właściwości użytkowe i zastosowanie. Z których tworzyw korzystasz najczęściej w codziennym życiu?

PODSUMOWANIE LEKCJI



11. Wprowadzenie do węglowodorów aromatycznych

NA TEJ LEKCJI:

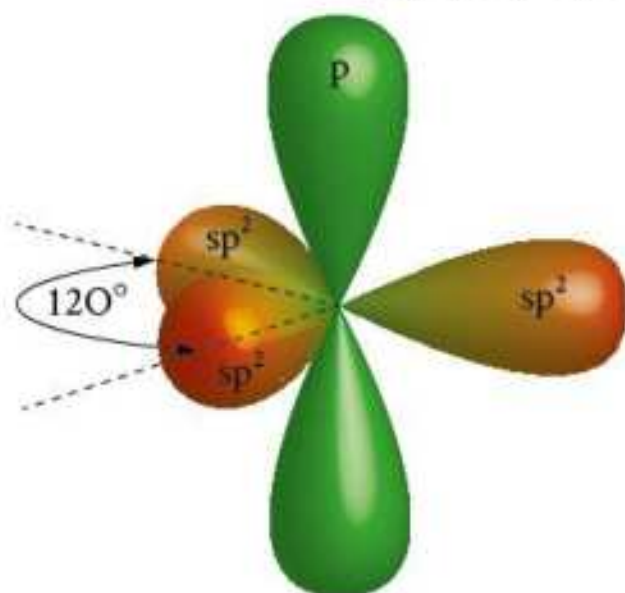
- poznasz budowę benzenu i jego właściwości fizyczne;
- dowiesz się, jakie elektrony nazywamy zdelokalizowanymi i jak powstaje wiązanie zdelokalizowane;
- zapoznasz się z podstawowymi zasadami nazewnictwa związków aromatycznych.

W tym rozdziale opisano kolejną grupę węglowodorów – związki aromatyczne. Różnią się one pod względem budowy od dotąd poznanych węglowodorów. Atomy węgla w związkach aromatycznych łączą się w pierścienie, jednak w inny sposób niż w cykloalkanach. Nazwa *węglowodory aromatyczne* pochodzi z czasów, gdy pierwsze związki z tej grupy zostały wyodrębnione z produktów naturalnych o przyjemnym dla człowieka aromacie – olejków eterycznych i balsamów. Obecnie, gdy poznano szczegóły budowy związków aromatycznych, aromatyczność odnosi się do charakterystycznych cech budowy związków organicznych.

11.1. Budowa związków aromatycznych na przykładzie benzenu

budowa cząsteczki benzenu

W cząsteczce benzenu, którego wzór sumaryczny to C_6H_6 , wszystkie atomy węgla tworzą pierścień – cząsteczka benzenu ma kształt sześciokąta. Każdy atom węgla jest połączony z dwoma innymi atomami węgla i jednym atomem wodoru.



Rys. 9.1. Orbitale atomu węgla znajdującego się w stanie hybrydyzacji sp^2 .

Zgodnie z założeniami teorii strukturalnej budowy związków organicznych, węgiel w związkach organicznych jest czterowartościowy. Pobieżna analiza modelu cząsteczki benzenu może sugerować inną wartościowość węgla. Aby to wyjaśnić, trzeba dokładnie poznać budowę cząsteczki benzenu. Każdy tworzący ją atom węgla ma trzy orbitale o hybrydyzacji sp^2 (leżące w jednej płaszczyźnie i tworzące między sobą kąt 120°) oraz jeden orbital p (ułożony prostopadle do płaszczyzny tworzonej przez orbitale sp^2) (rys. 9.1.).

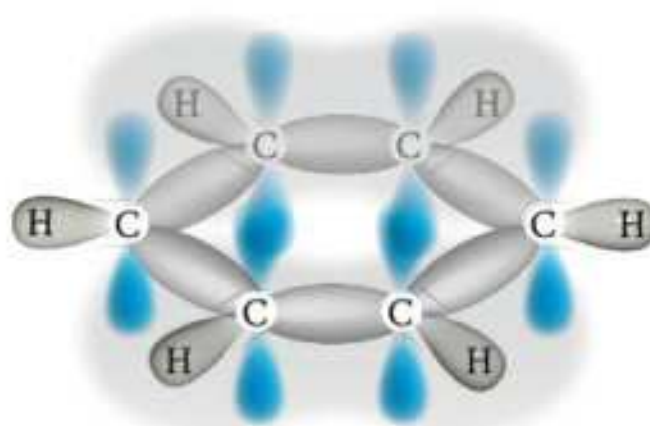
Na każdym z tych orbitali znajduje się jeden elektron (w sumie cztery elektrony walencyjne). Dwa orbitale sp^2 wszystkich atomów węgla nakładają się na identyczne orbitale sp^2 dwóch sąsiednich atomów węgla. Trzeci orbital sp^2 każdego z sześciu atomów węgla przenika się z orbitalem s należącym do jednego z sześciu atomów wodoru. W ten sposób każdy z atomów węgla tworzy trzy wiązania typu σ . Orbitale p

wszystkich sześciu atomów węgla nakładają się boczenie na siebie, tworząc jeden orbital (typu π) w kształcie pierścienia. Znajduje się on nad i pod płaszczyzną wyznaczoną przez jądra atomów węgla i wodoru (rys. 9.2.).

Na orbitalu π jest sześć elektronów (po jednym od każdego atomu węgla). O utworzonym przez orbitale p wiązaniu można powiedzieć, że łączy wszystkie sześć atomów w cząsteczce benzenu

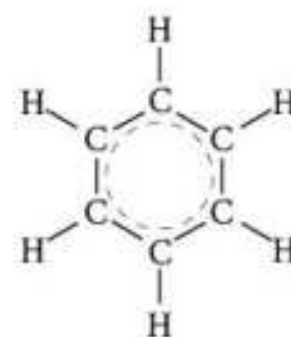
oraz że jest to **wiązanie zdelokalizowane**. Elektrony tworzące takie wiązanie nazywa się **elektronami zdelokalizowanymi**. Wiązanie zdelokalizowane jest cechą charakterystyczną związków aromatycznych. Przy prezentowaniu cząsteczki benzenu chemicy posługują się wzorem w kształcie sześciokąta z wpisanym w środku okręgiem (wzór ten podkreśla istnienie elektronów zdelokalizowanych w pierścieniu).

W tak narysowanym wzorze benzenu nie zaznacza się atomów wodoru, ale trzeba pamiętać, że w każdym z wierzchołków sześciokąta znajduje się atom węgla połączony z atomem wodoru. Czasami można spotkać się ze wzorem strukturalnym (zawierającym symbole pierwiastków), w którym wiązanie zdelokalizowane przedstawia się jako okrąg narysowany linią przerywaną.



Rys. 9.2. Model cząsteczki benzenu z wyróżnionym wiązaniem zdelokalizowanym (chmurą elektronową znajdującą się nad i pod pierścieniem cząsteczki).

◀ wiązanie zdelokalizowane



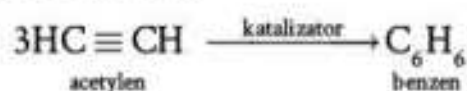
◀ właściwości fizyczne benzenu

11.2. Właściwości fizyczne benzenu

Benzen w temperaturze pokojowej jest bezbarwną lotną cieczą, która ma charakterystyczny, dość ostry zapach (benzen jest toksyczny i może powodować raka oraz dziedziczne wady genetyczne, więc nie poznasz jego zapachu w szkole). Jest substancją niepolarną, nie rozpuszcza się w wodzie, natomiast dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach niepolarnych (ciekłych węglowodorach nasyconych i ich chlorowcopochodnych). Spala się kopcącym płomieniem.

11.3. Otrzymywanie benzenu

Źródłem wielu węglowodorów aromatycznych, w tym benzenu, jest węgiel kamienny i ropa naftowa. Benzen można otrzymać także na drodze syntezy z acetyleny (etynu). W obecności katalizatora cząsteczki acetyleny mogą ulegać polimeryzacji z wytworzeniem benzenu:



Z uwagi na to, że w tym procesie trzy cząsteczki acetyleny ulegają polimeryzacji i przekształcają się w cząsteczkę benzenu, reakcję tę nazywa się reakcją trimerizacji etynu.

◀ otrzymywanie benzenu

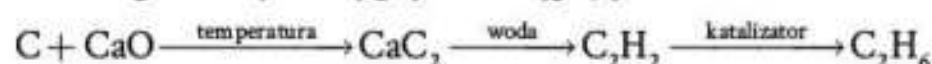


Przykład 1.

Zaplanuj ciąg przemian pozwalających otrzymać benzen z węgla i dowolnych odczynników nieorganicznych. Przedstaw go na schemacie.

Rozwiązanie:

Aby wykonać to zadanie, rozpoczniemy rozważania od końca. Reakcja trimeryzacji acetylenu pozwala otrzymać benzen z tego alkinu. Acetylen otrzymamy z węgliku wapnia, a ten z kolei powstaje w wyniku spiekania tlenku wapnia z koksem. Schemat otrzymywania benzenu z węgla i dowolnych odczynników nieorganicznych wygląda następująco:

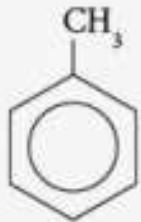
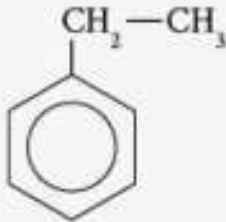
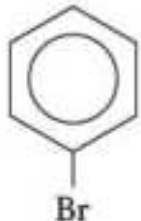
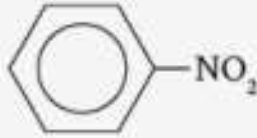


11.4. Zasady nazewnictwa pochodnych benzenu

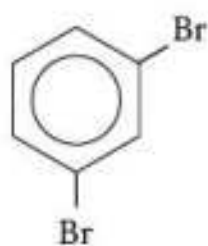
nazewnictwo
pochodnych
benzenu

- Dopuszczono stosowanie nazw zwyczajowych (np. tolujen) dla niektórych pochodnych benzenu. Systematyczne nazwy monopochodnych benzenu tworzy się przez dodanie do podstawowej nazwy *benzen* miana podstawnika. Przykłady nazw pochodnych benzenu zawierających w cząsteczkach jeden podstawnik podano w tabeli 11.1.

Tab. 11.1. Przykłady pochodnych benzenu i ich nazwy

Podstawnik	Przykłady	
grupa alkilowa		
	metylobenzen (toluen)	etylobenzen
fluorowiec		
	bromobenzen	chlorobenzen
grupa nitrowa		
	nitrobenzen	

W nazwach pochodnych benzenu, w których cząsteczkach występują podstawniki (fluorowce, grupy alkilowe, grupy nitrowe), podaje się lokanty i nazwy tych podstawników, np.:



1,3-dibromobenzen

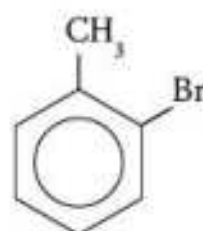


1,4-dimetylobenzen
(1,4-ksylen)

Gdy są dwa różne podstawniki, to ten, którego nazwa zaczyna się na literę występującą jako pierwsza w alfabecie, znajduje się przy pierwszym atomie węgla, np.:



1-metylo-4-nitrobenzen

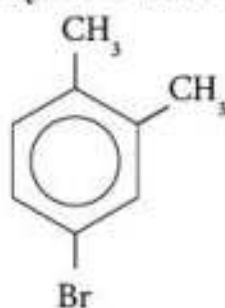


1-bromo-2-metylobenzen

Gdy podstawników jest więcej, numerowanie atomów węgla prowadzi się tak, aby suma lokantów miała jak najniższą wartość.

Przykład 2.

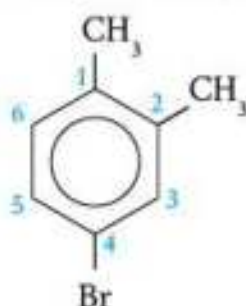
Podaj nazwę systematyczną związku o wzorze:



Rozwiązanie:

Etap 1. Sprawdzamy rodzaj podstawników przyłączonych do pierścienia benzenowego. Częsteczka związku zawiera trzy podstawniki: dwie grupy metylowe i jeden atom bromu.

Etap 2. Numerujemy atomy węgla w pierścieniu tak, aby indeksy liczbowe przy atomach węgla związanych z podstawnikami były jak najniższe (suma lokantów musi mieć jak najniższą wartość).



Etap 3. Tworzymy nazwę (podstawniki wymieniamy w kolejności alfabetycznej).

Odpowiedź:

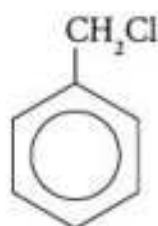
Przedstawiony w treści zadania związek to: 4-bromo-1,2-dimetylobenzen.

Jeśli w cząsteczce związku organicznego w grupie alkilowej związanej z pierścieniem benzenowym znajduje się atom fluorowca, to nadajemy mu nazwę tak, jak pochodnej alkanu. Należy przy tym pamiętać, że grupę $-C_6H_5$ mającą o jeden atom wodoru mniej niż benzen nazywa się **grupą fenyłową**.

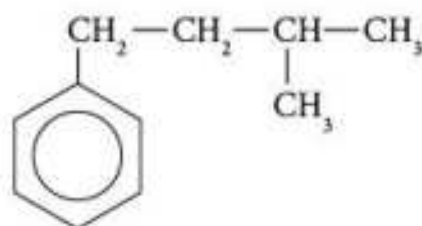


grupa fenyłowa

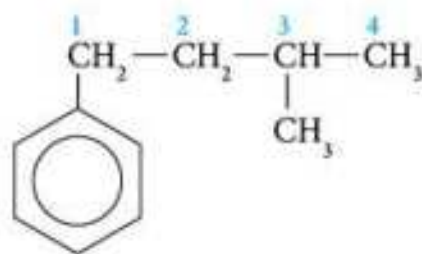
Przykładem jest chlorofenyłometan o wzorze:



Podobnie możemy postępować w przypadku pochodnych benzenu, które w cząsteczkach zawierają rozgałęzione pochodne alkilowe związane z pierścieniem benzenowym. Na przykład związek o wzorze:



łatwiej będzie nazwać, gdy potraktuje się go jak pochodną butanu. Należy wtedy ponumerować atomy węgla w cząsteczce butanu tak, by atomy węgla związane z podstawnikami miały jak najmniejszą liczbę:



Nazwa omawianego związku brzmi: 1-fenylo-3-metylobutan.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. W rozdzielaczu znajdowało się 15 cm³ wody i 5 cm³ benzenu. Gęstość wody wynosiła 1 g/cm³, a gęstość benzenu w tych samych warunkach wynosiła 0,9 g/cm³. Wskaż rozdzielacz, który zawiera te substancje.



2. Policz, ile wiązań typu σ i typu π znajduje się w cząsteczce benzenu. Wskaż podobieństwa i różnice między wiązaniami π występującymi w alkenach i węglowodorach aromatycznych.
3. Oceń prawdziwość zdań. Odpowiedź zapisz w zeszycie.
- A. Tylko w cząsteczkach węglowodorów aromatycznych atomy węgla mogą wiązać się w pierścienie.
 - B. Cząsteczka benzenu ma wiązania podwójne, a nie ma wiązań potrójnych.
 - C. Cząsteczki węglowodorów aromatycznych mają w pierścieniu wiązanie zdelokalizowane.
 - D. Systematyczna nazwa benzenu to heks-1,3,5-trien.

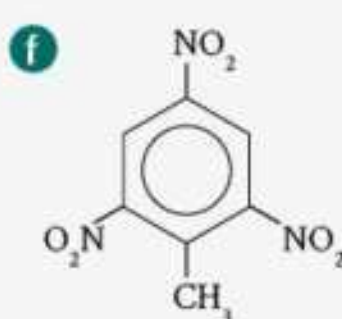
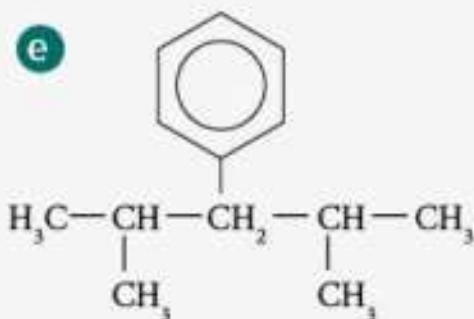
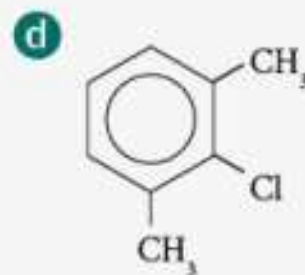
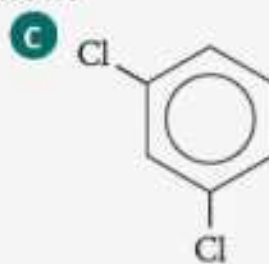
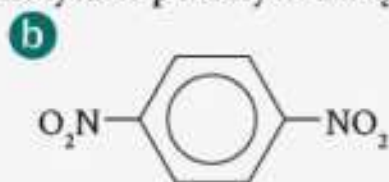
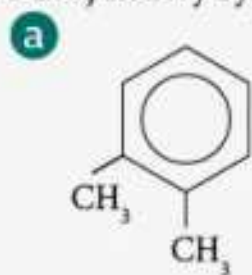
4. Narysuj w zeszycie wzory podanych związków.

a) 1,2-dibromobenzen

b) 1,3,5-trichlorobenzen

c) difenylometan

5. Podaj nazwy systematyczne podanych związków.



6. Wyszukaj w dostępnej ci literaturze i internecie informacje na temat źródeł benzenu w środowisku. Jaki wpływ ma ten węglowódor na organizm ludzki?
7. Zilustruj równaniami chemicznymi reakcje, które przedstawiono na schemacie:



PODSUMOWANIE LEKCJI

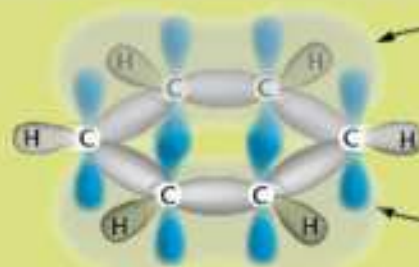
Benzen

podstawowy
węglowodór
aromatyczny

Budowa

- cząsteczka płaska w kształcie równobocznego sześciokąta (każdy atom węgla znajduje się na wierzchołku i jest związany z dwoma atomami węgla oraz jednym atomem wodoru)
- jednakowe odległości pomiędzy atomami węgla
- długość wiązania węgiel–węgiel: krótsze niż podwójne, dłuższe niż pojedyncze

Związek zaliczany
do węglowodorów
aromatycznych
(mających wiązanie
zdelokalizowane)



wspólny orbital molekularny,
wiązanie π zdelokalizowane
(elektrony zdelokalizowane)

Właściwości fizyczne

- w temperaturze pokojowej bezbarwna lotna ciecz
- ma charakterystyczny zapach
- substancja niepolarna
- substancja palna

12. Właściwości chemiczne benzenu

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz reakcje chemiczne, jakim ulega benzen;
- dowiesz się, jaki jest mechanizm substytucji w pierścieniu benzenowym.

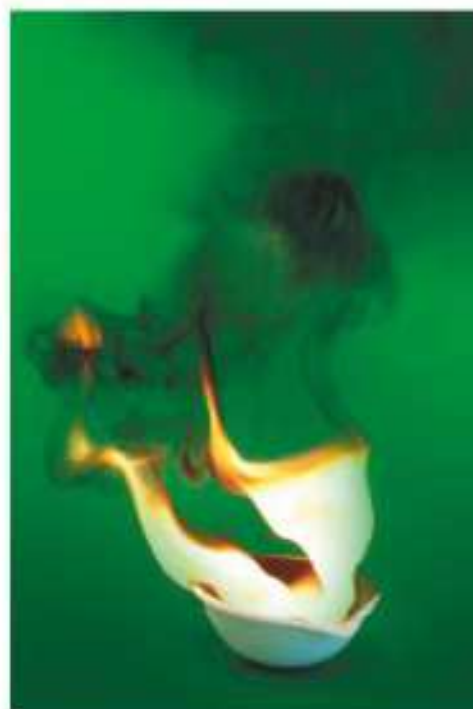
Czy charakterystyczna budowa cząsteczki benzenu wpływa na jego właściwości chemiczne? Czy benzen pod względem chemicznym różni się od poznanych już węglowodorów? Jak bardzo? Odpowiedzi na te pytania poznasz po przeczytaniu tego rozdziału. Zostały tu omówione najważniejsze reakcje, jakim ulega najprostszy przedstawiciel węglowodorów aromatycznych – benzen.

12.1. Spalanie benzenu

Duża lotność benzenu sprawia, że związek ten łatwo paruje, a jego pary mogą tworzyć z powietrzem mieszaninę wybuchową. Benzen jest palny – spala się kopcącym płomieniem. W czasie tego procesu obok tlenku węgla(IV) powstaje węgiel, a w zależności od dostępu powietrza zachodzą następujące reakcje:



Uwaga! Benzen jest rakotwórczy. Obecnie w laboratoriach zamiast niego używa się toluenu.

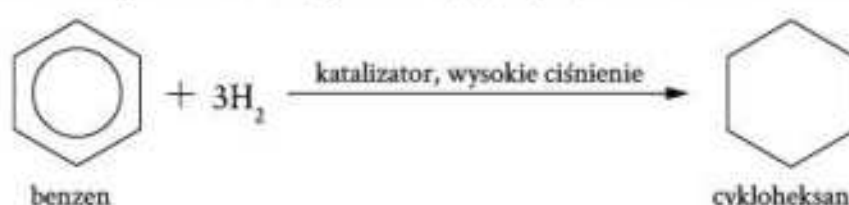


Rys. 12.1. Benzen spala się kopcącym płomieniem.

spalanie benzenu

12.2. Katalityczne uwodornienie benzenu

Benzen w odpowiednich warunkach przy podwyższonym ciśnieniu i w obecności katalizatora (np. niklu) ulega reakcji przyłączenia wodoru (uwodornienia):



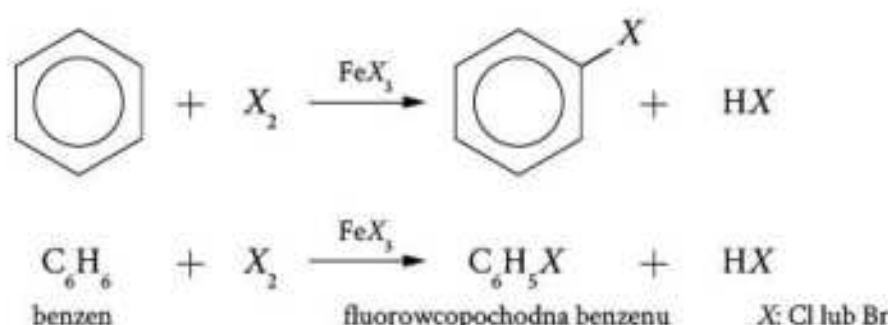
uwodornienie benzenu

12.3. Reakcje substytucji

Trwałość pierścienia benzenowego sprawia, że większość reakcji, którym ulega benzen, zachodzi bez naruszania jego struktury. W charakterystycznych dla benzenu reakcjach są podstawiane atomy wodoru związane z pierścieniem (reakcje substytucji). Zalicza się do nich między innymi fluorowcowanie, nitrowanie i alkirowanie benzenu.

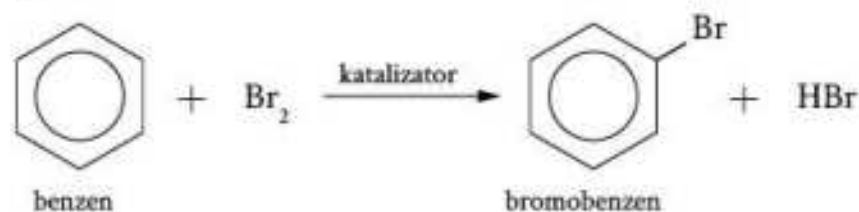
Reakcja benzenu z fluorowcami – fluorowcowanie

Chlor lub brom można wprowadzić do pierścienia benzenowego w obecności katalizatora – odpowiedniego halogenku żelaza(III). Schemat tej reakcji opisują równania:



reakcja benzenu z fluorowcami

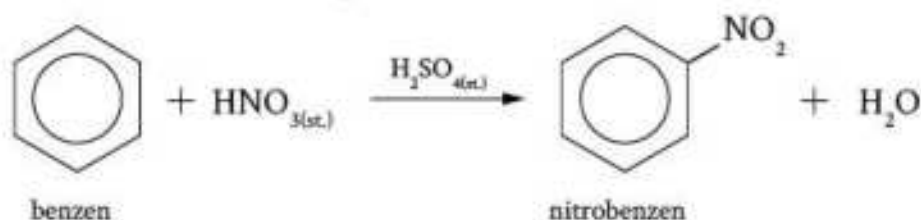
Przykładem fluorowcowania jest reakcja benzenu z bromem w obecności katalizatora (FeBr_3):



Nitrowanie benzenu

nitrowanie
benzenu

► Charakterystyczna dla węglowodorów aromatycznych jest reakcja ze stężonym kwasem azotowym(V) w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI), która nazywa się **reakcją nitrowania**. Polega na zastąpieniu atomu wodoru w cząsteczce benzenu grupą nitrową ($-\text{NO}_2$):



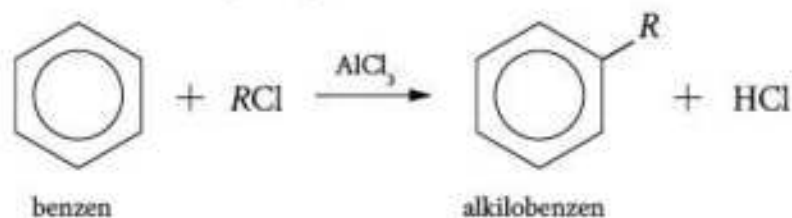
Mieszaninę stężonych kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI) zmieszaną w stosunku wagowym 1:2 określa się mianem **mieszaniny nitrującej**. Jest ona dość często wykorzystywana przez chemików organicznych w różnych reakcjach z udziałem związków aromatycznych.

Reakcję nitrowania można wykorzystać do odróżniania węglowodorów aromatycznych od węglowodorów nasyconych (alkanów), gdyż te ostatnie bardzo trudno jej ulegają. Benzen po dodaniu mieszaniny stężonych kwasów azotowego(V) i siarkowego(VI) przekształca się w nitrobenzen – oleistą ciecz, która zbiera się w dolnej warstwie mieszaniny reakcyjnej.

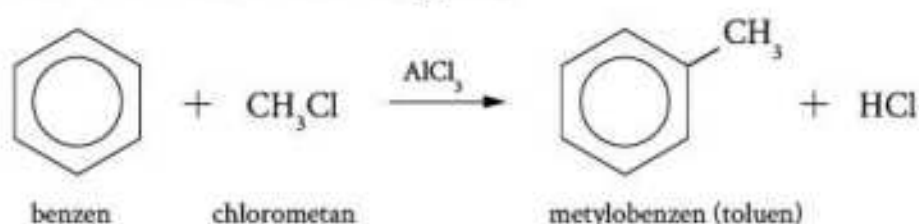
Alkilowanie benzenu

alkilowanie
benzenu

► Do pierścienia benzenowego można wprowadzić grupy alkilowe w reakcji zwanej alkilowaniem. Substratem w tej reakcji są benzen i odpowiednia fluorowcopochodna alkanu. Alkilowanie przebiega w obecności katalizatora (chlorku glinu) i w środowisku bezwodnym zgodnie z równaniem:



Przykładem reakcji alkilowania jest otrzymywanie metylobenzenu z benzenu i chlorometanu w obecności chlorku glinu:



Podczas prowadzenia tej reakcji miesza się ze sobą wszystkie trzy składniki (benzen, alkilową fluorowcopochodną i katalizator) w naczyniu reakcyjnym, a następnie kontroluje się parametry reakcji.

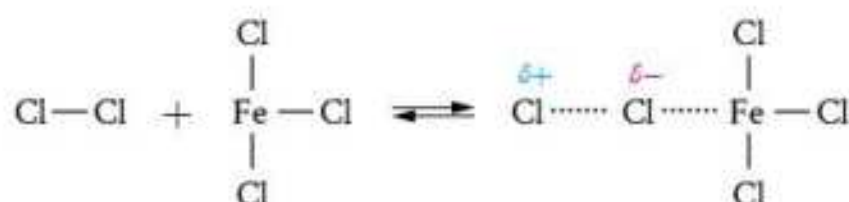
12.4. Mechanizm reakcji substytucji

Wymienione powyżej reakcje podstawienia zachodzą w wyniku ataku cząstki elektrofilowej (lubiącej elektrony) na pierścień benzenowy. Dlatego mechanizm tej reakcji nazywany jest elektrofilowym (substytucja elektrofilowa).

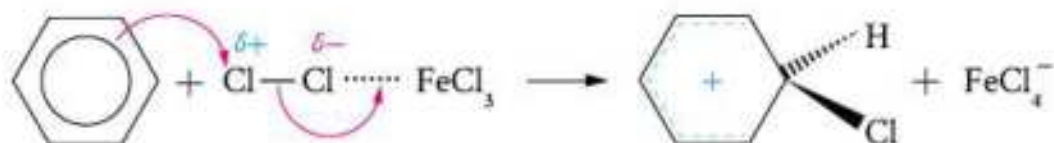
Mechanizm fluorowcowania na przykładzie reakcji z chlorem

W pierwszym etapie katalizator oddziałuje z cząsteczką chloru i tworzy z nią kompleks. Oslabia to w cząsteczce chloru wiązanie pomiędzy atomami. Ulega ono polaryzacji: na jednym z atomów chloru pojawia się biegun dodatni, a na drugim – ujemny:

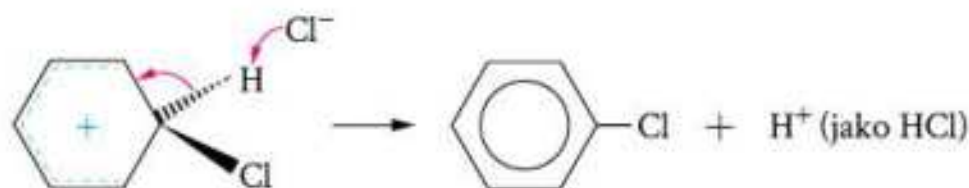
mechanizm reakcji fluorowcowania



Następnie atom chloru, na którym znajduje się cząstkowy ładunek dodatni, oddziałuje ze zdelokalizowanymi elektronami π cząsteczki benzenu. Z jednym z jego atomów węgla tworzy wiązanie (σ). Z cząsteczki benzenu powstaje karbokation:



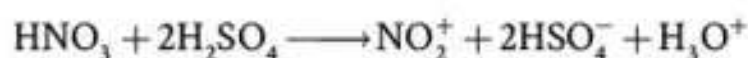
W kolejnym etapie następuje odszczepienie kationu wodoru od atomu węgla związanego z atomem chloru:



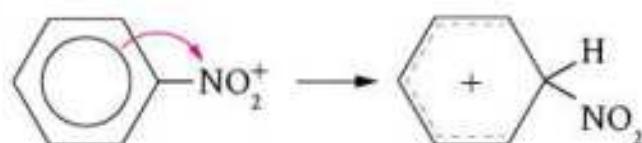
Nitrowanie benzenu – mechanizm reakcji

- W mieszaninie nitrującej zachodzi reakcja pomiędzy kwasami: azotowym(V) i siarkowym(VI). W jej wyniku powstaje kation nitroniowy (NO_2^+):

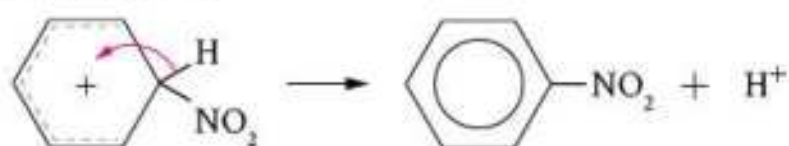
mechanizm reakcji nitrowania



Jon nitroniowy, który jest elektrofilem, oddziałuje z elektronami π pierścienia benzenowego i wiąże się z jednym z atomów węgla:



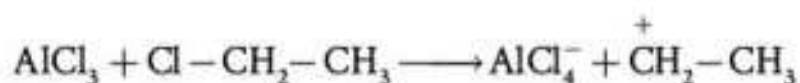
W kolejnym etapie następuje odszczepienie kationu wodoru od atomu węgla związanego z grupą nitrową:



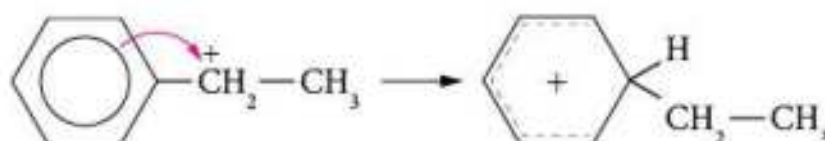
Mechanizm reakcji alkirowania benzenu na przykładzie reakcji z chlorkiem etylu

mechanizm reakcji
alkirowania
benzenu

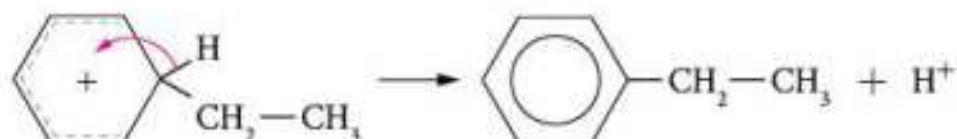
► Katalizator tej reakcji (AlCl_3) powoduje odszczepienie jonu chlorkowego od chlorku etylu:



Powstający karbokation jest czynnikiem elektrofilowym atakującym pierścień benzenowy (łączy się cząsteczką benzenu za pomocą elektronów π):



Na zakończenie następuje odszczepienie kationu wodoru od atomu węgla związanego z grupą alkirową:



12.5. Porównanie właściwości chemicznych benzenu i alkenu o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce

Benzen pod względem właściwości chemicznych różni się znacznie od poznanych węglowodorów nienasyconych. Alkeny i alkiny z dużą łatwością ulegają reakcjom addycji, benzen – przeciwnie. W tabeli 12.1. przedstawiono zachowanie benzenu i cykloheksenu (cyklicznego przedstawiciela alkenów) wobec niektórych reagentów nieorganicznych.

Tab. 12.1. Porównanie właściwości chemicznych benzenu (związku aromatycznego) i cykloheksenu (alkenu)

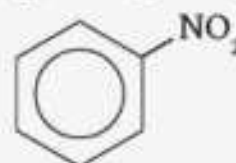
Reagent	Benzen (węglowódor aromatyczny)	Cykloheksen (węglowódor nienasycony)
zakwaszony roztwór manganianu(VII) potasu	brak reakcji	szybkie utlenianie (odbarwienie roztworu)
roztwór bromu w tetrachlorometanie (w ciemności)	brak reakcji	szybka reakcja (odbarwienie roztworu)
jodowódor	brak reakcji	szybka reakcja
wodór w obecności katalizatora	reakcja powolna	reakcja szybka

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Oceń prawdziwość zdań. Odpowiedź zapisz w zeszycie.

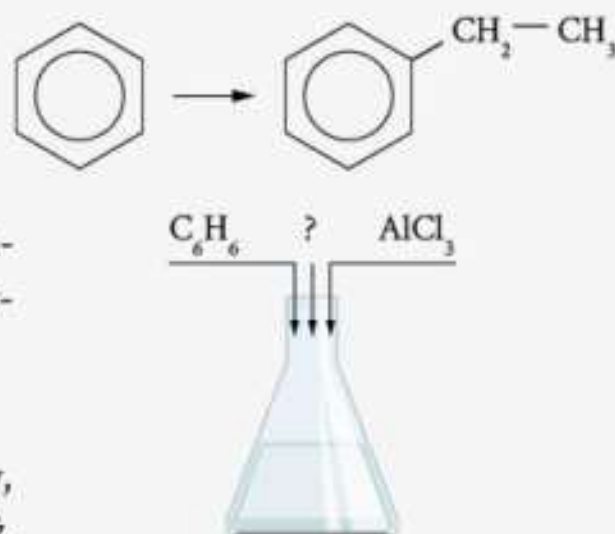
- A. Benzen, podobnie jak alkeny, jednakowo łatwo przylacza fluorowce (brom i chlor).
- B. Benzen jest substancją palną.
- C. Reakcja chlorowania benzenu w obecności chlorku żelaza(III) jest przykładem reakcji substytucji.
- D. Reakcja alkilowania benzenu polega na podstawieniu jednego z atomów wodoru w cząsteczce benzenu grupą alkilową.

E. W wyniku nitrowania benzenu mieszaną nitrującą powstaje związek o wzorze:



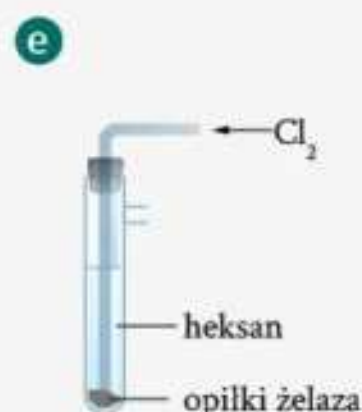
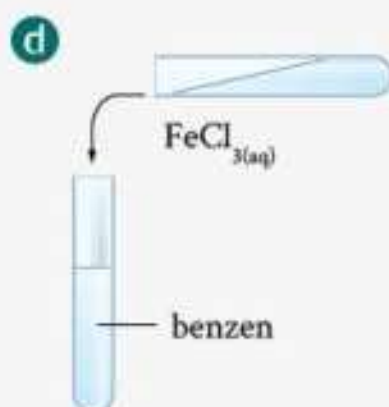
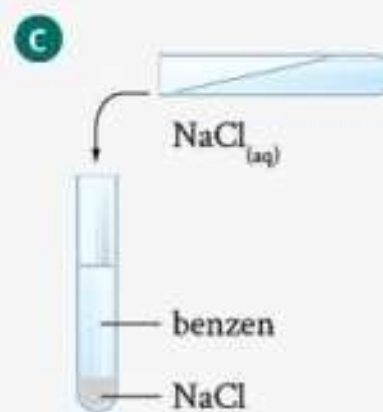
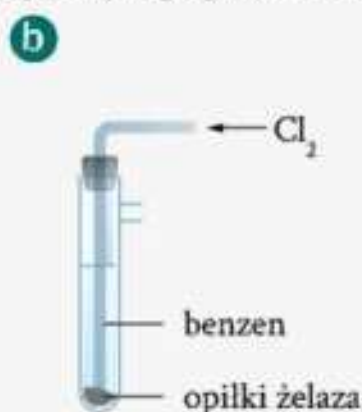
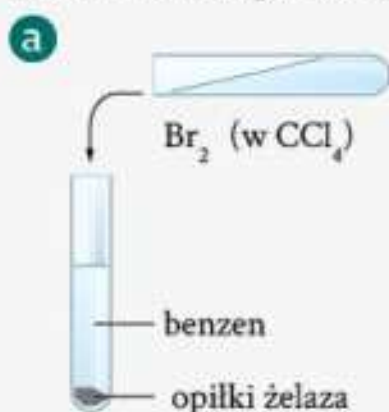
F. Uwodornienie benzenu zachodzi łatwiej niż uwodornienie cykloalkenu o tej samej liczbie atomów węgla.

2. Napisz w zeszycie równanie reakcji, którą opisuje schemat zamieszczony obok. Nazwij związki organiczne występujące w tym równaniu.



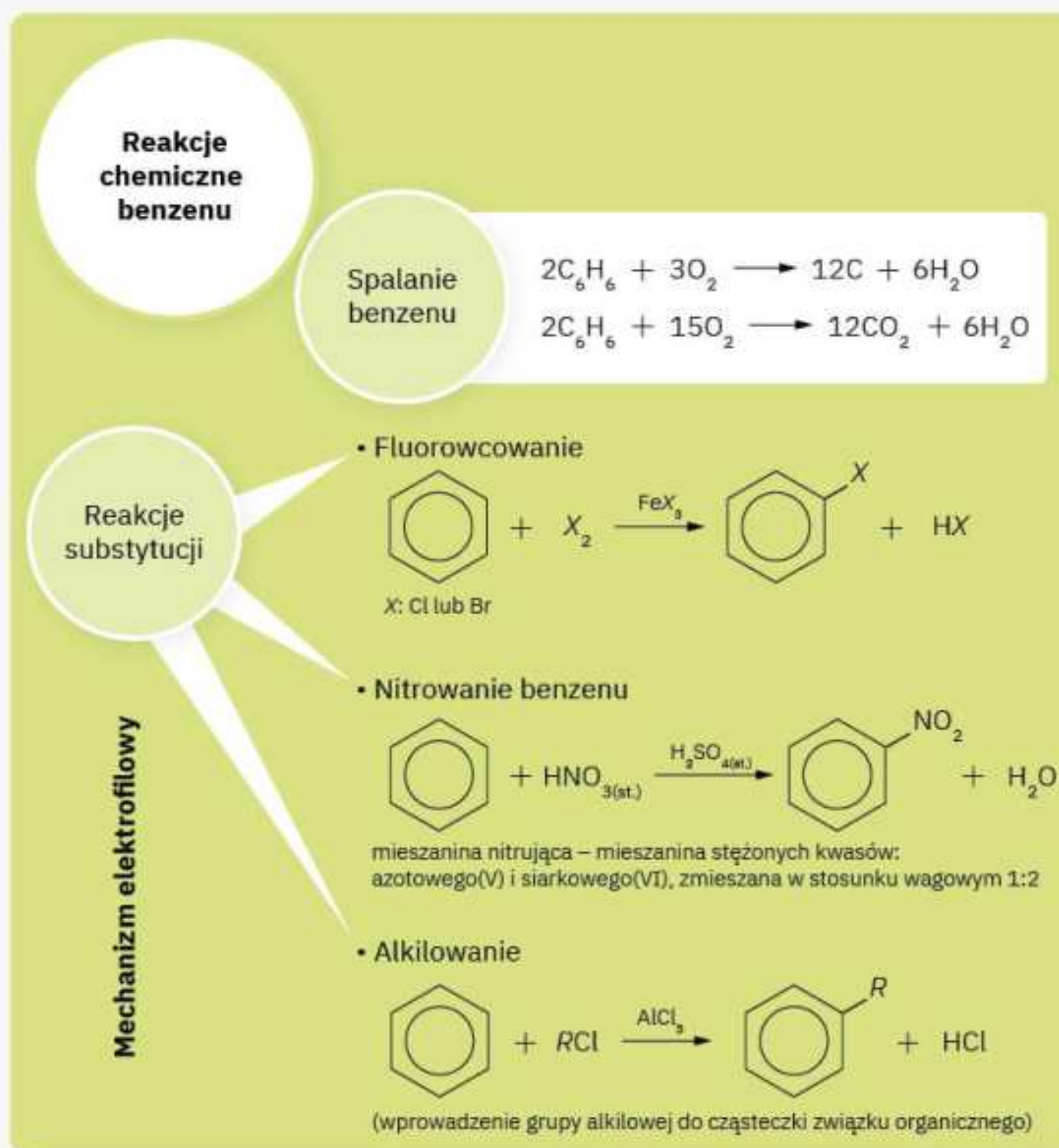
3. Odpowiedz, jaką substancję należy dodać do mieszaniny reakcyjnej, aby po zakończeniu reakcji otrzymać metylobenzen.

4. Pięcioro uczniów zaprojektowało eksperymenty, w których chcieli otrzymać chlorobenzen. Wskaż, w którym przypadku postępowanie zgodnie ze schematem może doprowadzić do syntezy tego produktu.



5. Zaprojektuj syntezę nitrobenzenu, jeżeli masz do dyspozycji węgiel i dowolne odczynniki nieorganiczne. Zapisz w zeszycie schemat tej syntezy i zilustruj go równaniami reakcji. Nazwij wszystkie substancje organiczne.
6. Narysuj wzór czynnika elektrofilowego (karbokationu), który powstaje podczas reakcji benzenu z 1-chloropropanem.

PODSUMOWANIE LEKCJI



13. Pochodne benzenu

NA TEJ LEKCJI:

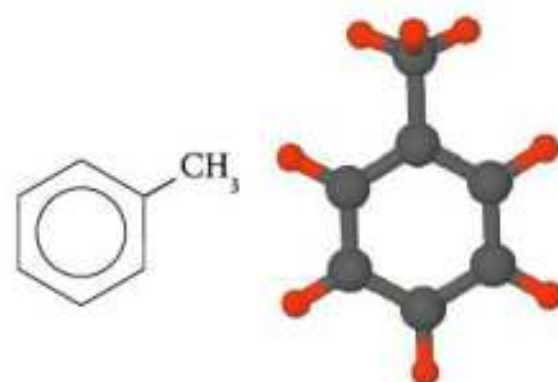
- poznasz budowę podstawowych pochodnych benzenu;
- dowiesz się, jakim reakcjom ulega toluen;
- zapoznasz się z kierującym wpływem podstawników w pierścieniu benzenowym na przebieg reakcji substytucji elektrofilowej.

Obok benzenu istnieje wiele węglowodorów aromatycznych, których cząsteczki tworzą jeden lub więcej pierścieni aromatycznych. Pierścienie te mogą zawierać różne podstawniki. Najprostszą pod względem budowy pochodną benzenu jest toluen, którego właściwości opisano w niniejszym rozdziale.

13.1. Toluen – budowa

Często stosowany wzór toluenu to: $C_6H_5-CH_3$ (nie: C_7H_8).

Taki sposób zapisu sugeruje, że mamy do czynienia z pierścieniem aromatycznym związanym z grupą metylową.



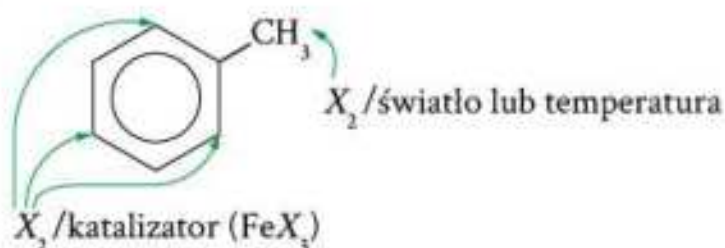
Rys. 13.1. Wzór półstrukturalny oraz model cząsteczki toluenu.

13.2. Toluen – reakcje substytucji

Toluen – podobnie jak benzen – ulega reakcjom substytucji (podstawienia). W zależności od zastosowanych warunków reakcje te mogą zachodzić w pierścieniu aromatycznym lub w grupie alkilowej. Podstawianie atomów wodoru w pierścieniu benzenowym nie jest przypadkowe – badania wykazały, że podstawniki obecne w pierścieniu określają pozycję, jaką zajmie w nim nowy podstawnik. Grupa metylowa (jak wszystkie grupy alkilowe) sprawia, że podczas reakcji substytucji zachodzącej w pierścieniu benzenowym (reakcji z chlorem, z bromem, reakcji nitrowania) podstawiane są atomy wodoru związane z drugim i czwartym atomem węgla (licząc od atomu węgla związanego z grupą metylową). Należy o tym pamiętać przy przewidywaniu głównych produktów reakcji.

Fluorowcowanie

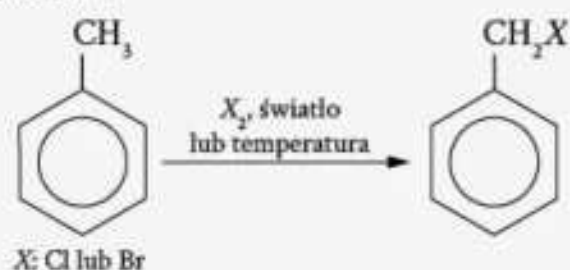
W zależności od zastosowanych warunków reakcja toluenu z fluorowcami może dotyczyć podstawienia wodoru w pierścieniu bądź w grupie metylowej (łańcuchu bocznym):



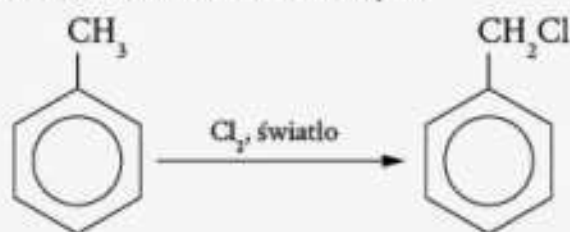
fluorowcowanie toluenu

Substytucja w grupie alkilowej

Podstawienie atomu wodoru w grupie metylowej w toluenie zachodzi w podobnych warunkach, w jakich przebiega substytucja w alkanach (grupa metylowa jest przecież pochodną alkanu – metanu). W obecności światła lub w wysokiej temperaturze następuje podstawienie atomu wodoru zgodnie z równaniem:

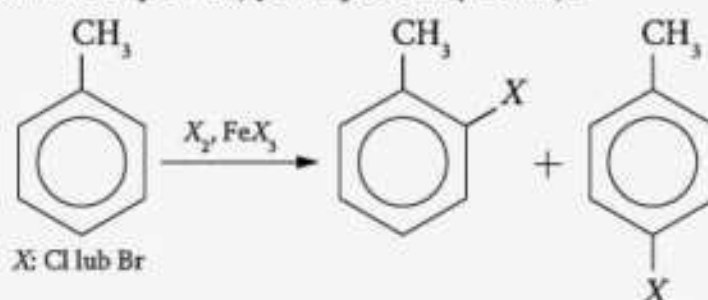


Przykładem powyższej reakcji jest reakcja toluenu z chlorem przebiegająca pod wpływem naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym:

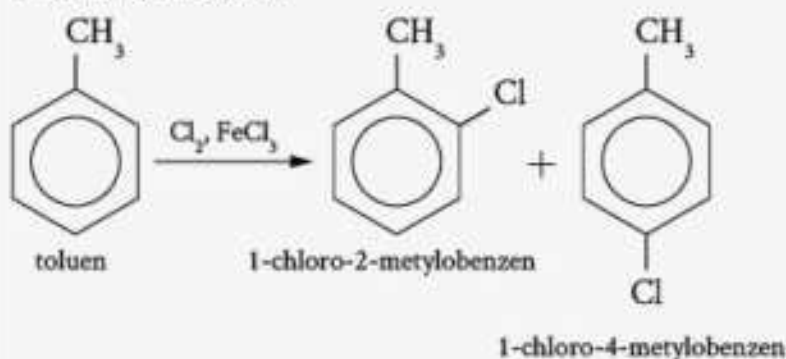


Fluorowcowanie w pierścieniu aromatycznym

W reakcji z fluorowcami prowadzonej w obecności halogenku żelaza(III) podstawienie wodoru będzie się odbywać w pierścieniu aromatycznym. Atom fluorowca może podstawić atom wodoru znajdujący się przy drugim lub czwartym atomie węgla w pierścieniu. W wyniku reakcji fluorowca z tolueniem w obecności katalizatora powstają dwa produkty reakcji:



Przykładem fluorowcowania toluenu w obecności katalizatora jest reakcja toluenu z chlorem w obecności chlorku żelaza(III):



Nitrowanie

Doświadczenie

Nitrowanie toluenu

Opis:

Doświadczenie pokazuje, jaki jest przebieg reakcji nitrowania toluenu, która zostanie przedstawiona także dla wybranego alkanu (np. heksanu), aby udowodnić, że nie zachodzi ona wśród alkanów.

Wykonanie:

Przygotuj mieszaninę nitrującą w dwóch probówkach: do każdej wlej 2 cm³ stężonego kwasu azotowego(V) i 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI). Następnie do pierwszej probówki dodaj 0,5 cm³ toluenu, a do drugiej taką samą objętość ciekłego alkanu.

Zawartość probówek dokładnie mieszaj przez kilka minut.



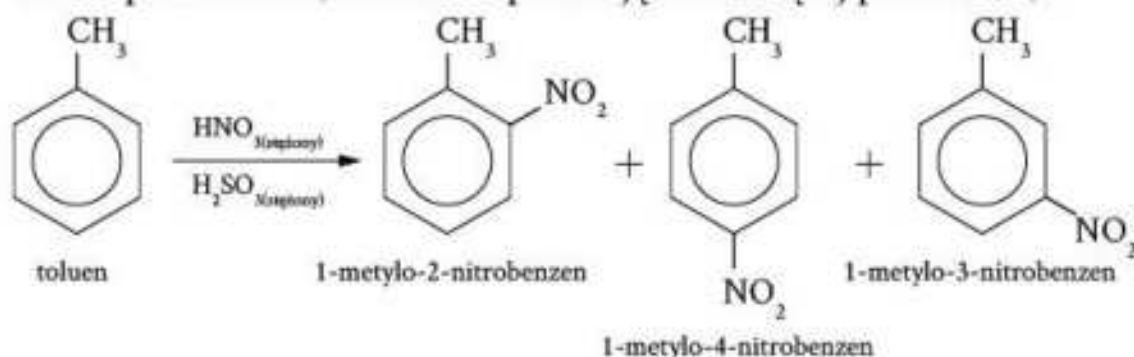
nitrowanie
toluenu

Obserwacje:

W probówce zawierającej alkan nie zaszły żadne zmiany. W probówce z toluenem po wymieszaniu substratów na dnie pojawiła się żółta oleista ciecz.

Wnioski:

Reakcja toluenu z mieszaniną nitrującą prowadzi do powstania mieszaniny trzech produktów (dwa z nich powstają w znaczącej przewadze).



Rys. 13.2. a) Toluen po dodaniu mieszaniny nitrującej, b) heksan po dodaniu mieszaniny nitrującej.

Reakcja nitrowania jest reakcją charakterystyczną dla węglowodorów aromatycznych. Można ją wykorzystać do odróżnienia toluenu i benzenu od dowolnego alkanu.

13.2. Wpływ podstawników na przebieg reakcji substytucji elektrofilowej

Podstawniki obecne w pierścieniu aromatycznym decydują o pozycji, jaką zajmie nowy podstawnik w reakcji substytucji elektrofilowej. Z tego powodu podstawniki dzielą się na dwie kategorie: pierwsza grupa kieruje nowy podstawnik w pozycję 2, 4 lub 6, natomiast druga na miejsce 3 lub 5. Zwyczajowo do oznaczania miejsc w pochodnych benze-
nu stosuje się następujące nazwy i ich literowe symbole: orto (*o*-), meta (*m*-) i para (*p*-). Podstawowe informacje o podstawnikach umieszczono w tabeli 13.1.



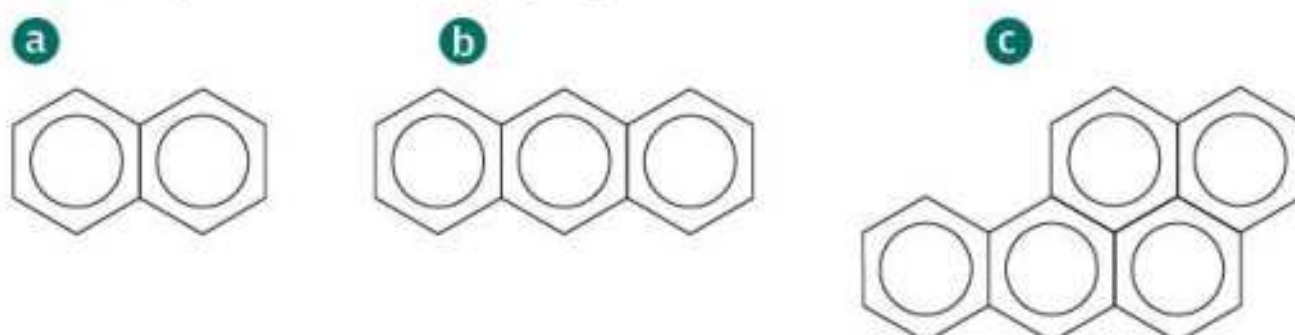
Tab. 13.1. Efekt kierujący podstawników w pierścieniu aromatycznym

efekt kierujący podstawników w pierścieniu aromatycznym

Wpływ grupy	Przykłady podstawników	Przykład reakcji
kierowanie odczynników elektrofilowych na pozycję 2, 4 lub 6 (orto-, para-)	-OH -R (grupy alkilowe) -NH ₂ -fluorowce (-F, -Cl, -Br, -I)	
kierowanie odczynników elektrofilowych na pozycję 3 lub 5 (meta-)	-NO ₂ -COOH -CN (grupa nitrylowa)	

13.3. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Obok jednopierścieniowych związków aromatycznych istnieją węglowodory, które mają więcej niż jeden pierścień w cząsteczce. Są to związki zawierające skondensowane pierścienie aromatyczne. Przykładami takich związków są naftalen zbudowany z dwóch pierścieni, antracen zbudowany z trzech pierścieni i benzo[a]piren zbudowany z pięciu pierścieni.



Rys. 13.3. Wzory: a) naftalenu, b) antracenu, c) benzo[a]pirenu.

wielopierścieniowe
węglowodory
aromatyczne

Naftalen, antracen i fenantren są przedstawicielami dużej grupy związków określanych jako wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Zawierają od dwóch do kilku, a nawet kilkunastu pierścieni aromatycznych w cząsteczce.

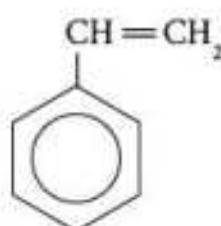


Rys. 13.4. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) znajdują się m.in. w spalinach samochodów i dymie tytoniowym.

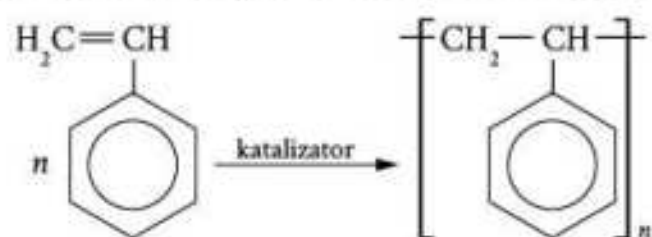
Występujące w środowisku wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne powstają głównie na skutek działalności człowieka. Właściwie każdy proces związany z silnym ogrzewaniem lub niecałkowitym spalaniem materii organicznej jest potencjalnym źródłem tych węglowodorów (m.in. spalanie odpadów, pożary lasów, spaliny pojazdów mechanicznych, dym tytoniowy). Niektóre WWA mają silne działanie rakotwórcze, szczególnie, benzo[a]piren. Do organizmu ludzkiego dostają się podczas spożywania skażonych pokarmów, przez drogi oddechowe oraz przez skórę.

13.4. Styren. Polistyren

Wśród węglowodorów aromatycznych ważne miejsce zajmuje styren (etenylobenzen) o wzorze:



Styren jest wykorzystywany do produkcji polimerów, w tym polistyrenu. Reakcja polimeryzacji styrenu do polistyrenu zachodzi według równania:



Polistyren (skrót: PS) jest jednym z kilku polimerów (obok polietylenu, polipropylenu i poli(chlorku winylu)) najczęściej wykorzystywanych przez człowieka. Wykonuje się z niego płyty CD, zabawki, kabiny prysznicowe, artykuły jednorazowe (kubki, sztućce), drobny sprzęt medyczny (pojemniki na odpady, szalki Petriego), artykuły AGD (m.in. obudowy telewizorów, komputerów, konstrukcje nośne lodówek i zamrażarek).

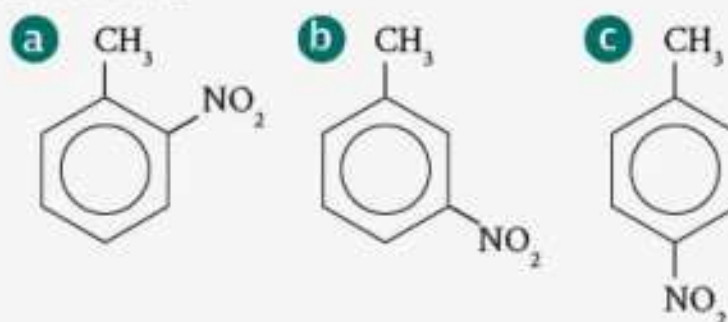
Wytwarza się z niego także styropian, który ma zastosowanie w budownictwie do produkcji płyt izolacyjnych i elementów ozdobnych, jak również kasków i fotelików samochodowych. Styropian jest stosowany także jako wypełniacz opakowań tekturowych.

Rys. 13.5. Z uwagi na swoje dobre właściwości termoisolacyjne, a także niewielką masę i stosunkowo niską cenę styropian jest najpopularniejszym materiałem stosowanym do ocieplania budynków.



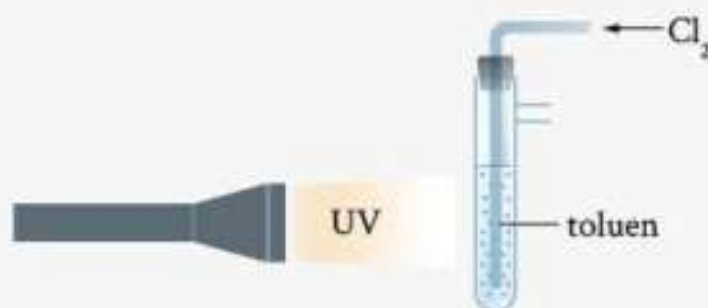
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Zapisz w zeszycie równanie reakcji nitrowania toluenu i nazwij jej produkty.
2. Zapisz w zeszycie równanie (lub schemat) reakcji toluenu z bromem:
 - a) w obecności bromku żelaza(III),
 - b) w obecności światła.
 Nazwij produkty tych reakcji.
3. Wskaż, którego ze związków nie można otrzymać w zadowalającej ilości (z dużą wydajnością) podczas nitrowania toluenu.

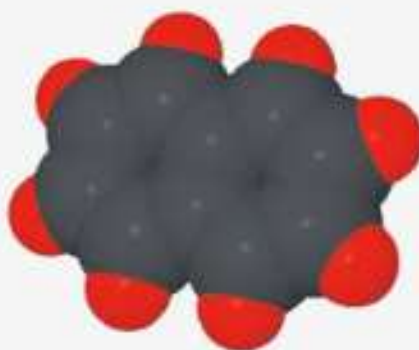


4. Przeprowadzono doświadczenie zgodnie ze schematem.

Przepuszczano gazowy chlor przez wrzący toluen, który jednocześnie był naświetlany lampą emitującą promieniowanie UV. Po zakończeniu reakcji w probówce umieszczono wilgotny uniwersalny papierek wskaźnikowy kwasowo-zasadowy. Odpowiedz, jaką przybrał barwę.



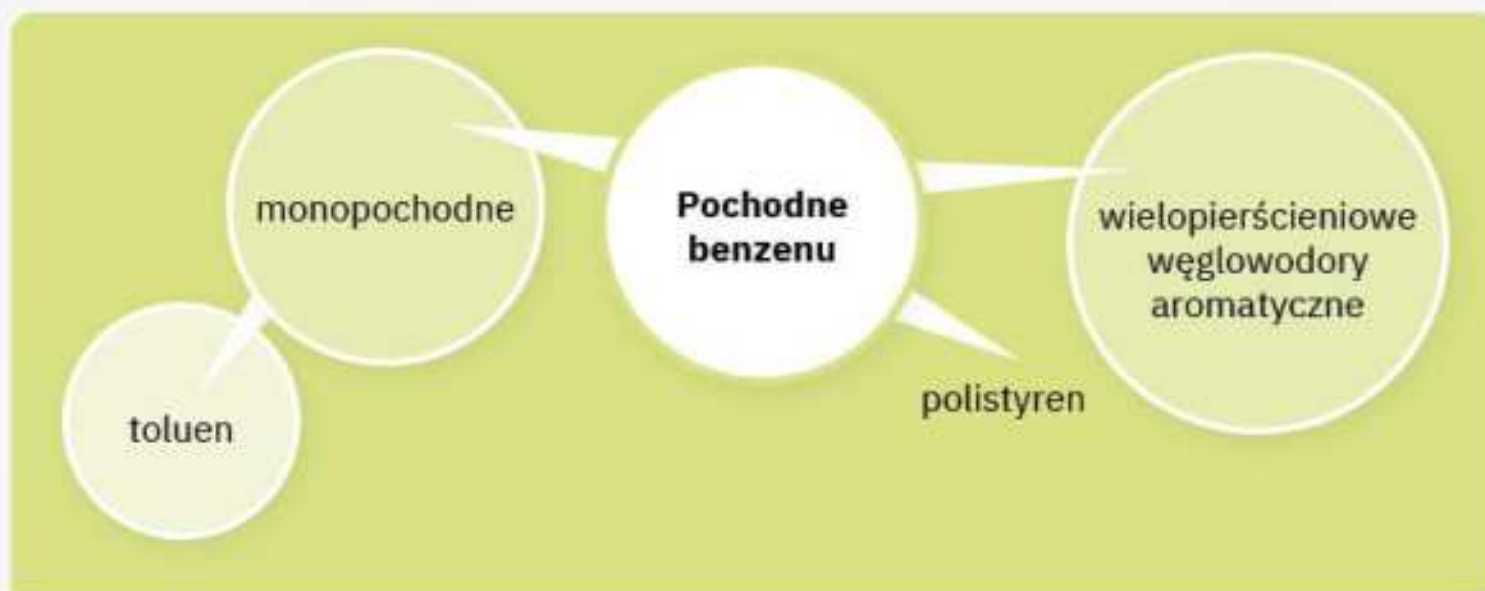
5. W dwóch butelkach znajdują się dwa różne węglowodory: benzen i cykloheksan. Zaprojektuj doświadczenie lub doświadczenia, które pozwolą na identyfikację poszczególnych substancji. Odpowiedz, za pomocą jakich reakcji można rozpoznać wymienione związki. Masz do dyspozycji dowolne odczynniki nieorganiczne.
6. W wyniku nitrowania naftalenu można otrzymać dwa izomery (monopochodne naftalenu). W tej reakcji nie zostaje naruszone wiązanie zdelokalizowane. Poniżej zamieszczono model cząsteczki naftalenu.



Napisz w zeszycie równanie reakcji (lub schemat) nitrowania naftalenu.

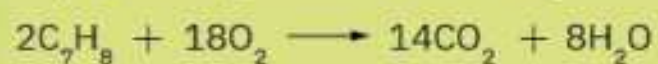
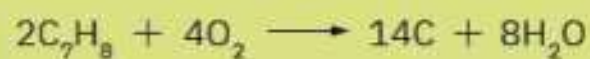
7. Podaj wzór i nazwę produktu reakcji nitrowania nitrobenzenu.

PODSUMOWANIE LEKCJI



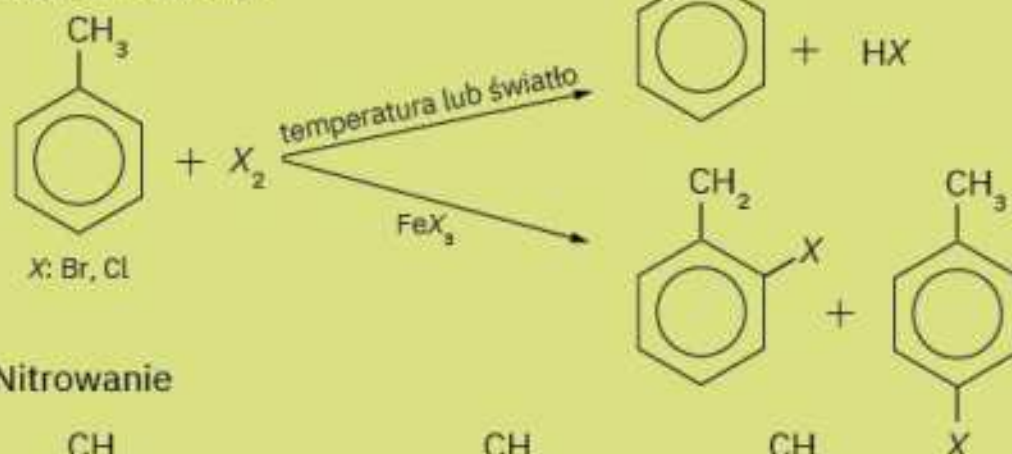
Właściwości
chemiczne

Spalanie
toluenu



Reakcje
substytucji

• Fluorowcowanie



• Nitrowanie



**Efekt kierujący
podstawników
w pierścieniu
aromatycznym**

kierowanie elektrofilowych odczynników
na pozycję 2, 4 lub 6

- OH
- R (grupy alkilowe)
- NH₂
- fluorowce (–F, –Cl, –Br, –I)

kierowanie elektrofilowych odczynników
na pozycję 3 lub 5

- NO₂
- COOH
- CN (grupa nitrylowa)

14. Naturalne źródła węglowodorów.

Ropa naftowa

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz sposób przerobu ropy naftowej i rodzaje poszczególnych frakcji;
- dowiesz się, co to jest liczba oktanowa, kraking i reforming.



Węglowodory można otrzymać w laboratorium chemicznym z łatwo dostępnych substancji nieorganicznych. Jednak zapotrzebowanie na węglowodory jest tak duże, że ich produkcja tym sposobem zapewne nie zaspokoiłaby dzisiejszych potrzeb. Dlatego węglowodory uzyskuje się z zasobów dostępnych w środowisku naturalnym. Najwięcej tych związków znajduje się w ropie naftowej, źródle eksploatowanym przez człowieka już od ponad 150 lat.

Rys. 14.1. Ojcem przemysłu naftowego jest Polak, Ignacy Łukasiewicz (1822–1882). Jako pierwszy w świecie dokonał rozdzielenia ropy naftowej na frakcje. Jest wynalazcą lampy naftowej, którą zbudował wraz z blacharzem Adamem Bratkowskim w 1852 r. Z inicjatywy Łukasiewicza powstała pierwsza kopalnia ropy naftowej w 1854 r. w Bóbrce koło Krośna. Dokonania Łukasiewicza przyczyniły się w bezpośredni sposób do powstania i rozwoju przemysłu naftowego.

14.1. Ropa naftowa

właściwości
fizyczne ropy
naftowej

► Właściwości fizyczne ropy naftowej

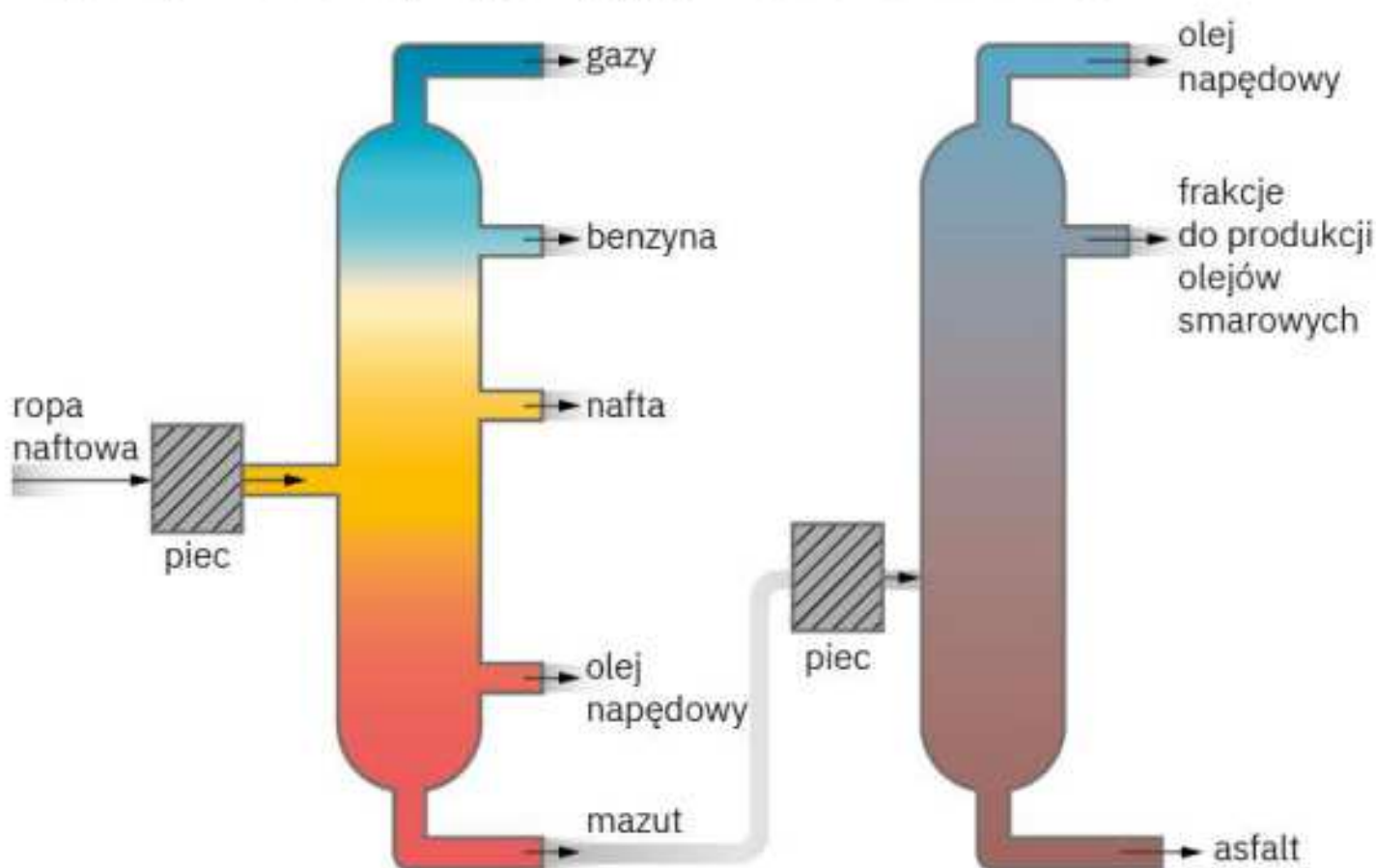
Ropa naftowa składa się przede wszystkim z alkanów, cykloalkanów i węglowodorów aromatycznych, a także mniejszych ilości organicznych związków zawierających siarkę, tlen, azot oraz substancji nieorganicznych. W zależności od pochodzenia skład ropy naftowej może być różny. Ropa może mieć barwę od żółtej, przez brunatną, aż do czarnej. Jej gęstość waha się od 0,73 do 0,99 g/cm³. Zapach ropy naftowej z niektórych złóż przypomina woń benzyny, a z innych – nieprzyjemną woń organicznych związków siarki.

przetwarzanie ropy
naftowej

► Przetwarzanie ropy naftowej

Przerób ropy naftowej polega na rozdzieleniu jej na frakcje w zakładach nazywanych rafineriami. Ropa uzyskana z odwiertów (tzw. ropa surowa) zawiera w sobie składniki, które należy usunąć przed przystąpieniem do właściwej przeróbki. Po wstępnym oczyszczeniu ropę poddaje się procesowi destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Ogrzewa się ją do temperatury około 350°C, a następnie wprowadza do kolumny destylacyjnej, w której ropa jest rozdzielana na benzynę, naftę, olej napędowy oraz mazut. Proces destylacji ropy określa się mianem destylacji frakcyjnej, gdyż podczas tego procesu mieszaninę węglowodorów rozdziela się na poszczególne frakcje.

Kolumna destylacyjna (rektyfikacyjna) jest wysoką stalową wieżą wyposażoną w szereg pólek. Na każdej panuje inna temperatura: na dole jest najwyższa, a im wyżej, tym temperatura jest niższa. Ogrzaną do wysokiej temperatury ropę wprowadza się do kolumny od dołu. Węglowodory parują i przesuwają się w górę. W zależności od lotności węglowodory skraplają się na różnych wysokościach kolumny – do najwyższych pólek docierają węglowodory o małych cząsteczkach i niskich temperaturach skraplania, a na najniższych skraplają się węglowodory o dużych masach cząsteczkowych i wysokich temperaturach skraplania. Z kilku pólek zbiera się i odprowadza frakcje wrzące w określonym zakresie temperatur (rys. 14.2.). Na samym dole kolumny zbiera się frakcja wrząca w temperaturze powyżej 350°C – mazut. Poszczególne frakcje otrzymane z ropy naftowej i zakresy temperatur, w których się skraplają, przedstawiono w tabeli 14.1.



Rys. 14.2. Schemat instalacji do destylacji ropy naftowej.

Tab. 14.1. Produkty destylacji ropy naftowej prowadzonej pod ciśnieniem atmosferycznym

Nazwa frakcji	Zakres temperatur skraplania (wrzenia) [$^{\circ}\text{C}$]
benzyna	30–200
nafta	175–300
olej napędowy	275–400
mazut	powyżej 350

Mazut, pozostałość po destylacji ropy, często jest poddawany dalszej obróbce – rozdzieleniu na frakcje w procesie destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (próżnią). Obniżenie ciśnienia sprawia, że temperatura wrzenia składników mazutu staje się niższa. Dzięki temu proces rozdziału mazutu można prowadzić

w temperaturze, w której mogłoby dojść do rozkładu węglowodorów wchodzących w jego skład (około 400°C).

W wyniku przerobu mazutu otrzymuje się olej napędowy i oleje smarowe, a z niektórych gatunków ropy także parafinę i wazelinę. Pozostałością po destylacji mazutu jest asfalt.

14.2. Benzyna – najważniejsza frakcja destylacji ropy naftowej

benzyna ▶ Benzyna jest mieszaniną ciekłych węglowodorów (łańcuchowych, cyklicznych, aromatycznych) o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 5 do 12. Jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu. Gęstość benzyny waha się od 0,6 do 0,8 g/cm³ (pływa po powierzchni wody).

Zauważono, że węglowodory o łańcuchach prostych w silniku przejawiają tendencję do niekontrolowanego, wybuchowego spalania się (zjawisko to nazywane jest stukami), natomiast węglowodory o cząsteczkach rozgałęzionych spalają się bezwybuchowo. Odporność benzyny na niekontrolowane spalanie i wywoływanie stukania w silniku opisuje tzw. **liczba oktanowa** (LO), którą wyznacza się przez porównanie badanego paliwa z paliwem wzorcowym.

liczba oktanowa ▶

Za paliwo wzorcowe uważa się dwa chemicznie czyste węglowodory:

- 2,2,4-trimetylopentan, dla którego przyjęto liczbę oktanową równą 100 (spala się równomiernie, nie wywołuje stuków, umożliwia równomierną pracę tłoka w cylindrze),
- *n*-heptan, dla którego liczba oktanowa wynosi 0 (spala się w sposób niekontrolowany, eksploduje w cylindrze, wywołuje nierównomierną pracę tłoka, indukuje stukanie).

Benzyna o liczbie oktanowej 98 ma takie same właściwości związane ze stukaniem silnika, co mieszanina zawierająca 98% 2,2,4-trimetylopentanu i 2% *n*-heptanu.

W celu zwiększenia liczby oktanowej do benzyny dodaje się tzw. antydetonatory – substancje, które zapobiegają gwałtownemu zapłonowi mieszaniny benzyny z powietrzem (wśród nich są związki aromatyczne).

kraking ▶ **Kraking**

Pozyskiwana w procesie destylacji ropy naftowej ilość benzyny nie wystarcza na pokrycie zapotrzebowania przemysłu na węglowodory należące do tej grupy. Dlatego opracowano metodę dalszego przerobu pozostałych produktów destylacji ropy naftowej, która prowadzi do otrzymania benzyny. Proces ten nosi nazwę krakowania (krakingu). Polega na termicznym lub katalitycznym rozpadzie węglowodorów o dużych cząsteczkach na węglowodory o cząsteczkach mniejszych. Przykładem jest reakcja rozpadu dekanu:



Reformowanie (reforming)

◀ reformowanie

Obecność w benzynie węglowodorów rozgałęzionych, nienasyconych oraz aromatycznych podnosi jej liczbę oktanową. Wzbogacenie benzyny w wymienione związki prowadzi się w procesie zwanym reformingiem (reformowaniem). Reforming polega na ogrzewaniu benzyny pod wysokim ciśnieniem i w obecności katalizatora. Podczas tej reakcji z węglowodorów o prostych łańcuchach tworzą się węglowodory rozgałęzione, nienasycone, cykliczne, aromatyczne.

Ropa naftowa

Benzyna

Zastosowanie:

- paliwo silnikowe (benzyna samochodowa, lotnicza)
- rozpuszczalnik (do produkcji farb, lakierów)
- benzyna specjalna (apteczna, laboratoryjna)



Nafta

Zastosowanie:

- paliwo do silników odrzutowych
- do produkcji benzyny (kraking, reforming)
- rozpuszczalnik
- środek kosmetyczny (nafta kosmetyczna)



Parafina

Mieszanina stałych alkanów o dużym ciężarze cząsteczkowym, wrząca w zakresie temperatur wyższych niż wazelina

Zastosowanie:

- w przemyśle spożywczym (osłonki do serów)
- produkcja świec, past nabłyszczających



Wazelina

Mieszanina stałych alkanów o dużym ciężarze cząsteczkowym

Zastosowanie:

- w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym (maści ochronne)
- w przemyśle technicznym (zabezpieczanie różnych powierzchni przed czynnikami zewnętrznymi, delikatny smar do mało obciążonych mechanizmów)



Olej napędowy

Zastosowanie:

- paliwo do silników wysokoprężnych (Diesla)
- olej opałowy
- surowiec do otrzymywania benzyny (kraking, reforming)



Mazut

Zastosowanie:

- paliwo do silników okrętowych
- produkcja benzyny i oleju napędowego (kraking)
- produkcja asfaltu, olejów smarowych i stałych smarów



Oleje smarowe. Smary

Zastosowanie:

- do produkcji środków zmniejszających tarcie pomiędzy pracującymi częściami maszyn

Asfalt

Największym złożem naturalnego asfaltu jest Jezioro Asfaltowe leżące na terenie Trynidadu i Tobago w Ameryce Środkowej.

Zastosowanie:

- budowa nawierzchni dróg (używany jako lepiszcze do wiązania kruszywa)
- produkcja papy i lakierów
- materiał izolacyjny



14.3. Najważniejsze źródła metanu

- **gaz błotny** – powstaje w środowisku naturalnym w wyniku beztlenowego rozkładu szczątków roślinnych; składa się głównie z metanu i tlenku węgla(IV); jego nazwa nawiązuje do miejsc, gdzie najczęściej powstaje – na bagnach i moczarach



- **klatraty metanu** (hydraty metanu, wodziany metanu, metanowy lód) – materiał krystaliczny zbudowany z wody i metanu; w odpowiednio niskiej temperaturze i przy wysokim ciśnieniu cząsteczki wody tworzą zamkniętą strukturę (przypominającą klatkę) wokół cząsteczek metanu. Metan jest uwięziony w tych strukturach do czasu zmiany ciśnienia i temperatury, kiedy to klatraty rozpadają się, uwalniając metan



- **gaz ziemny** – mieszanina węglowodorów występująca w skorupie ziemskiej; składa się głównie z metanu; zwykle towarzyszy złożom ropy naftowej



- **biogaz** – gaz, który powstaje w wyniku beztlenowej fermentacji materii organicznej pod wpływem mikroorganizmów; głównym jego składnikiem jest metan (50–75%) oraz tlenek węgla(IV) (25–45%); źródłem biogazu są: odpady roślinne i zwierzęce, wysypiska śmieci, oczyszczalnie ścieków



- **biogazownia** – specjalne instalacje zaprojektowane do przeprowadzania kontrolowanej beztlenowej fermentacji materii organicznej oraz przechwytywania powstającego biogazu
- **biometan** – metan pochodzący z biogazu, przedrostek *bio-* podkreśla pochodzenie metanu: z naturalnych surowców

- **kopalnie węgla** – metan towarzyszy pokładom węgla



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Omów, w jaki sposób przerabia się surową ropę naftową. Na czym polega proces destylacji ropy? Jakie produkty otrzymuje się z ropy w wyniku destylacji?
2. Wyjaśnij, na czym polega kraking. Jakie produkty destylacji ropy naftowej poddaje się procesowi krakowania?
3. Wyjaśnij, co to jest reforming. Jakie frakcje ropy naftowej poddaje się reformingowi i w jakim celu to się robi?
4. Wytlumacz, czym różni się benzen od benzyny.
5. Opisz, co to jest liczba oktanowa i przedstaw zależność między wielkością liczby oktanowej a jakością benzyny.
6. Wskaż *n*-alkan, którego izomerem jest 2,2,4-trimetylopentan. Określ, jaki to rodzaj izomerii.
7. Wskaż grupę związków, które mogą powstać w wyniku krakingu węglowodoru o wzorze:



Określ, jakie składniki, inne niż węglowodory, zawierają paliwa produkowane przez tę rafinerię.

PODSUMOWANIE LEKCJI

Największym źródłem węglowodorów jest ropa naftowa. Zawiera ona przede wszystkim alkany, cykloalkany, węglowodory aromatyczne (skład zależny od miejsca wydobycia)

Właściwości fizyczne ropy naftowej

Stan skupienia: ciecz
Barwa: **żółta, brunatna, czarna**
Gęstość: 0,73–0,99 g/cm³

Wykorzystanie ropy naftowej

Ropa naftowa jest przetwarzana głównie na paliwa (gaz płynny, benzyna, olej napędowy). Otrzymuje się z niej smary, wazelinę, parafinę, asfalt oraz surowce dla przemysłu petrochemicznego.

Benzyna

Otrzymuje się ją w wyniku destylacji ropy naftowej, a także z cięższych frakcji w procesie krakowania (krakingu, czyli rozszczepiania większych cząsteczek węglowodorów na mniejsze). Benzyna pochodząca z destylacji ropy zawiera w większości *n*-alkany. Uszlachetnia się ją w procesie reformingu, który prowadzi do przekształcenia się *n*-alkanów w węglowodory rozgałęzione, cykliczne, aromatyczne.

Krakovanie (kraking)

Proces rozszczepiania dużych cząsteczek związków organicznych na mniejsze cząsteczki; zachodzi w obecności katalizatora lub w wysokiej temperaturze.

Reforming

Proces przeróbki lekkich frakcji uzyskanych z destylacji ropy naftowej, prowadzony w wysokiej temperaturze i ciśnieniu oraz w obecności katalizatora, który prowadzi do otrzymania węglowodorów rozgałęzionych, nienasyconych, cyklicznych, aromatycznych.

Podsumowanie przed sprawdzianem

Powtórzenie wiadomości

Węglowodory

Węglowodory

Nasycone

alkany
cykloalkany

Aromatyczne

benzen
toluen
naftalen
fenantren
antracen

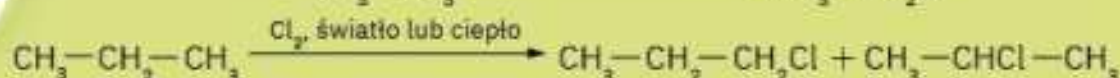
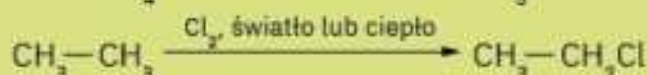
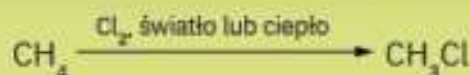
Nienasycone

alkeny
alkiny

Poznane najważniejsze reakcje węglowodorów

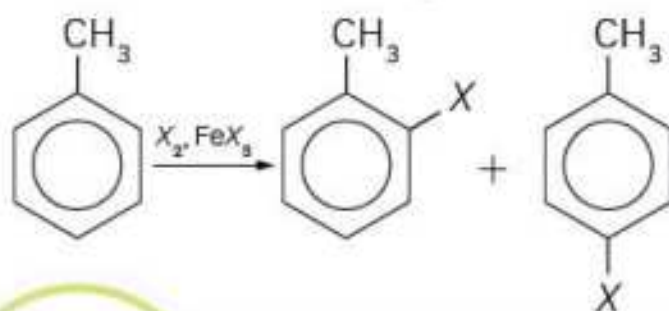
Schematy reakcji substytucji (mechanizm rodnikowy)

Alkany

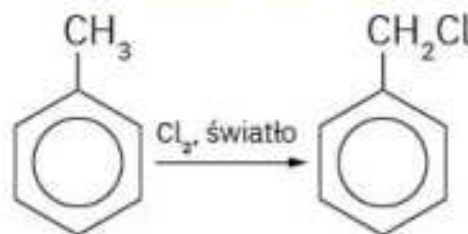


Węglowodory aromatyczne i ich pochodne

substytucja w pierścieniu benzenowym (mechanizm elektrofilowy):

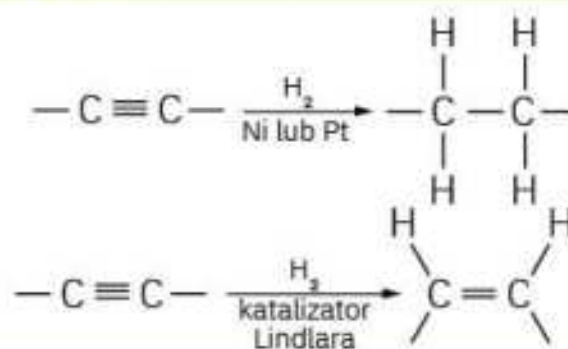
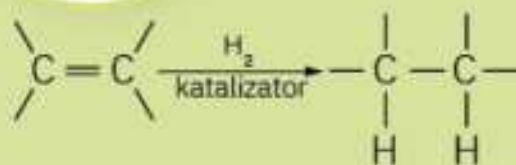


substytucja w grupie alkilowej związanej z pierścieniem aromatycznym (mechanizm rodnikowy):

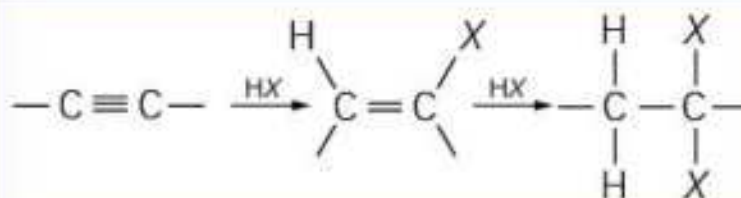
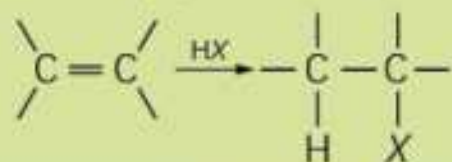


Schematy reakcji addycji

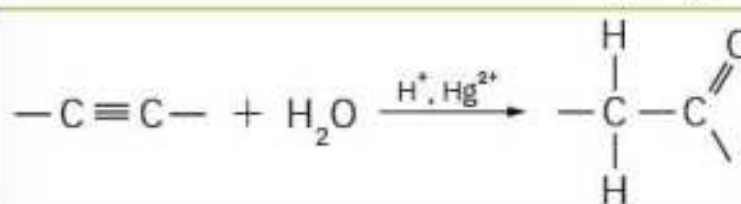
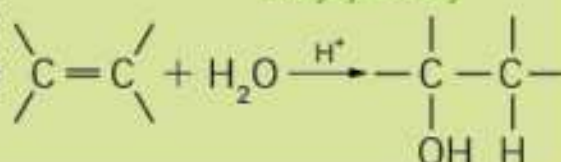
addycja wodoru



addycja fluorowodorów

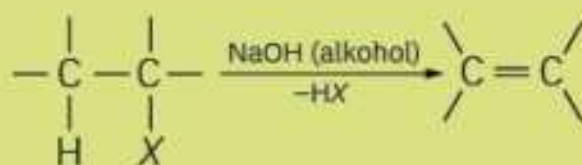


addycja wody

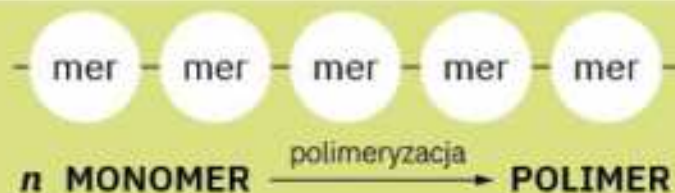


mechanizm elektrofilowy

Reakcja eliminacji



Reakcja polimeryzacji



Najważniejsze substancje ulegające polimeryzacji: alkeny i ich pochodne
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$

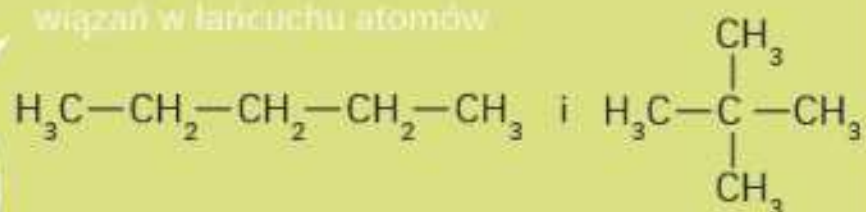
Rekcje wykorzystywane do odróżnienia poszczególnych grup węglowodorów między sobą:

odczynnik	odróżniane węglowodory
rozcieńczony, obojętny lub kwasowy roztwór manganianu(VII) potasu	węglowodory nasycone – węglowodory nienasycone
roztwór bromu	węglowodory nasycone – węglowodory nienasycone
mieszanina nitrująca	węglowodory nasycone – węglowodory aromatyczne

Izomeria

izomeria łańcuchowa

izomery różnią się układem wiązań w łańcuchu atomów



izomeria konstytucyjna

izomeria położenia

izomeria położenia wiązania wielokrotnego

izomeria położenia podstawnika

izomeria przestrzenna

izomery różnią się rozmieszczeniem atomów w przestrzeni

izomeria geometryczna *cis-trans*

izomery różnią się przestrzennym rozmieszczeniem atomów lub grup atomów względem wybranej płaszczyzny np. wiązania podwójnego (podstawniki – grupy atomów – przy rozpatrywanych atomach węgla są identyczne)

Ważne!

Po zapoznaniu się z tym działem zdobędziesz następujące umiejętności:

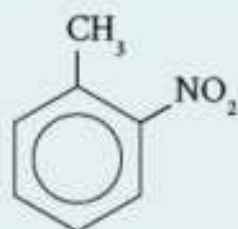
- znajomość założeń teorii strukturalnej budowy związków organicznych;
- rysowanie wzorów strukturalnych i półstrukturalnych węglowodorów nasyconych, nienasyconych, aromatycznych;
- posługiwanie się nomenklaturą węglowodorów nasyconych, nienasyconych, aromatycznych i ich pochodnych;
- ustalanie rzędowości atomów węgla w cząsteczce węglowodoru;
- posługiwanie się pojęciami: *szereg homologiczny*, *wzór ogólny*, *izomeria*;
- rysowanie wzorów izomerów (konstytucyjnych, położenia podstawnika, *cis-trans*) węglowodorów i ich prostych pochodnych;
- uzasadnianie warunków koniecznych do wystąpienia izomerii *cis-trans*;
- rozróżnianie rodzajów izomerów;
- określanie tendencji zmian właściwości fizycznych w szeregach homologicznych węglowodorów nasyconych i nienasyconych;
- opisywanie właściwości chemicznych alkanów, alkenów, alkinów i węglowodorów aromatycznych;
- wyjaśnianie, z użyciem równań reakcji i na prostych przykładach, mechanizmów reakcji substytucji, addycji, eliminacji;
- ustalanie wzoru monomeru, z jakiego został otrzymany polimer o podanej strukturze;
- planowanie ciągu przemian pozwalających otrzymać wybrane węglowodory oraz ich pochodne z węgla i dowolnych odczynników nieorganicznych; ilustrowanie przemian równaniami reakcji;
- opisywanie budowy cząsteczki benzenu i wyjaśnienie, dlaczego benzen nie odbarwia wody bromowej ani zakwaszonego roztworu manganianu(VII) potasu;
- projektowanie i znajomość przebiegu doświadczeń dowodzących różnic we właściwościach węglowodorów nasyconych, nienasyconych i aromatycznych.

Sprawdź, czy umiesz!

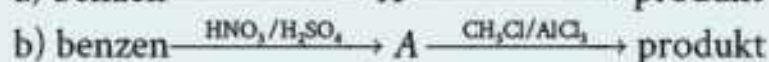
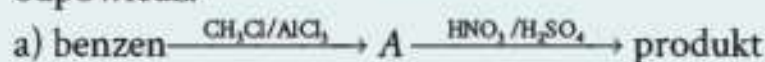
1. W wyniku spalania 1 mola pewnego alkanu powstaje 6 moli tlenku węgla(IV) oraz 126 g wody. Wiadomo, że w cząsteczce tego alkanu jeden z atomów jest czwartorzędowy. W wyniku monochlorowania tego węglowodoru w obecności światła mogą powstać trzy różne monopochodne. Na podstawie powyższych informacji podaj wzór strukturalny (lub półstrukturalny) węglowodoru i jego nazwę. Narysuj w zeszycie wzory strukturalne (lub półstrukturalne) trzech możliwych produktów reakcji monochlorowania tego węglowodoru w obecności promieniowania ultrafioletowego.

2. Przyłączenia grupy alkilowej do pierścienia benzenowego można dokonać w reakcji benze-
nu i niektórych jego pochodnych z chlorkiem alkilu w obecności chlorku glinu jako katali-
zatora. Jednak przedstawiona reakcja alkilowania pierścienia aromatycznego nie zachodzi,
jeżeli związek aromatyczny zawiera w pierścieniu grupę nitrową ($-\text{NO}_2$) lub karboksylową
($-\text{COOH}$).

Z benzeno otrzymano produkt – związek o wzorze:



Jakie procesy zostały przeprowadzone w celu otrzymania tego produktu? Wskaż właściwą
odповідź.

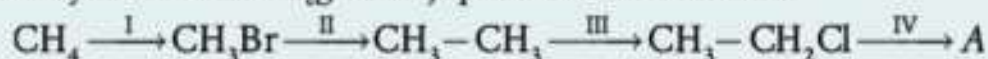


Zapisz w zeszycie równania przeprowadzonych reakcji i nazwij wszystkie obecne w nich sub-
stancje organiczne.

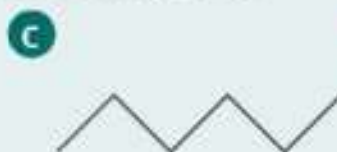
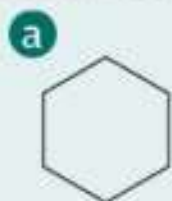
3. Alkany można otrzymać przez połączenie dwóch grup alkilowych. Jedną z reakcji, która to
umożliwia, jest reakcja sodu z halogenkami alkilów. Podczas działania sodu na nierozgałęzione
halogenki alkilów (np. bromki) w podwyższonej temperaturze dochodzi do powstania syme-
trycznych alkanów zgodnie z równaniem:



Z metanu można otrzymać związek organiczny, który wykorzystuje się jako substrat do pro-
dukcji polimeru o symbolu PE. Ciąg reakcji przedstawia schemat:



- a) Napisz w zeszycie, stosując wzory strukturalne lub półstrukturalne (grupowe) związków
organicznych, równania reakcji oznaczone na schemacie jako I, II, III, IV (w równaniu che-
micznym reakcji IV użyj wzoru strukturalnego lub półstrukturalnego substancji A). Sko-
rzystaj z informacji umieszczonej w treści zadania powyżej. W równaniach chemicznych
opisz warunki, w jakich zachodzą reakcje.
- b) Spośród reakcji I, III i IV wskaż jedną, która jest reakcją eliminacji.
- c) Napisz w zeszycie równanie reakcji polimeryzacji substancji A. Podaj nazwę powstałego
polimeru oraz wskaż w jego wzorze mer.
4. Poniżej przedstawiono wzory strukturalne związków:



- a) Podaj nazwy tych związków.
- b) Odpowiedz, które z nich mają w cząsteczkach taką samą liczbę poszczególnych atomów pier-
wiastków. Podaj nazwę pierwiastka i liczbę jego atomów wchodzących w skład cząsteczek.

- c) Uszereguj związki według wzrastającej liczby wiązań σ w cząsteczce.
 d) Wskaż związki, które mają w cząsteczkach jednakową liczbę wiązań π (większą od zera).
 e) Wskaż związek, który może ulegać reakcji addycji.
5. Oceń prawdziwość poniższych zdań. Przepisz tabelę do zeszytu i uzupełnij ją, wpisując P, jeśli zdanie jest prawdziwe, lub F, jeśli jest fałszywe.

Zdanie	P/F
W wyniku nitrowania toluenu powstaje więcej niż jeden produkt. Wszystkie produkty są względem siebie izomerami.	
Spośród węglowodorów tylko alkeny odbarwiają wodę bromową.	
Wiązanie π występujące w alkenach, alkinach i benzenie (związek aromatyczny) jako słabsze od wiązania σ bierze udział w reakcjach charakterystycznych dla tej grupy związków.	
Dzięki obecności wiązań podwójnych cząsteczki etenu (podobnie jak propenu) mogą łączyć się ze sobą (polimeryzować).	

6. W kolbach A, B, C i D znajdują się cztery różne substancje: *n*-heptan, hept-1-en, benzen i toluen.



W celu identyfikacji, w której kolbie znajduje się dany związek, przeprowadzono następujące eksperymenty:

- a) do każdej próbki dodano niewielką ilość mieszaniny nitrującej i dokładnie mieszano zawartość;
 b) do każdej z próbek dodano niewielką ilość rozcieńczonego roztworu manganianu(VII) potasu;
 c) do próbek, które nie uległy odbarwieniu w eksperymencie b, dodano jeszcze trochę manganianu(VII) potasu, następnie mieszaninę zakwaszono i ogrzano. Obserwacje z przeprowadzonych badań zapisano w tabeli. Na tej podstawie określ, jakie węglowodory znajdują się w poszczególnych kolbach.

Nr próby	Substancja w kolbie A	Substancja w kolbie B	Substancja w kolbie C	Substancja w kolbie D
a)	bez zmian	na dnie zebrał się żółty gęsty olej	na dnie zebrał się żółty gęsty olej	bez zmian
b)	odbarwienie dodanego różowego roztworu	bez zmian	bez zmian	bez zmian
c)	–	odbarwienie dodanego różowego roztworu	bez zmian	bez zmian

7. Dwa węglowodory są względem siebie izomerami geometrycznymi. W wyniku reakcji każdego z nich z bromowodorem powstaje 2-bromobutan. Podaj wzór strukturalny lub półstrukturalny (grupowy) oraz pełną nazwę (pozwalającą określić rodzaj izomeru) tych związków.

8. Przyporządkuj terminom odpowiednie określenia. Zapisz rozwiązania w zeszycie.

Termin	Określenie
A. addycja	I. odszczepienie cząsteczki fluorowca od cząsteczki związku organicznego
B. substytucja	II. wprowadzenie do cząsteczki związku organicznego atomu (atomów) fluoru, chloru, bromu lub jodu
C. eliminacja	III. zastąpienie atomu lub grupy atomów w cząsteczce związku organicznego innym atomem lub grupą atomów
D. fluorowcowanie	IV. odłączenie atomu lub grup atomów od sąsiadujących atomów w cząsteczce V. przyłączenie atomów lub cząsteczek do cząsteczki związku organicznego



Alkohole i fenole mają różne zastosowanie. Niektóre z nich wykorzystuje się jako rozpuszczalniki, na przykład leków, kosmetyków czy barwników. Inne mają zastosowanie w przemyśle jako surowce do otrzymywania kolejnych związków.

W tym dziale podręcznika poznasz najważniejsze właściwości chemiczne i fizyczne oraz przykłady zastosowania alkoholi i fenoli.

II Alkohole i fenole



Alkohole monohydroksylowe – budowa, właściwości fizyczne, otrzymywanie

Alkohole monohydroksylowe – właściwości chemiczne

Izomeria alkoholi. Właściwości fizyczne i chemiczne izomerów

Alkohole polihydroksylowe

Fenole

1. Alkohole monohydroksylowe – budowa, właściwości fizyczne, otrzymywanie

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, co to są alkohole i jak są zbudowane alkohole monohydroksylowe;
- porównasz właściwości fizyczne alkoholi z właściwościami odpowiadających im alkanów i ich pochodnych.

Alkohole są pochodnymi alkanów, które mają w swoich cząsteczkach grupę hydroksylową, czyli grupę funkcyjną alkoholi. To ona decyduje o charakterystycznych właściwościach tej klasy związków.

1.1. Budowa i nazewnictwo alkoholi monohydroksylowych

Alkohole, które mają w swoich cząsteczkach jedną grupę hydroksylową, to alkohole monohydroksylowe. Związki te można opisać wzorem ogólnym:



gdzie R oznacza dowolną grupę alkilową lub cykloalkilową.

nazewnictwo
alkoholi mono-
hydroksylowych

- Nazwę alkoholu tworzy się przez dodanie końcówki -ol do nazwy alkanu, który ma identyczną liczbę atomów węgla w cząsteczce. Gdy alkohole składają się z cząsteczek zawierających więcej niż dwa atomy węgla, konieczne jest podawanie w nazwie lokantu grupy hydroksylowej (przed końcówką -ol). W tabeli 1.1. umieszczono przykłady alkoholi, pochodnych alkanów zawierających w cząsteczkach jedną grupę hydroksylową związaną z pierwszym atomem węgla. Są to alkan-1-ole.

budowa alko-
holi mono-
hydroksylowych

Tab. 1.1. Przykłady alkan-1-oli

Nazwa alkoholu	Wzór strukturalny	Wzór grupowy
metanol (alkohol metylowy)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$
etanol (alkohol etylowy)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$

Nazwa alkoholu	Wzór strukturalny	Wzór grupowy
propan-1-ol	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \text{O} - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \end{array} $	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
butan-1-ol	$ \begin{array}{cccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ & & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
pentan-1-ol	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} - \text{O} - \text{H} \\ & & & & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} $	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

1.2. Właściwości fizyczne alkoholi monohydroksylowych

Stan skupienia alkoholi monohydroksylowych w temperaturze pokojowej zmienia się od cieczy bardzo ruchliwych (metanol, etanol), przez ciecze oleiste (oktan-1-ol), aż do ciał stałych. Alkohole zbudowane z cząsteczek składających się z więcej niż dziesięciu atomów węgla są w temperaturze pokojowej ciałami stałymi.

Temperatury wrzenia alkan-1-oli

Temperatury wrzenia przykładowych alkoholi monohydroksylowych podano w tabeli 1.2. Zauważ, że temperatura wrzenia alkoholu wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce.

temperatury
wrzenia alkan-1-oli

Tab. 1.2. Temperatury wrzenia przykładowych alkoholi monohydroksylowych

Alkohol	Temperatura wrzenia [°C]
metanol	65
etanol	78
propan-1-ol	97
butan-1-ol	118
pentan-1-ol	137
heksan-1-ol	157
heptan-1-ol	176
oktan-1-ol	194
nonan-1-ol	215
dekan-1-ol	230

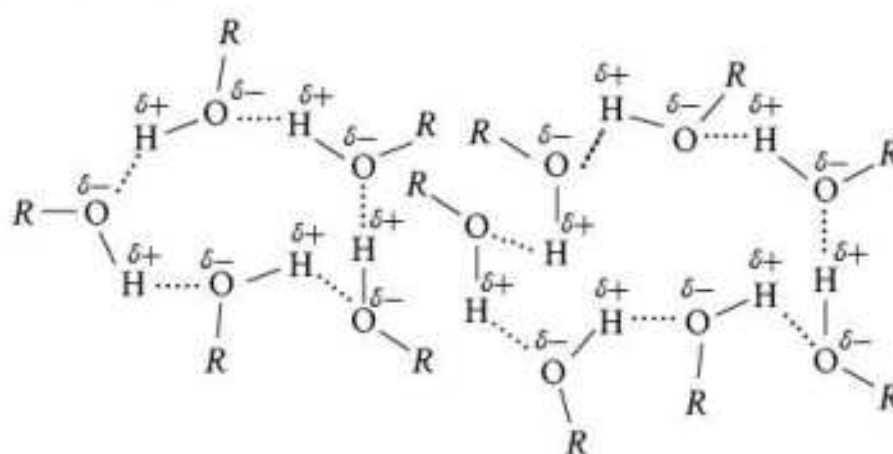
Alkohole mają wyjątkowo wysokie temperatury wrzenia w porównaniu z węglowodorami i halogenkami alkilowymi im odpowiadającymi (pod względem liczby atomów węgla w cząsteczce i masy molowej).

Ilustracją tego zjawiska są temperatury wrzenia metanolu, chlorometanu i metanu (tab. 1.3.). Mimo że masa molowa chlorometanu jest większa niż metanolu, to ma on niższą temperaturę wrzenia niż metanol.

Tab. 1.3. Porównanie temperatur wrzenia metanu i jego pochodnych

Związek organiczny	Masa molowa związku [g/mol]	Temperatura wrzenia [°C]
metan (CH_4)	16	-161
metanol (CH_3OH)	32	65
chlorometan (CH_3Cl)	50,5	-24

Przyczyną stosunkowo wysokich temperatur wrzenia alkoholi są wiązania wodorowe, które tworzą się między cząsteczkami alkoholu (rys. 1.1.). Opis powstawania tego typu wiązań zamieszczono w tomie I podręcznika w podrozdziale 5.2. działu III. Podczas przechodzenia cząsteczek alkoholu ze stanu ciekłego w stan gazowy te oddziaływania międzycząsteczkowe muszą zostać przezwyciężone i dlatego alkohole mają wyższe temperatury wrzenia (a także topnienia) niż alkan-y czy halogenki alkilów (u których takie oddziaływania nie występują). Z uwagi na to, że w tworzeniu wiązań wodorowych bierze udział grupa hydroksylowa, większą zdolność do ich tworzenia mają niższe człony szeregu homologicznego alkoholi, w których grupa hydroksylowa stanowi znaczną część cząsteczki. W miarę zwiększania się liczby atomów węgla w cząsteczce maleje wpływ grupy hydroksylowej na właściwości fizyczne alkoholu.



Rys. 1.1. W wyniku polaryzacji wiązania tlen – wodór w grupie hydroksylowej powstaje cząstkowy ładunek ujemny (δ^-) na atomie tlenu i cząstkowy ładunek dodatni (δ^+) na atomie wodoru. Zjawisko to sprawia, że pomiędzy cząsteczkami alkoholu tworzą się wiązania wodorowe.

Rozpuszczalność alkoholi w wodzie

rozpuszczalność
alkoholi w wodzie

- ▶ Alkohole o małych masach cząsteczkowych bardzo dobrze mieszają się z wodą. Wzrost długości łańcucha węglowego w cząsteczce alkoholu sprawia, że alkohol

pod względem właściwości fizycznych upodabnia się coraz bardziej do węglowodoru – objawia się to między innymi zmniejszeniem jego rozpuszczalności (tab. 1.4.).

Tab. 1.4. Rozpuszczalność w wodzie przykładowych alkoholi

Alkohol	Rozpuszczalność w wodzie [g alkoholu/100 g wody] w temperaturze 20°C
metanol	miesza się bez ograniczeń
etanol	miesza się bez ograniczeń
propan-1-ol	miesza się bez ograniczeń
butan-1-ol	7,9
pentan-1-ol	2,7
heksan-1-ol	0,59

Działanie alkoholi na organizm ludzki

Charakterystyczną właściwością niższych alkoholi jest ich działanie narkotyczne. Pierwszy przedstawiciel szeregu homologicznego alkoholi – metanol – ma ponadto silne właściwości toksyczne. Działanie narkotyczne i toksyczne wyższych alkoholi (oktan-1-olu oraz kolejnych w szeregu) maleje z powodu zmniejszonego wchłaniania tych związków przez organizm człowieka.

Wchłanianie i metabolizm etanolu

Etanol po spożyciu wchłania się łatwo z przewodu pokarmowego. W organizmie rozmieszcza się w tkankach bogatych w wodę. Około 10% przyjętego alkoholu jest wydalone z moczem, potem i wydychanym powietrzem. Pozostała ilość jest rozkładana przez enzymy. Końcowym produktem tych przemian jest tlenek węgla(IV) i woda:

wchłanianie
i metabolizm
etanolu



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Wyjaśnij pojęcia: *alkohol*, *alkan-1-ol*, *alkohol monohydroksylowy*.
- Wskaż zdania prawdziwe.
 - Alkohole zawierają atom tlenu w swych cząsteczkach.
 - Alkan-1-ole to pochodne alkanów, w których dowolny atom węgla został zastąpiony grupą hydroksylową.
 - Wielkości temperatur wrzenia alkoholi zależą tylko od ich masy molowej.
 - Alkohole to związki organiczne, które w swoich cząsteczkach zawierają atom tlenu związany tylko z atomem węgla.
 - Nie wszystkie alkohole rozpuszczają się w wodzie.

- Narysuj w zeszycie schemat wiązań wodorowych, jakie mogą się tworzyć między cząsteczkami:
 - propan-1-olu i wody,
 - metanolu i etanolu.
- Stwórz własną wodę kwiatową. Mocno pachnące kwiaty, których zapach lubisz, umieść w naczyniu (np. słoiku) i zalej etanolem (tak, aby ciecz przykryła płatki). Naczynie szczelnie zamknij i dokładnie wymieszaj jego zawartość. Intensywność zapachu wody kwiatowej zależy od czasu ekstrahowania olejków eterycznych i intensywności mieszania, więc pozostaw kwiaty w etanolu na kilka dni i staraj się kilkakrotnie w ciągu dnia wstrząsać mieszaniną. Porównaj zapach otrzymanej wody kwiatowej z zapachem świeżych kwiatów. Zbadaj intensywność tego zapachu i jego trwałość.
- Ustal hybrydyzację wszystkich atomów węgla tworzących cząsteczkę butan-1-olu. Określ liczbę wiązań σ i π .

PODSUMOWANIE LEKCJI



2. Alkohole monohydroksylowe – właściwości chemiczne

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz metody otrzymywania alkoholi;
- dowiesz się, jak przebiega reakcja alkoholi z tlenem, sodem i fluorowcowodorami;
- poznasz mechanizm reakcji substytucji;
- zapoznasz się z przebiegiem reakcji eliminacji wody od alkoholi;
- poznasz podstawowe zastosowania etanolu.

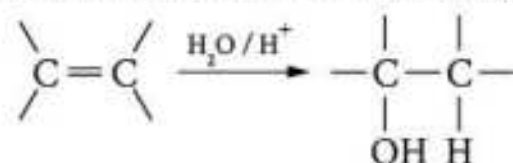
Jak bardzo pojawienie się grupy hydroksylowej w łańcuchu węglowodorowym alkanów wpływa na aktywność chemiczną nowych pochodnych? Jakim reakcjom ulegają alkohole? Odpowiedzi na te pytania poznasz w tym rozdziale.

2.1. Otrzymywanie alkoholi

Przyłączenie wody do alkenów – hydratacja

Alkohole można otrzymać z alkenów przez ich hydratację w środowisku kwasowym. Produktem tej reakcji jest alkohol monohydroksylowy.

hydratacja alkenów



Szczegółowy opis tej reakcji znajduje się w rozdziale 7 działu I tego tomu podręcznika.

Fermentacja węglowodanów (fermentacja alkoholowa)

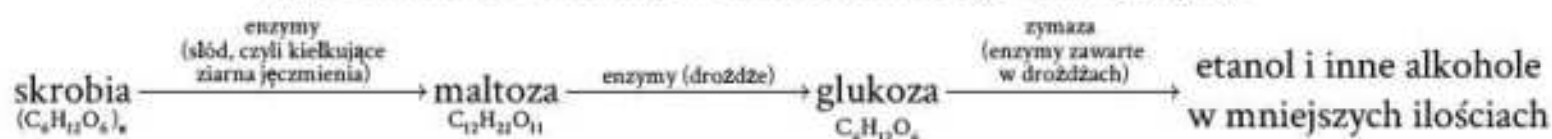
Fermentacja węglowodanów jest jedną z najstarszych metod otrzymywania etanolu. Fermentacja cukrów zachodzi pod wpływem kompleksu różnych enzymów (o wspólnej nazwie *zymaza*) produkowanych przez drożdże. W tym procesie w wyniku różnych przemian chemicznych z glukozy powstaje etanol.

fermentacja węglowodanów



Do produkcji etanolu wykorzystuje się skrobię zawartą w ziemniakach, ziarnach zbóż i ryżu oraz melasę otrzymywaną z buraków cukrowych. Zanim skrobia zostanie zużyta w procesie fermentacji, przeprowadza się jej rozkład na mniejsze fragmenty za pomocą enzymów znajdujących się w kielkujących ziarnach jęczmienia. W wyniku tego procesu otrzymuje się dwucukier – maltozę, który następnie pod wpływem enzymów zawartych w drożdżach jest rozkładany na

cukier prosty – glukozę. Glukoza bierze udział we właściwym procesie fermentacji. Schemat fermentacji z udziałem skrobi jest następujący:



Synteza metanolu z tlenku węgla(II) i wodoru

synteza metanolu z tlenku węgla(II) i wodoru

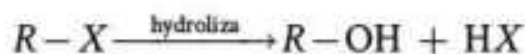
- Na skalę przemysłową metanol otrzymuje się w reakcji tlenku węgla(II) z wodorem przebiegającej w odpowiednio dobranych warunkach – w obecności właściwego dla tej reakcji katalizatora, w podwyższonej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem.



Rozpad halogenków alkilowych pod wpływem wody

rozpad halogenków alkilowych pod wpływem wody

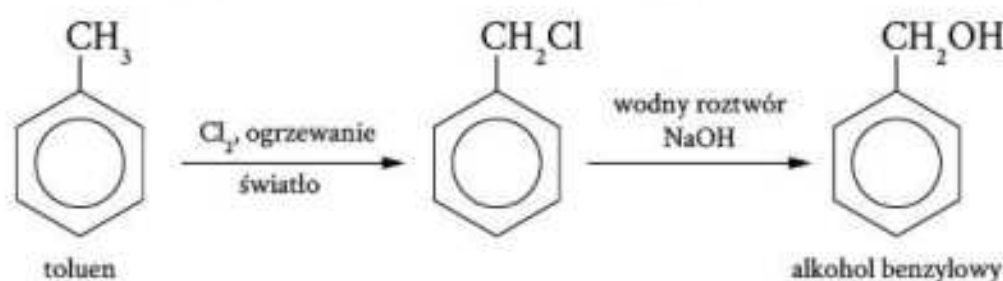
- Halogenki alkilów ulegają reakcji z wodą (hydrolizie), a w wyniku tej reakcji powstaje alkohol.



gdzie R – grupa alkilowa

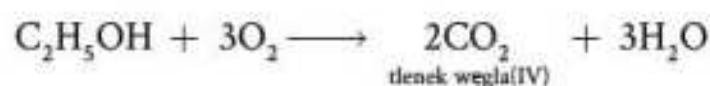
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Reakcja ta ma niewielkie zastosowanie, gdyż wykorzystywane w niej substraty, fluorowcopochodne alkilów, są trudniej dostępne niż alkohole. Metodę tę jednak stosuje się do otrzymywania alkoholu benzyłowego.



2.2. Reakcje spalania

- reakcje spalania
- Alkohole są substancjami palnymi. Na przykład w wyniku spalania etanolu w zależności od dostępu tlenu mogą powstawać różne produkty.



2.3. Reakcja alkoholu z sodem

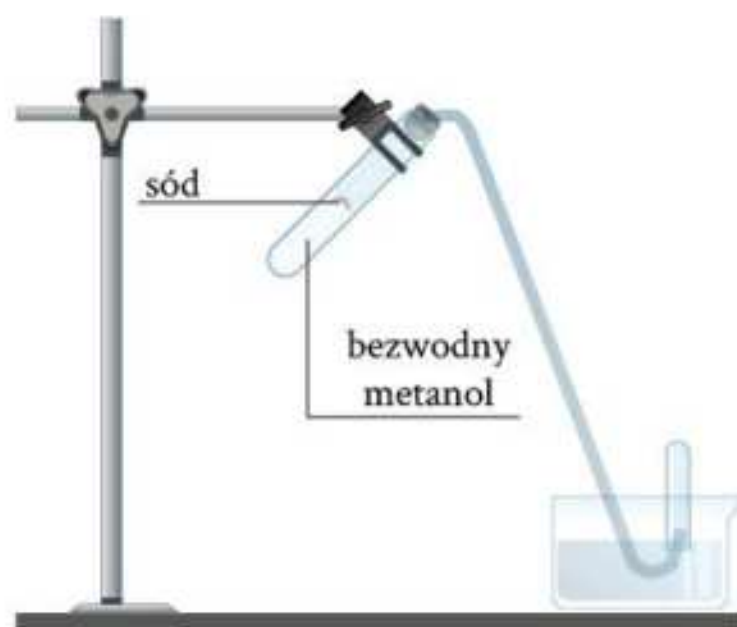
reakcja alkoholu z sodem

- Alkohole monohydroksylowe reagują z metalami aktywnymi (np. Na, K, Ca) z wydzielaniem wodoru.

Doświadczenie 1.

Reakcja metanolu z sodem

Schemat:



Opis:

Zestaw aparaturę zgodnie z zamieszczonym schematem. Wlej do większej probówki kilka cm^3 bezwodnego metanolu, a następnie wrzuć mały kawałek metalicznego sodu (wielkości nie większej niż dwa ziarna ryżu). Pamiętaj, aby sól osuszyć z parafiny, w której jest przechowywany. Do mniejszej probówki zbierz gaz wydzielający się nad wodą. Gdy sól przereaguje z metanolem, sprawdź tłącym się luczywką gaz zebrany w probówce. Zawartość większej probówki wylej do parowniczk i odparuj pod wyciągiem nadmiar metanolu. Następnie do powstałego osadu dodaj odrobinę wody i sprawdź odczyn kwasowo-zasadowy otrzymanego roztworu.

Obserwacje:

Metanol reaguje z sodem dość energicznie (a). Wydziela się przy tym gaz, który można zebrać w probówce nad wodą. Po włożeniu palącego się luczywka do probówki z gazem słychać charakterystyczny odgłos (szczeknięcie). Po odparowaniu metanolu z mieszaniny poreakcyjnej (b) na dnie parownicy zbiera się biały osad (c). Osad ten rozpuszcza się w wodzie, a powstały roztwór ma odczyn zasadowy.



Wnioski:

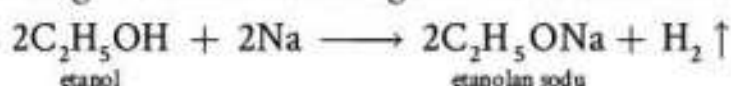
Metanol reaguje z sodem zgodnie z równaniem:



W tej reakcji metanol zachowuje się jak kwas – traci proton i tworzy jon metanolanowy. Wodny roztwór metanolanu sodu (CH_3ONa) ma odczyn zasadowy, spowodowany hydrolizą jonów metanolanowych, podczas której powstają jony wodorotlenkowe:



Reakcji z sodem ulega również etanol zgodnie z równaniem:



Etanolan sodu w wodzie ulega hydrolizie i jego wodne roztwory mają odczyn zasadowy:

**Doświadczenie 2.**

Porównanie szybkości reakcji metanolu, propan-1-olu i heksan-1-olu z sodem

Opis:

Do trzech probówek wlej metanol, propan-1-ol i heksan-1-ol. Do każdej z nich w miarę możliwości równocześnie wrzuć kawałek metalicznego sodu (wielkości ziarna ryżu). Pamiętaj, aby osuszyć sól z parafiny, w której jest przechowywany. Obserwuj postęp reakcji w każdej probówce.

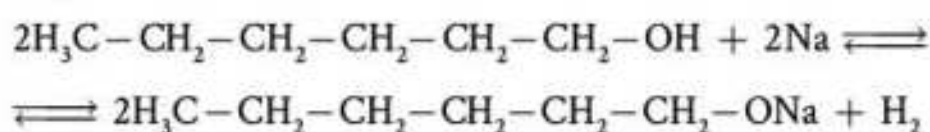
Obserwacje:

Najszybciej z sodem reaguje metanol, następnie propan-1-ol. Najmniejszy postęp reakcji obserwuje się w przypadku heksan-1-olu.

Wnioski:

Szybkość reakcji alkan-1-oli z sodem maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego w cząsteczce alkoholu.

Reakcje użytych w doświadczeniu alkan-1-oli z sodem opisują następujące równania reakcji:



Przedstawione powyżej reakcje alkoholi z sodem przebiegają z rozerwaniem wiązania tlen-wodór (O-H).



2.4. Reakcja alkoholi z fluorowcowodorami (HI, HCl, HBr)

Alkohole reagują z fluorowcowodorami (HI, HCl, HBr) z wytworzeniem halogenków alkilów i wody.

reakcja alkoholi z fluorowcowodorami

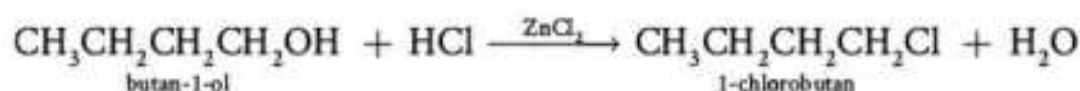


gdzie



Ta reakcja jest przykładem reakcji substytucji (w jej wyniku atom fluorowca zastępuje grupę hydroksylową).

Reakcja alkoholi z fluorowcowodorami (HI, HCl, HBr) jest jedną z metod otrzymywania halogenków alkilów. Chlorowódor jest najmniej reaktywnym substratem spośród reagujących fluorowcowodorów, dlatego reakcja chlorowodoru z alkoholami często wymaga obecności katalizatora (np. chlorku cynku $ZnCl_2$). Przykładem takiej reakcji jest reakcja butan-1-olu z chlorowodorek:

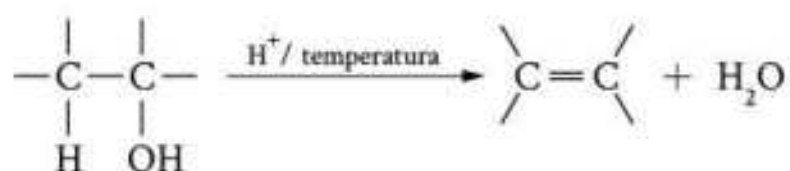


2.5. Reakcja odwodnienia (dehydratacji) alkoholi

Reakcja dehydratacji alkoholi polega na odsczepieniu cząsteczki wody od cząsteczki alkoholu. Jest przykładem reakcji eliminacji. Z uwagi na użyteczność tej reakcji w syntezie organicznej opracowano wiele metod jej przeprowadzania. Jednym ze sposobów jest przepuszczanie par alkoholu nad tlenkiem glinu w temperaturze 350–400°C. W przypadku niektórych alkoholi dehydratacja następuje już wyniku ich ogrzewania w obecności mocnego kwasu (np. H_2SO_4).

reakcja odwodnienia alkoholi

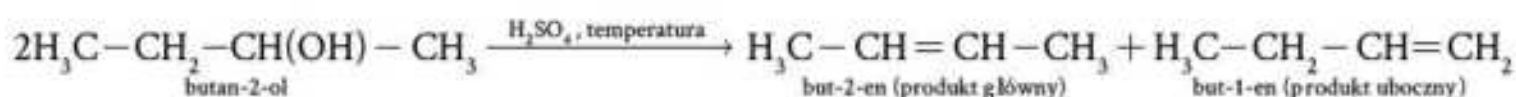
Ogólny schemat przebiegu dehydratacji alkoholi wygląda następująco:



Reakcja dehydratacji etanolu przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Mechanizm reakcji dehydratacji alkoholi jest tak złożony, że w jej wyniku powstają produkty, których możemy się nie spodziewać. Tak dzieje się podczas reakcji odwodnienia butan-2-olu, której głównym produktem jest but-2-en:



W następnym rozdziale omówiono dokładniej mechanizm tej reakcji.

2.6. Reakcje utlenienia alkoholi

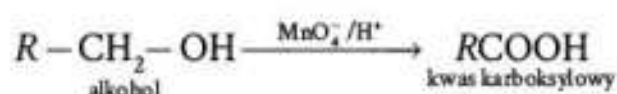
Utlenienie alkan-1-oli w zależności od zastosowanego czynnika utleniającego prowadzi do otrzymania aldehydów lub kwasów karboksylowych. Na przykład w wyniku reakcji alkan-1-oli z tlenkiem miedzi(II) lub z dichromianem(VI) potasu w środowisku kwasowym powstają aldehydy.

Szerzej ten temat omówiono w rozdziale dotyczącym aldehydów.

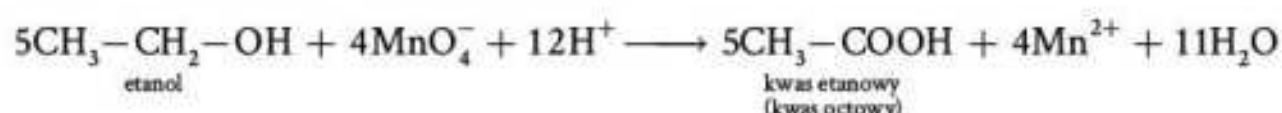
utlenianie
alkan-1-oli
 $\text{MnO}_4^- / \text{H}^+$

► Reakcja alkan-1-oli z roztworem manganianu(VII) potasu w środowisku kwasowym

Alkan-1-ole w reakcji z roztworem manganianu(VII) potasu w środowisku kwasowym są utleniane do kwasów karboksylowych:



Reakcję etanolu z wodnym roztworem manganianu(VII) potasu w środowisku kwasowym można opisać równaniem:



Zastosowanie etanolu

Synteza chemiczna

Etanol stanowi materiał wyjściowy do otrzymania kwasu octowego.



Przemysł farbiarski

Etanol wykorzystuje się jako rozpuszczalnik farb, lakierów, mas plastycznych, żywic.



Przemysł kosmetyczny i leczniczy

Etanol wykorzystuje się jako rozpuszczalnik środków kosmetycznych i leczniczych, aby otrzymać ekstrakty roślinne.



Przemysł motoryzacyjny

Etanol pod nazwą *bioetanol* jest wykorzystywany jako środek pędny w mieszankach do silników spalinyowych. Nazwa *bioetanol* oznacza etanol otrzymany ze źródeł odnawialnych (z biomasy). Uważa się, że



etanol zwiększa liczbę oktanową paliwa oraz obniża (o 20–30%) stężenie tlenku węgla i węglowodorów (do 10%) w gazach spalinowych w stosunku do składu spalin z benzyn niezawierających etanolu.

W takich państwach, jak Brazylia i Argentyna są eksploatowane pojazdy przystosowane do jazdy na czystym etanolu, który można zakupić na stacji paliw. Paliwo zawierające tylko etanol jest oznaczane jako E100.



Przemysł spożywczy

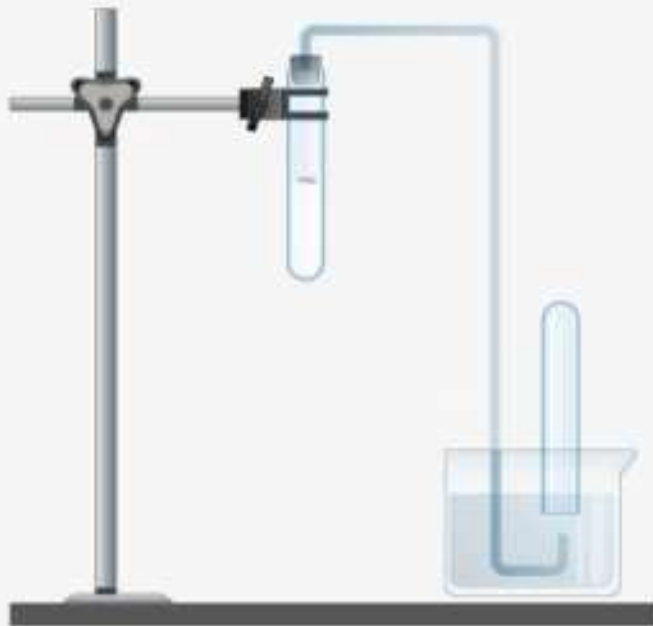
Etanol jest spożywany w różnych postaciach jako używka. Nadmierne, czyli częste i długotrwałe spożywanie etanolu, prowadzi do choroby zwanej alkoholizmem.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Zapisz w zeszycie równanie reakcji etanolu z potasem.
2. Dobierz substrat do produktu reakcji alkoholu z bromowodorem:

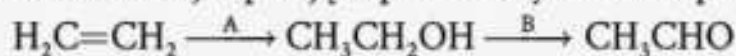
Substrat		
a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}[\text{OH}]-\text{CH}_3$	c) $[\text{CH}_3]_3\text{C}-\text{OH}$
Produkt		
i) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	iii) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{Br}$	v) $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Br}$
ii) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	iv) $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	vi) $\text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$

3. Podaj nazwę alkoholu (lub alkoholi), z którego można otrzymać 1-bromopentan w reakcji z odpowiednim fluorowcowodorem. Zapisz w zeszycie równanie tej reakcji.
4. Przeprowadzono eksperyment, w którym wykorzystano aparaturę przedstawioną na schemacie:



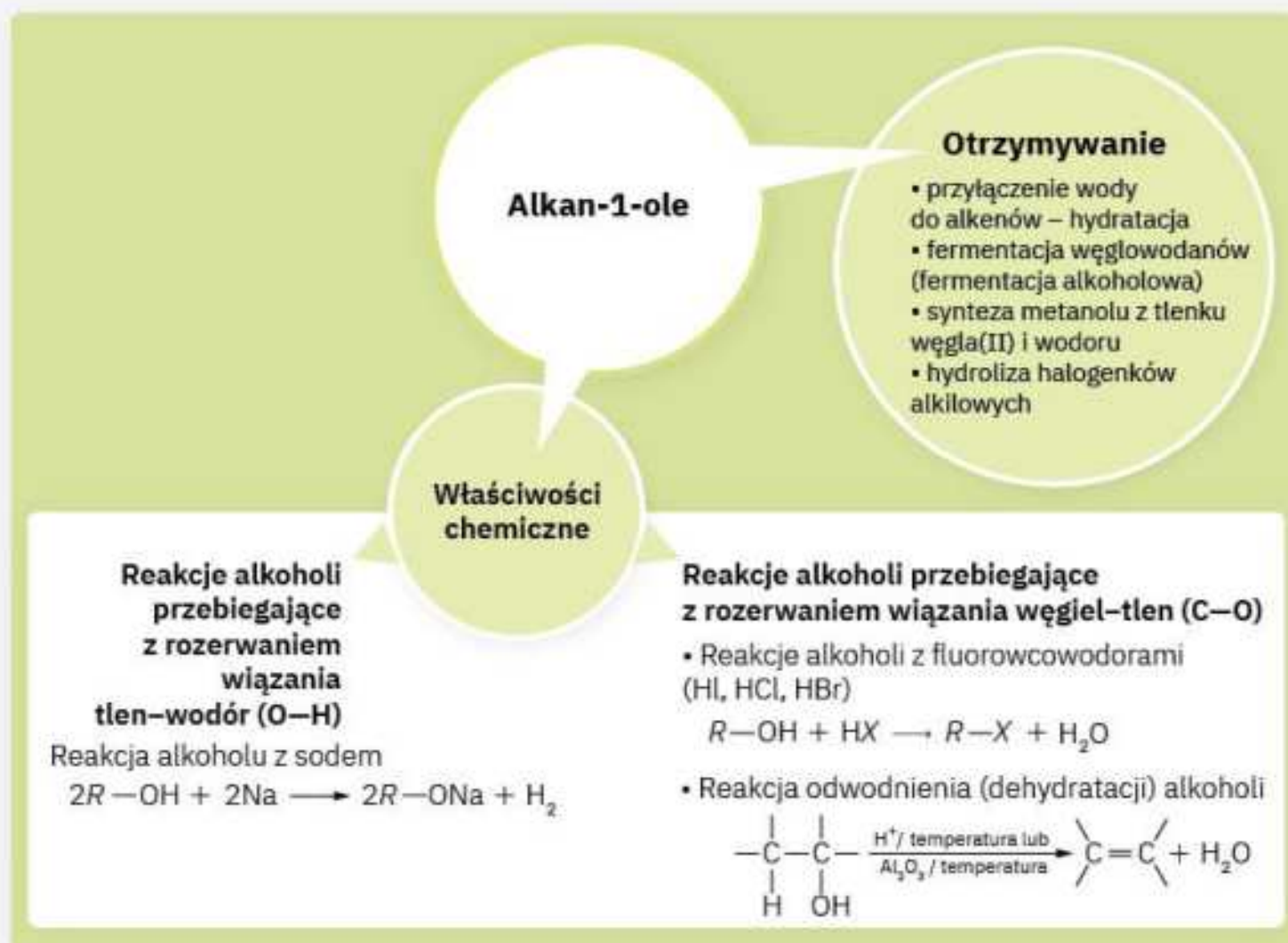
Do cieczy znajdującej się w probówce wrzucono mały kawałek sodu. Obserwowano wydzielanie się bezwonnego gazu, który zebrano w probówce nad wodą. Spośród podanych poniżej substancji wskaż tę, do której najprawdopodobniej wrzucono sól.

- a) woda b) heksan c) etanol
5. Zapisz w zeszycie równania reakcji opisujące przemiany A i B na poniższym schemacie.



Nazwij przemiany A i B.

PODSUMOWANIE LEKCJI



3. Izomeria alkoholi. Właściwości fizyczne i chemiczne izomerów

NA TEJ LEKCJI:

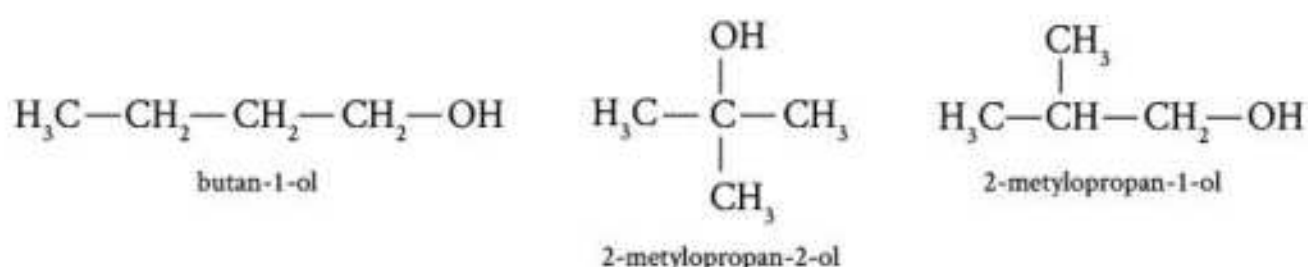
- zdobędziesz wiedzę na temat izomerii konstytucyjnej alkoholi;
- dowiesz się, co to jest rzędowość alkoholi;
- poznasz przebieg reakcji chemicznych wśród alkoholi drugo- i trzeciorzędowych.

Alkohole omówione w poprzednim rozdziale to pochodne alkanów o cząsteczkach zbudowanych z łańcuchów prostych i głównie z grupą hydroksylową związaną z pierwszym atomem węgla (alkan-1-ole). Istnieje jednak wiele alkoholi, w których cząsteczkach grupa hydroksylowa łączy się z innymi atomami węgla, a szkielet węglowy tych cząsteczek niekoniecznie jest prosty.

3.1. Izomeria konstytucyjna

Alkohole mogą mieć jednakowe wzory sumaryczne, ale różnić się budową (konstytucją), gdyż w ich cząsteczkach atomy węgla są różnie ze sobą powiązane. Cząsteczki takie nazywamy izomerami konstytucyjnymi. Przykładem tego rodzaju izomerii są związki o wzorze sumarycznym C_4H_9OH :

izomery
konstytucyjne



Izomery konstytucyjne mają podobne właściwości chemiczne, lecz różnią się właściwościami fizycznymi. Przykładowe alkohole monohydroksylowe, izomery konstytucyjne i ich właściwości fizyczne przedstawiono w tabeli 3.1.

Tab. 3.1. Właściwości fizyczne wybranych alkoholi

Nazwa alkoholu	Wzór półstrukturalny	Temp. topnienia [°C]	Temp. wrzenia [°C]	Gęstość w temp. 20°C [g/cm ³]	Rozpuszczalność w wodzie [g/100 g wody]
propan-1-ol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	-126	97	0,804	nieograniczona
propan-2-ol	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$	-86	82,5	0,789	nieograniczona
butan-1-ol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	-90	118	0,810	7,9
butan-2-ol	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	-114	99,5	0,806	12,5
2-metylopropan-1-ol	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	-108	108	0,802	10
2-metylopropan-2-ol	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	25,5	83	0,789	nieograniczona

Nazewnictwo alkoholi rozgałęzionych

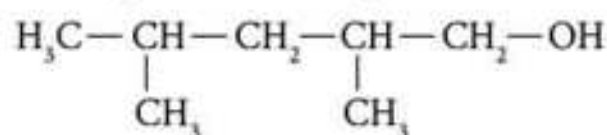
nazewnictwo
alkoholi
rozgałęzionych

Nazwy alkoholi, których cząsteczki są zbudowane z rozgałęzionych łańcuchów węglowych, zawierają informacje o położeniu grupy hydroksylowej oraz nazwy i położenie podstawników. Zasady nazewnictwa tego rodzaju alkoholi omówiono na przykładzie.

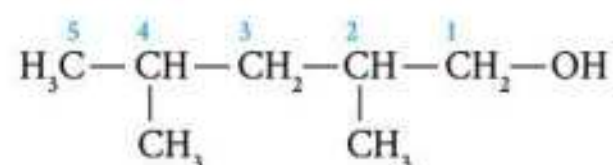


Przykład 1.

Nazwij związek o wzorze półstrukturalnym:



Etap 1. Znajdujemy w cząsteczce alkoholu najdłuższy łańcuch węglowy i numerujemy w nim atomy węgla tak, aby grupa hydroksylowa znajdowała się przy atomie węgla o jak najniższym numerze:



Etap 2. Sprawdzamy obecność podstawników oraz określamy ich nazwy i numery atomów węgla, przy których się znajdują. W cząsteczce tego alkoholu występują dwie grupy metylowe (przy 2 i 4 atomie węgla).

Etap 3. Uzyskana nazwa to: 2,4-dimetylopentan-1-ol.

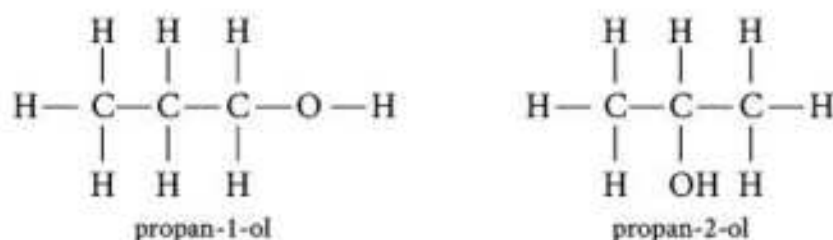
Odpowiedź:

Nazwa alkoholu brzmi następująco: 2,4-dimetylopentan-1-ol.

3.2. Izomeria położenia grupy hydroksylowej

izomeria
położenia grupy
hydroksylowej

W cząsteczkach alkoholi grupa hydroksylowa może być położona przy różnych atomach węgla. Ilustracją tego zjawiska są dwa alkohole monohydroksylowe o wzorze $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.



Powyższe związki są przykładem izomerii położenia podstawnika (położenia grupy hydroksylowej). Innym przykładem izomerów położenia podstawnika są: butan-1-ol i butan-2-ol. Omawiane izomery położenia podstawnika mają różne właściwości fizyczne (tab. 3.1.).

3.3. Rzędowość alkoholi

rzędowość
alkoholi

W zależności od rzędowości atomu węgla, przy którym znajduje się grupa hydroksylowa, wyróżnia się alkohole pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe (tab. 3.2.). Na przykład w cząsteczce alkoholu drugorzędowego atom węgla połączony z grupą hydroksylową łączy się z dwoma innymi atomami węgla. Najprostszy alkohol – metanol – jest zaliczany do alkoholi pierwszorzędowych.

Tab. 3.2. Rzędowość alkoholi a budowa ich cząsteczek

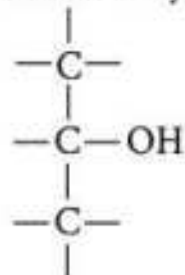
	Wzór ogólny alkoholu	Przykład alkoholu
Alkohol pierwszorzędowy	$R-OH$	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ pentan-1-ol
Alkohol drugorzędowy	$R-\overset{\overset{R}{ }}{CH}-OH$	$H_3C-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH}-OH$ propan-2-ol
Alkohol trzeciorzędowy	$R-\overset{\overset{R}{ }}{\underset{\underset{R}{ }}{C}}-OH$	$H_3C-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{C}}-OH$ 2-metylopropan-2-ol

Przykład 2.

Narysuj wzory półstrukturalne i podaj nazwy wszystkich możliwych drugorzędowych alkoholi o wzorze sumarycznym $C_5H_{11}OH$.

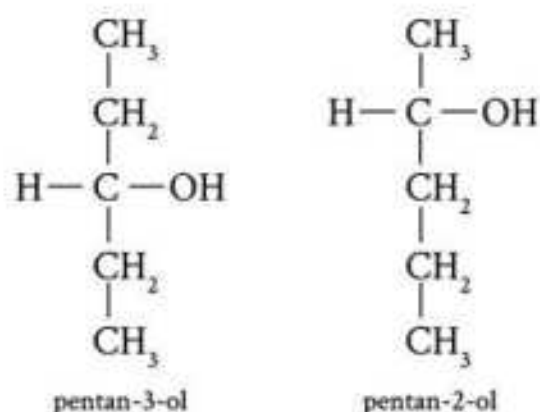
Rozwiązanie:

Etap 1. Rysujemy „trzon” cząsteczki szukanego alkoholu. Alkohol jest drugorzędowy, więc w jego cząsteczce grupa hydroksylowa powinna być związana z atomem węgla połączonym z dwoma innymi atomami węgla.



Etap 2. Zaznaczamy wszystkie możliwe lokalizacje brakujących dwóch atomów węgla i pozostałych atomów wodoru. Nazywamy otrzymane alkohole.

Odpowiedź:



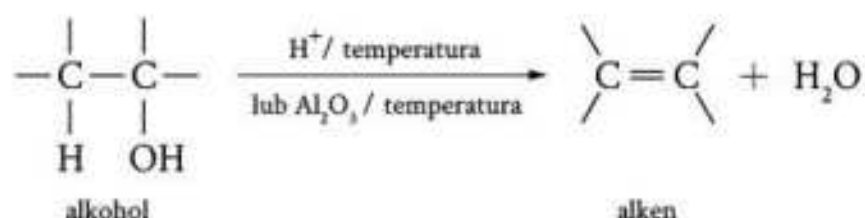
3.4. Właściwości chemiczne alkoholi o różnej rzędowości

Alkohole drugo- i trzeciorzędowe zasadniczo ulegają tym samym reakcjom, co alkohole pierwszorzędowe. Jednak różnice w budowie alkoholi mogą być przyczyną różnej ich reaktywności wobec tego samego odczynnika. Na przykład alkohole trzeciorzędowe najszybciej reagują z fluorowcowodorami i najłatwiej ulegają reakcji dehydratacji. Najwolniej w obu tych przemianach reagują alkohole pierwszorzędowe. Natomiast w reakcji z metalami aktywnymi największą aktywność wykazują alkohole pierwszorzędowe.

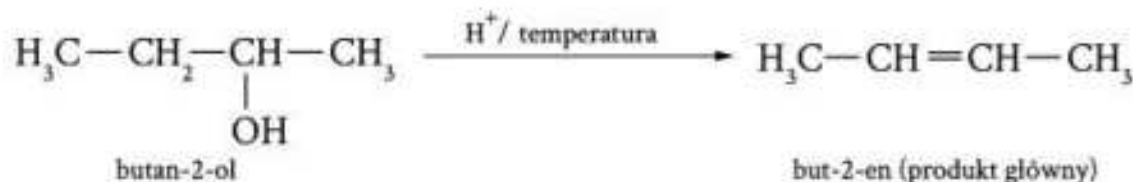
Reakcja dehydratacji

reakcja
dehydratacji
alkoholi

- Alkohole ulegają reakcji dehydratacji (odwodnienia), a w jej wyniku powstaje alken:



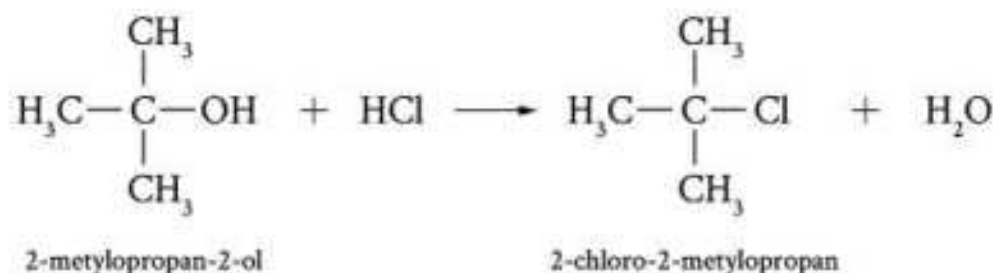
Jeśli w wyniku dehydratacji alkoholu byłoby możliwe powstanie dwóch różnych produktów, to głównym produktem tej reakcji byłby alken bardziej rozgałęziony, czyli alken, który ma więcej grup alkilowych przy wiązaniu podwójnym. Przykładem takiej przemiany jest reakcja dehydratacji butan-2-olu:



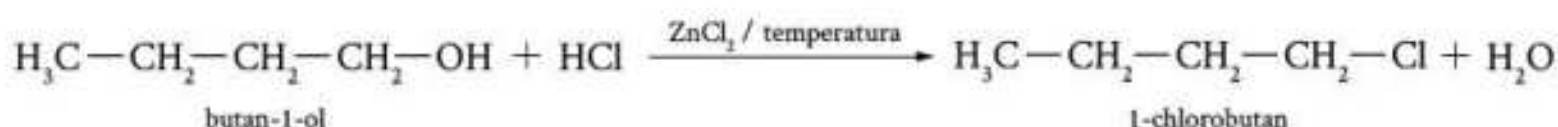
Reakcja z fluorowcowodorami

reakcja alkoholi
z fluorowcowodo-
rami

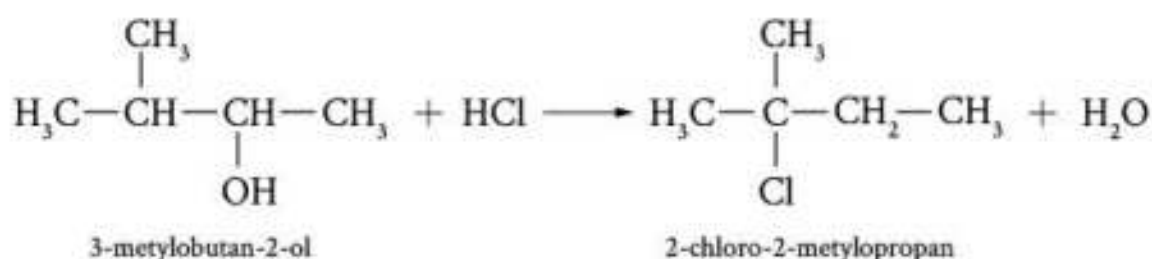
- Alkohole reagują z fluorowcowodorami (HI, HCl, HBr) i tworzą halogenki alkilowe. Taka reakcja jest katalizowana przez kwasy (fluorowcowodory są kwasami, mimo to dodanie kwasu siarkowego(VI) przyspiesza powstawanie produktów). Trzeciorzędowe alkohole reagują najszybciej, często bez udziału katalizatora, na przykład:



Alkohole pierwszorzędowe w omawianej reakcji reagują najtrudniej, na przykład butan-1-ol reaguje z chlorowodem dopiero w podwyższonej temperaturze i w obecności chlorku cynku jako katalizatora:



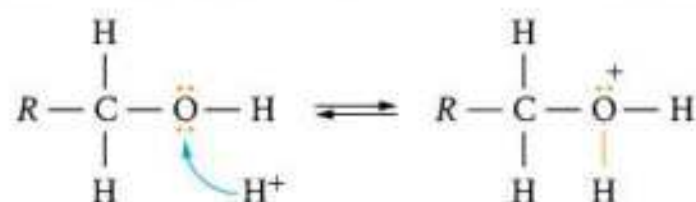
W reakcji alkoholi drugorzędowych z fluorowcowodorami czasami powstają produkty o cząsteczkach, w których atom fluorowca jest związany z innym atomem węgla niż atom, z którym była związana grupa hydroksylowa w alkoholu. Wynika to ze złożonego mechanizmu reakcji. Przykładem takiej przemiany jest reakcja 3-metylobutan-2-olu z chlorowodorem:



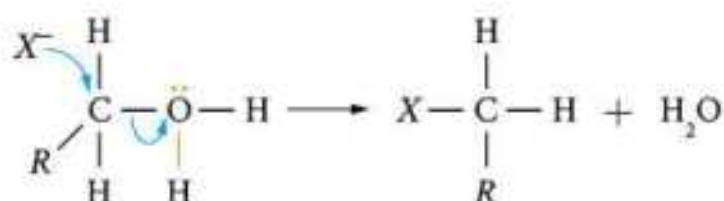
Mechanizm reakcji alkoholi pierwszorzędowych z fluorowcowodorami

mechanizm reakcji alkoholi pierwszorzędowych z fluorowcowodorami

Mechanizm tej reakcji jest dwuetapowy. W pierwszym etapie, który jest procesem odwracalnym, proton przyłącza się do atomu tlenu grupy hydroksylowej:

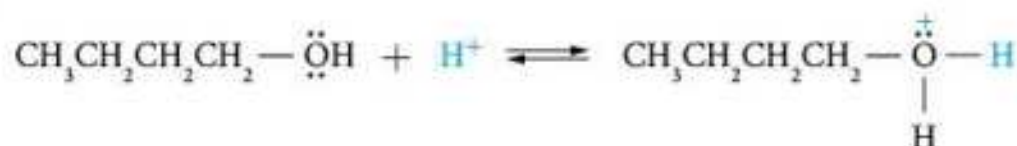


W drugim etapie anion fluorowca atakuje atom węgla związanego z grupą hydroksylową. Następuje tworzenie się wiązania pomiędzy fluorowcem a tym atomem węgla i jednocześnie słabnie wiązanie pomiędzy atomami węgla i tlenu. W konsekwencji od tej struktury odrywa się cząsteczka wody i powstaje fluorowcopochodna alkanu:

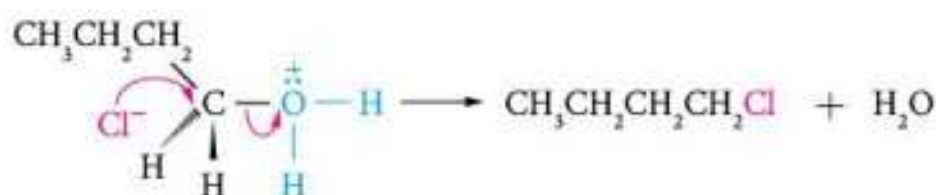


Przykładem reakcji, która przebiega według tego mechanizmu, jest reakcja butan-1-olu z chlorowodorem:

Etap 1.

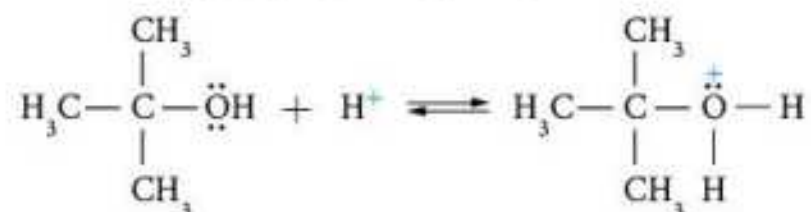


Etap 2.

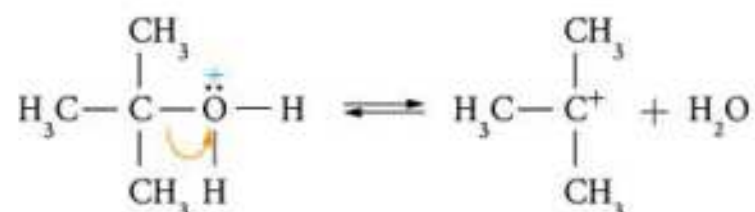


► Mechanizm reakcji alkoholi trzeciorzędowych z fluorowcowodorami

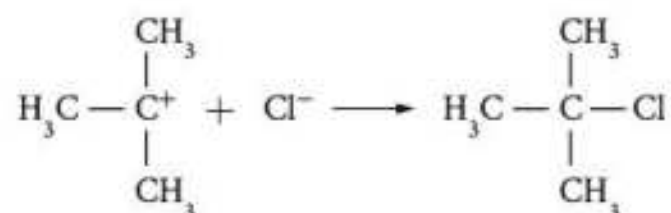
Mechanizm reakcji alkoholi trzeciorzędowych poznamy na przykładzie reakcji 2-metylobutan-2-olu z chlorowodorem. W pierwszym etapie następuje przyłączenie kationu wodoru do grupy hydroksylowej:



Następuje odszczepienie cząsteczki wody:



Do powstającego po odszczepieniu cząsteczki wody karbokationu przyłącza się anion chlorkowy:



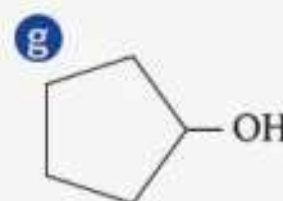
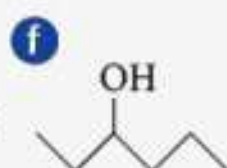
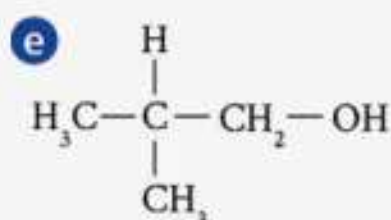
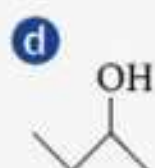
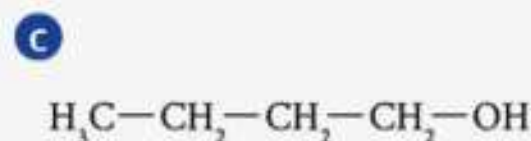
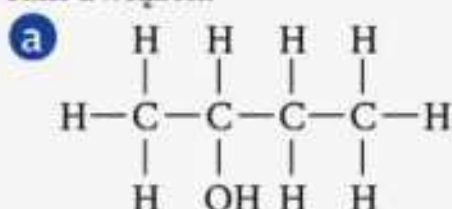
► Mechanizm reakcji alkoholi drugorzędowych z fluorowcowodorami

Alkohole drugorzędowe mogą reagować według obu powyżej przedstawionych mechanizmów.

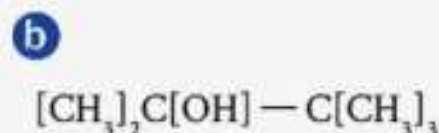
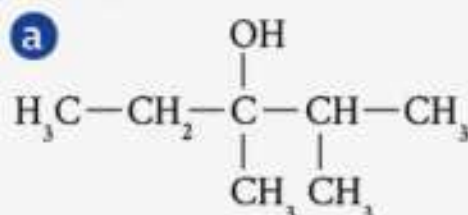
W tym procesie czynnikiem atakującym, który zastępuje grupę hydroksylową, jest czynnik bogaty w elektrony (anion fluorowca), który „poszukuje” w cząsteczce miejsc z deficytem elektronowym. O takich indywiduach chemicznych mówi się, że są nukleofilami, stąd też pochodzi nazwa mechanizmu reakcji: *substitucja nukleofilowa*.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Podane związki podziel na izomery położenia grupy hydroksylowej oraz na alkohole, które są względem siebie izomerami konstytucyjnymi. Wskaż wzory, które przedstawiają ten sam związek.



2. Nazwij podane alkohole.



3. Przepisz zdania do zeszytu wraz z poprawnymi uzupełnieniami wybranymi z nawiasów.
 W alkoholu pierwszorzędowym grupa hydroksylowa jest związana z atomem węgla połączonym z jednym atomem [wodoru/węgla/tlenu]. W alkoholu o wzorze $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ grupą funkcyjną jest [wiązanie podwójne/grupa hydroksylowa]. Zjawisko izomerii położenia podstawnika w alkoholach dotyczy położenia w cząsteczce alkoholu [grupy metylowej/grupy hydroksylowej/wiązania wielokrotnego].
4. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne wszystkich alkoholi o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Podaj ich nazwy systematyczne.
5. Przepisz zdania do zeszytu wraz z poprawnymi uzupełnieniami wybranymi z nawiasów.
 Produktem reakcji dehydratacji alkoholu monohydroksylowego jest [alkan/alken/alkin]. Reakcja fluorowcowodoru z alkoholem pierwszorzędowym jest przykładem reakcji [addycji/eliminacji/substytucji] [atomu wodoru/atomu węgla/grupy hydroksylowej]. Im wyższa rzędowość alkoholu, tym [mniejsza/większa] jest jego reaktywność w stosunku do fluorowcowodorów.
6. Napisz w zeszycie równanie reakcji dehydratacji cykloheksanolu zachodzącej w obecności tlenku glinu i w podwyższonej temperaturze. Nazwij powstały produkt.
7. W cząsteczce pewnego drugorzędowego alkoholu monohydroksylowego o masie molowej 88 g/mol znajduje się trzeciorzędowy atom węgla. Podaj nazwę systematyczną tego alkoholu i narysuj w zeszycie jego wzór półstrukturalny. Odpowiedz, jaki produkt powstanie w wyniku dehydratacji tego alkoholu. Narysuj wzór półstrukturalny i podaj nazwę systematyczną.

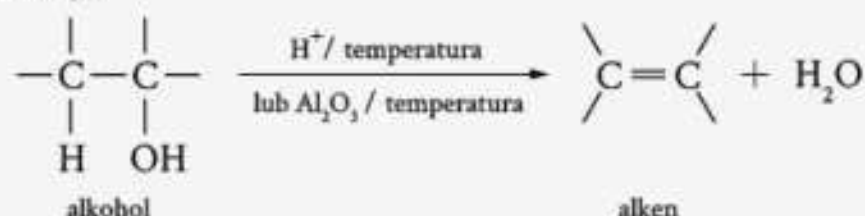
PODSUMOWANIE LEKCJI

• Rzędowość alkoholi

	Alkohol pierwszorzędowy	Alkohol drugorzędowy	Alkohol trzeciorzędowy
Liczba atomów węgla, z którymi jest związany atom węgla połączony z grupą hydroksylową $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	1	2	3
Wzór ogólny alkoholu	$\text{R}-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$

• Właściwości alkoholi o różnej rzędowości

Reakcja dehydratacji



Produktem głównym tej reakcji jest alken zawierający maksymalną liczbę grup alkilowych przy atomach węgla posiadających wiązanie podwójne. Jest to związane z tym, że atom wodoru, który z grupą hydroksylową tworzy cząsteczkę wody, odszczepia się od tego atomu węgla sąsiadującego z atomem węgla połączonym z grupą hydroksylową, który jest związany z mniejszą liczbą atomów wodoru.

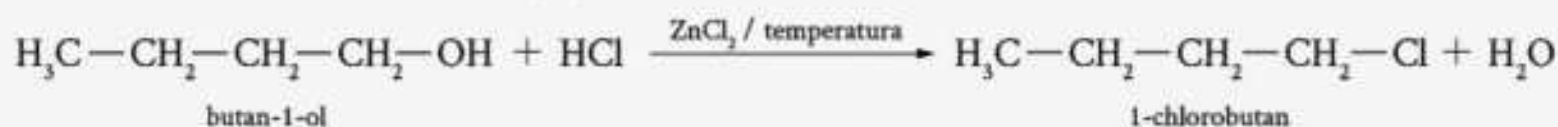
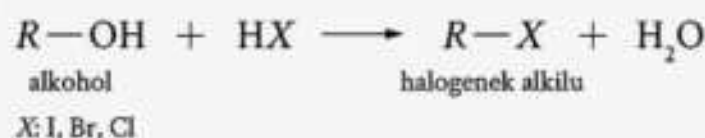
Reakcja z fluorowcowodorami (mechanizm: substytucja nukleofilowa)

Alkohole reagują z fluorowcowodorami (HI, HCl, HBr) i tworzą halogenki alkilowe.

Reaktywność: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$.

Niektóre alkohole ulegają przegrupowaniu.

Alkohole pierwszorzędowe:



4. Alkohole polihydroksylowe

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, jak są zbudowane alkohole polihydroksylowe i jakie to ma konsekwencje dla ich właściwości fizycznych;
- zapoznasz się z zasadami nazewnictwa alkoholi polihydroksylowych;
- dowiesz się, jakim reakcjom chemicznym ulegają te alkohole.

Alkohole to nie tylko pochodne węglowodorów zawierające w swoich cząsteczkach jedną grupę hydroksylową. To także związki, które mogą mieć więcej wspomnianych grup. Wiele alkoholi zawierających więcej niż jedną grupę hydroksylową, takie jak glikol etylenowy i glicerol, znalazło zastosowanie w codziennym życiu.

4.1. Budowa i nazewnictwo alkoholi polihydroksylowych

Cząsteczki alkoholi, które zawierają więcej niż jedną grupę hydroksylową, nazywa się alkoholami polihydroksylowymi. Każda z grup $-OH$ jest w nich związana z innym atomem węgla. Związki zawierające więcej niż jedną grupę $-OH$ przy tym samym atomie węgla są bardzo nietrwałe. Przykładami alkoholi polihydroksylowych są substancje zamieszczone w tabeli 4.1.

budowa
alkoholi poli-
hydroksylowych

Tab. 4.1. Przykłady alkoholi polihydroksylowych

Wzór półstrukturalny alkoholu	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Nazwa alkoholu	etano-1,2-diol (glikol etylenowy)	propano-1,2-diol	propano-1,3-diol	propano-1,2,3-triol (glicerol)

Nazewnictwo alkoholi polihydroksylowych

nazewnictwo
alkoholi poli-
hydroksylowych

Nazwę systematyczną alkoholu polihydroksylowego tworzy się od nazwy alkanu, który ma identyczną liczbę atomów węgla w cząsteczce. Na jej końcu dodaje się literę „o”, a następnie po łączniku umieszcza się lokanty grup hydroksylowych oddzielone od siebie przecinkami. Za nimi stawia się kolejny łącznik, po którym podaje się liczebnik określający liczbę grup hydroksylowych występujących w cząsteczce alkoholu (di-, tri-, tetra-...). Na końcu nazwy dodaje się końcówkę -ol.

4.2. Właściwości fizyczne wybranych alkoholi polihydroksylowych

Doświadczenie 1.

Badanie rozpuszczalności glicerolu i glikolu etylenowego w wodzie

Opis:

Do dwóch probówek wlej po 3–4 cm³ wody. Następnie wprowadź po ściankach do probówek taką samą objętość alkoholi: glikolu etylenowego do jednej, a glicerolu do drugiej. Obserwuj, co się dzieje po zetknięciu się cieczy ze sobą. Zamieszaj zawartość probówek.

Obserwacje:

Zarówno glikol etylenowy, jak i glicerol w temperaturze pokojowej są bezbarwnymi, bezwonnymi, lepкими cieczami. W czasie badania każdy z alkoholi spływa po ściankach probówki i opada na jej dno. Po wytrząśnięciu w obu naczyniach powstaje jednorodny roztwór.



glicerol tuż po wlewu do wody po ściankach naczynia



glicerol w wodzie w trakcie mieszania



glicerol w wodzie po wymieszaniu

Wnioski:

Glikol etylenowy i glicerol mieszają się z wodą w każdym stosunku. Ich gęstość jest większa od gęstości wody.

Dobra rozpuszczalność alkoholi polihydroksylowych w wodzie jest spowodowana tworzeniem się wiązań wodorowych między cząsteczkami wody i alkoholu. Właściwości fizyczne tych alkoholi zamieszczono w tabeli 4.2.

Alkohol	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura wrzenia [°C]	Gęstość w temp. 20°C [g/cm ³]	Rozpuszczalność [g/100 g wody]
etano-1,2-diol (glikol etylenowy)	-17,4	197	1,1135	miesza się z wodą w każdym stosunku
etanol	-115	78,3	0,789	miesza się z wodą w każdym stosunku
propano-1,2,3-triol (glicerol)	18,2	290	1,2613	miesza się z wodą w każdym stosunku
propan-1-ol	126	97	0,804	miesza się z wodą w każdym stosunku
propano-1,2-diol (glikol propylenowy)	-60	187	1,036	miesza się z wodą w każdym stosunku

Porównaj właściwości fizyczne alkoholi polihydroksylowych i odpowiadających im pod względem liczby atomów węgla w cząsteczce alkoholi monohydroksylowych (tab. 4.2.). Różnią się one znacznie temperaturami topnienia i wrzenia. Grupa hydroksylowa ułatwia tworzenie wiązań wodorowych między cząsteczkami alkoholu, a ich rozerwanie podczas przechodzenia alkoholu w stan gazowy wymaga dostarczenia dodatkowej energii. Większa liczba grup hydroksylowych w cząsteczce, które mogą uczestniczyć w tworzeniu wiązań wodorowych, sprawia, że oddziaływania międzycząsteczkowe stają się jeszcze silniejsze. Aby glikol etylenowy przeprowadzić w stan pary, potrzeba większego nakładu energii niż w przypadku etanolu. Natomiast trzy grupy hydroksylowe w cząsteczkach glicerolu bardziej zwiększają ich zdolność do tworzenia wiązań wodorowych.

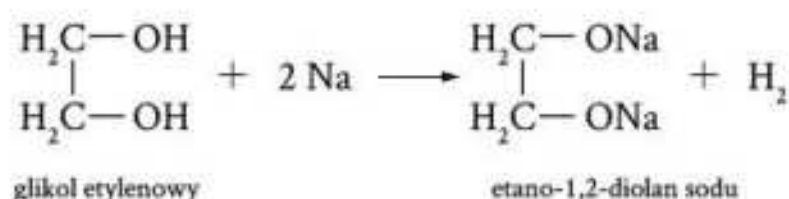
4.3. Właściwości chemiczne wybranych alkoholi polihydroksylowych

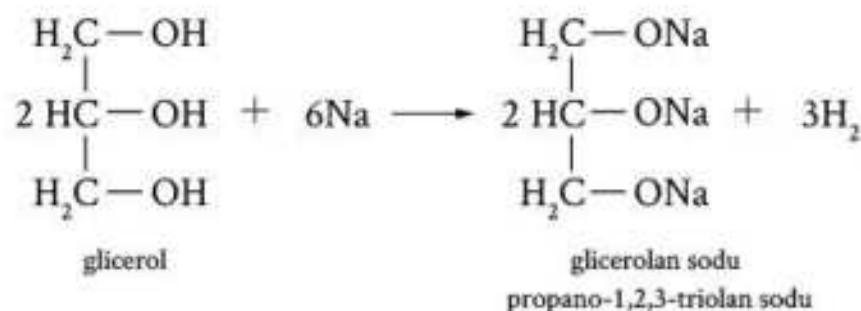
Właściwości chemiczne alkoholi polihydroksylowych przypominają właściwości alkoholi monohydroksylowych, jednak obecność kilku grup hydroksylowych w cząsteczce zwiększa liczbę pochodnych możliwych do otrzymania w poszczególnych reakcjach.

Reakcja glikolu etylenowego i glicerolu z sodem

Podobnie jak alkohole monohydroksylowe, alkohole polihydroksylowe reagują z metalami aktywnymi. Reakcje z sodem można opisać następującymi równaniami chemicznymi:

- reakcja alkoholi poli-
hydroksylowych z metalami aktywnymi







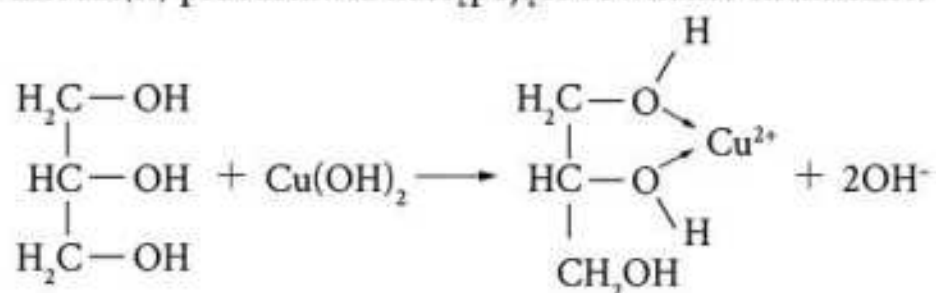
probówka z wodorotlenkiem
miedzi(II) po dodaniu glicerolu



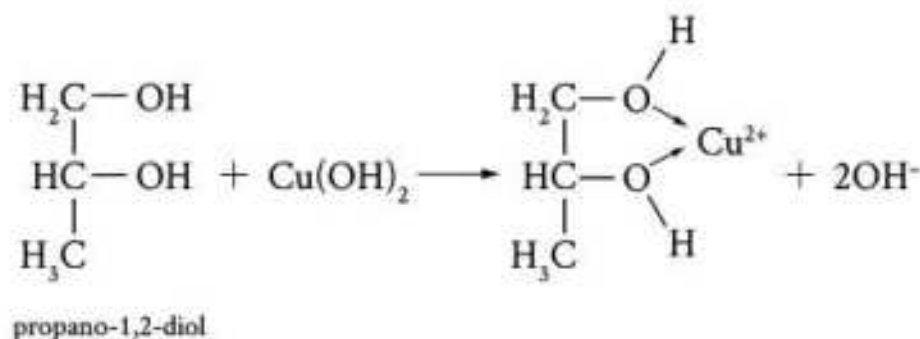
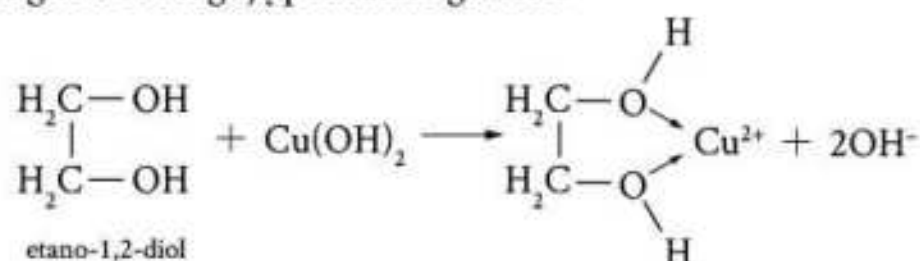
probówka z wodorotlenkiem
miedzi(II) po dodaniu etanolu

Wnioski:

Alkohole polihydroksylowe w przeciwieństwie do monohydroksylowych reagują z wodorotlenkiem miedzi(II). W wyniku tej reakcji powstają rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe miedzi. Reakcję glicerolu z wodorotlenkiem miedzi(II) przedstawia następujące równanie chemiczne:



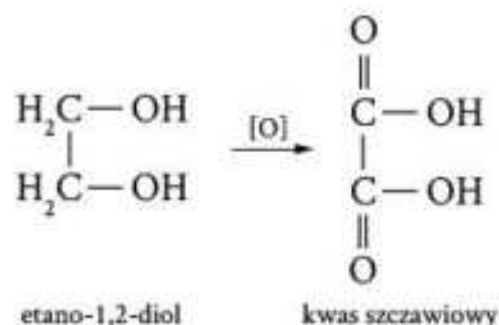
Z wodorotlenkiem miedzi(II) reagują alkohole, w których cząsteczkach dwie grupy hydroksylowe znajdują się na dwóch sąsiadujących atomach węgla. Podobnie jak glicerol reagują pozostałe glikole:



Reakcja z wodorotlenkiem miedzi(II) może służyć do odróżniania alkoholi polihydroksylowych od alkoholi monohydroksylowych.

Reakcja alkoholi polihydroksylowych z manganianem(VII) potasu w roztworze wodnym

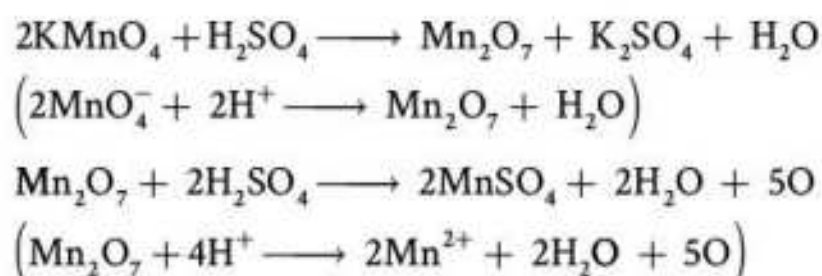
Reakcja etano-1,2-diolu z roztworem manganianu(VII) potasu w środowisku kwasowym prowadzi do otrzymania kwasu dikarboksylowego:



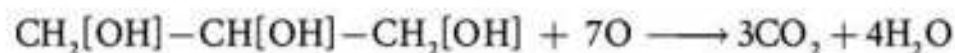
reakcja glicerolu
ze stałym manganianem(VII) potasu

► Reakcja glicerolu ze stałym manganianem(VII) potasu

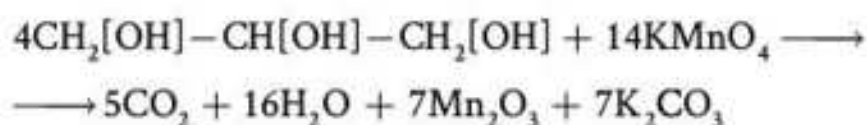
Glicerol nie reaguje w podobny sposób jak etano-1,2-diol. Reakcja zachodzi dopiero ze stałym manganianem(VII) potasu i w obecności kwasu siarkowego(VI). W tych warunkach w reakcji manganianu(VII) potasu z kwasem siarkowym(VI) powstaje atomowy tlen:



Pod wpływem tlenu atomowego następuje samozapalenie się alkoholu:



Pełne równanie tej reakcji jest następujące:



4.4. Źródła i zastosowania wybranych alkoholi polihydroksylowych



Glikol etylenowy jest surowcem do produkcji poliestrów (włókien i tworzyw do wyrobu opakowań PET).

Glikol etylenowy

Glikol etylenowy jest składnikiem płynów niezamarzających wykorzystywanych w chłodnicach samochodowych.



Źródło

- Źródłem glicerolu wykorzystywanego w przemyśle są tłuszcze roślinne i tłuszcze zwierzęce. Pod wpływem mocnych wodorotlenków ulegają one hydrolizie, w wyniku której powstaje glicerol i mydło. Glicerol otrzymuje się także z propenu.

Przemysł kosmetyczny

- Glicerol ze względu na silne działanie higroskopijne i nawilżające jest składnikiem wielu kremów nawilżających. Zapobiega także wysychaniu preparatów kosmetycznych. Wykorzystuje się go do produkcji kremów, past do zębów, mydeł, płynów do płukania jamy ustnej i perfum.



Przemysł farmaceutyczny

- Glicerol wykorzystuje się jako rozpuszczalnik w syropach, kroplach leczniczych.



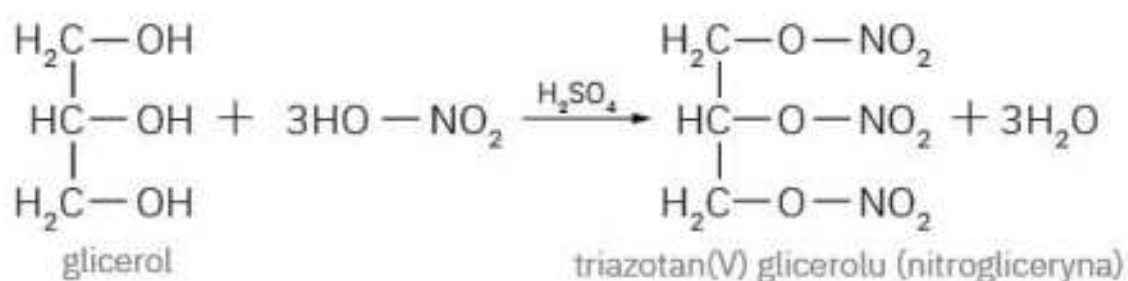
Przemysł spożywczy

- Glicerol (substancja dodatkowa E422) ma zastosowanie jako środek utrzymujący wilgotność, substancja wiążąca, emulgator i rozpuszczalnik. Dodawany jest do wyrobów czekoladowych, kakaowych, alkoholowych, suszonych owoców oraz gum do żucia.



Nitrogliceryna

- W wyniku reakcji z kwasem azotowym(V) z glicerolu otrzymuje się triazotan(V) glicerolu (nitroglicerynę):



Nitrogliceryna jest wykorzystywana do produkcji materiałów wybuchowych, a także ma zastosowanie w medycynie jako środek rozszerzający naczynia wieńcowe i poprawiający ukrwienie serca.



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Wskaż wniosek, który można wysnuć na podstawie porównania temperatur wrzenia etanu, etanolu i glikolu etylenowego.
 - A. Im więcej atomów węgla w cząsteczce zawiera dany związek, tym wyższa jest jego temperatura wrzenia.
 - B. Im więcej atomów wodoru w cząsteczce zawiera dany związek, tym niższa jest jego temperatura wrzenia.
 - C. Etan, etanol i glikol etylenowy tworzą szereg homologiczny.
 - D. Im więcej grup hydroksylowych zawierają związki o jednakowej liczbie atomów węgla w cząsteczce, tym wyższe są ich temperatury wrzenia.
2. Wymień najważniejsze zastosowania glikolu etylenowego i glicerolu.
3. Znajdź w internecie stronę dowolnego producenta płynów wykorzystywanych w motoryzacji i w przemysłowych urządzeniach wymiany ciepła. Zapoznaj się ze składem i właściwościami fizycznymi płynów do chłodziw samochodowych.
4. Zaprojektuj doświadczenie, które może posłużyć do odróżnienia propanolu od propano-1,2,3-triolu.
5. Wskaż, które z cech propano-1,2,3-triolu sprawiają, że jego temperatura wrzenia jest wyższa od temperatury wrzenia propano-1,2-diolu.
 - A. większa liczba wiązań pojedynczych w cząsteczce
 - B. większa liczba grup hydroksylowych, które biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych
 - C. dobra rozpuszczalność w wodzie
 - D. zdolność do reakcji z wodorotlenkiem miedzi(II)
 - E. większa masa cząsteczkowa

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Alkohole polihydroksylowe zawierają więcej niż jedną grupę hydroksylową. Grupy te są połączone z różnymi atomami węgla.
Właściwości fizyczne glikolu etylenowego, propylowego i glicerolu:
 - mieszają się z wodą w każdym stosunku,
 - mają wyższe temperatury wrzenia i topnienia niż alkohole monohydroksylowe odpowiadające im pod względem liczby atomów węgla w cząsteczce.

• Właściwości chemiczne alkoholi polihydroksylowych

Rodzaj reakcji	Przebieg reakcji
Reakcja z sodem Podobnie jak alkohole monohydroksylowe, alkohole polihydroksylowe reagują z metalami aktywnymi. Reakcje z sodem można opisać następującymi równaniami chemicznymi:	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ 2 \text{HC}-\text{OH} + 6\text{Na} \longrightarrow 2 \text{HC}-\text{ONa} + 3\text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} + 2\text{Na} \longrightarrow \text{H}_2\text{C}-\text{ONa} + \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} + 2\text{Na} \longrightarrow \text{HC}-\text{ONa} + \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} $
Spalanie	$2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 + 4\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
Reakcja z wodorotlenkiem miedzi(II) Alkohole polihydroksylowe w przeciwieństwie do monohydroksylowych reagują z wodorotlenkiem miedzi(II). W wyniku tej reakcji powstają rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe.	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{HC}-\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{Cu}^{2+} \diagdown \\ \text{H} \end{array} + 2\text{OH}^- \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}-\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{Cu} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \diagdown \\ \text{H} \end{array} \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{HC}-\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{Cu}^{2+} \diagdown \\ \text{H} \end{array} + 2\text{OH}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} $ propano-1,2-diol
Reakcja alkoholi polihydroksylowych z manganianem(VII) potasu w środowisku kwasowym	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array} \end{array} $

5. Fenole

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, jak są zbudowane fenole;
- poznasz reakcje chemiczne, jakim ulegają fenole;
- zapoznasz się ze sposobem odróżniania fenoli od alkoholi.

Alkohole są pochodnymi alkanów, w których cząsteczkach co najmniej jeden atom wodoru jest zastąpiony grupą hydroksylową. Gdy w cząsteczce węglowodoru grupa hydroksylowa zwiąże się z atomem węgla pierścienia benzenowego, mamy do czynienia z inną grupą związków – fenolami. Najprostszym ich przedstawicielem jest benzenol, którego systematyczna nazwa brzmi *fenol*. To od niego pochodzi nazwa omawianej w tym rozdziale grupy związków zawierających w swych cząsteczkach grupę $-OH$ połączoną z atomami węgla pierścienia aromatycznego.

5.1. Budowa fenoli

budowa fenoli ▶ Fenole są związkami organicznymi zawierającymi w swych cząsteczkach grupę hydroksylową, która jest związana z atomem węgla w pierścieniu aromatycznym. Pierwszym przedstawicielem fenoli jest pochodna benzenu, w której cząsteczce jeden z atomów wodoru został zastąpiony grupą hydroksylową (rys. 5.1.). Związek ten to fenol. Inne jego nazwy to *benzenol* lub *hydroksybenzen*.



Rys. 5.1. Wzory i budowa cząsteczki benzenolu.

**właściwości
fizyczne fenolu**

5.2. Właściwości fizyczne fenolu



Fenol w temperaturze pokojowej jest bezbarwną krystaliczną substancją stałą (rys. 5.2.). Rozpuszcza się w wodzie, a jego rozpuszczalność rośnie wraz z temperaturą. W temperaturze $20^{\circ}C$ tylko 8,6 g fenolu rozpuszcza się w 100 g wody, natomiast po ogrzaniu do temperatury $68^{\circ}C$ miesza się on z wodą w dowolnym stosunku.

Rys. 5.2. Fenol.

5.3. Właściwości chemiczne fenolu

Odczyn kwasowo-zasadowy wodnego roztworu fenolu

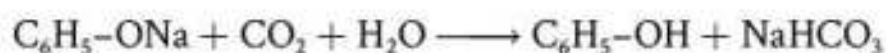
• odczyn kwasowo-
-zasadowy wodnego
roztworu fenolu

Wodny roztwór fenolu wykazuje słaby odczyn kwasowy. Źródłem jonów wodorowych odpowiedzialnych za ten odczyn jest reakcja dysocjacji fenolu pod wpływem wody.



Trzeba pamiętać, że tylko część cząsteczek ulega powyższej reakcji, dlatego fenol wykazuje słabe właściwości kwasowe, a jego stała dysocjacji kwasowej jest bardzo mała – wynosi około $1 \cdot 10^{-10}$.

Fenol jest słabszym kwasem niż kwas węglowy ($K_a = \text{ok. } 10^{-5}$). Dlatego dwutlenek węgla przepuszczany przez wodny roztwór fenolanu sodu wypiera fenol z jego soli zgodnie z równaniem:



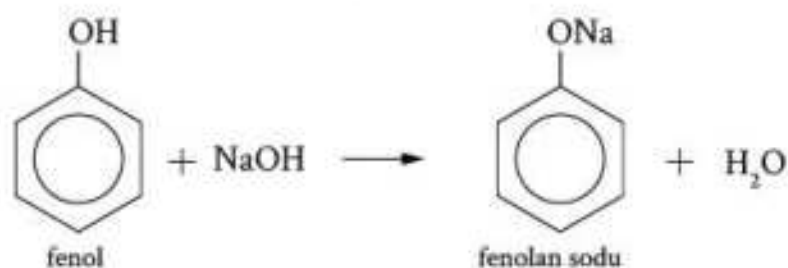
W odwrotnej sytuacji, gdy to do soli kwasu węglowego dodamy fenol, reakcja nie zajdzie:



Reakcja fenolu z wodorotlenkiem sodu

• reakcja fenolu
z wodorotlenkiem
sodu

Fenol reaguje z mocnymi zasadami. Podczas rozpuszczania fenolu w wodnym roztworze wodorotlenku sodu powstaje sól fenolan sodu.



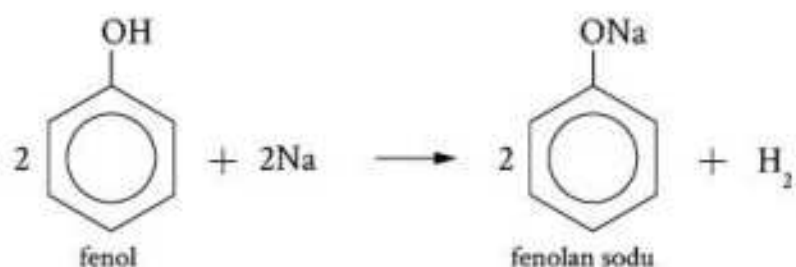
Jest to sól mocnej zasady i słabego kwasu, a sole pochodzące od słabych elektrolitów w roztworach wodnych ulegają hydrolizie. Zatem w roztworze wodnym jon fenolanowy pochodzący z soli ulega częściowo reakcji z wodą zgodnie z równaniem:



Roztwór fenolanu sodu przyjmuje odczyn zasadowy.

► Reakcja fenolu z sodem

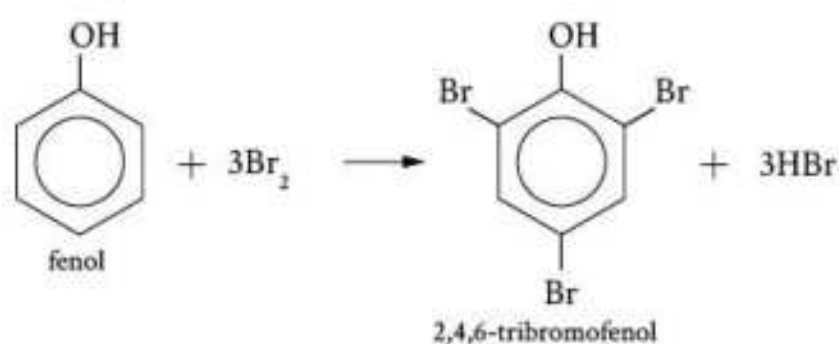
Fenol reaguje z sodem. W tej reakcji wydziela się gazowy wodór.



reakcja fenolu
z bromem

► **Reakcija fenolu z bromem**

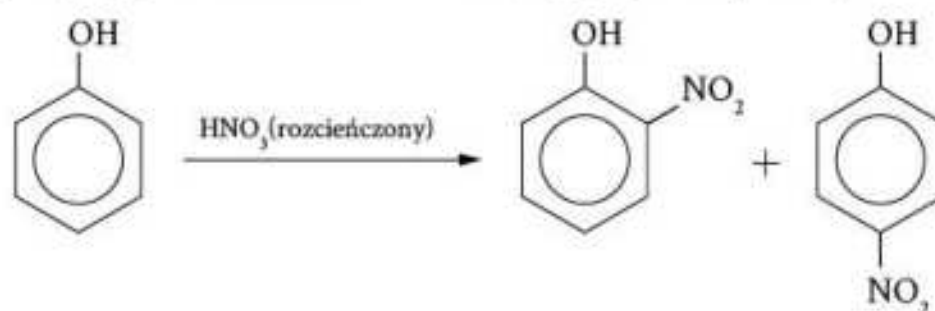
Fenol dość łatwo ulega reakcji z bromem w środowisku wodnym (z wodą bromową). W jej wyniku atomy bromu podstawiają atomy wodoru związane z pierścieniem benzenowym.



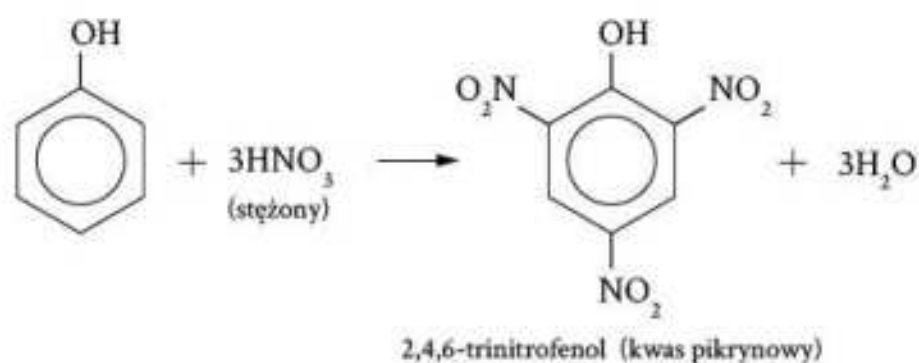
reakcja fenolu
z kwasem
azotowym(V)

► **Reakcja fenolu z kwasem azotowym(V)**

Fenol ulega reakcji nitrowania. W zależności od stężenia użytego kwasu azotowego(V) powstają różne produkty. Jeśli do nitrowania fenolu będzie użyty rozcieńczony kwas (20-procentowy), to zostaną podstawione atomy wodoru znajdujące się przy węglu 2 i 4 w stosunku do grupy hydroksylowej.



W reakcji nitrowania, w której zostanie użyty stężony kwas azotowy(V), dochodzi do podstawienia trzech atomów wodoru w cząsteczce fenolu i powstania jednego produktu:

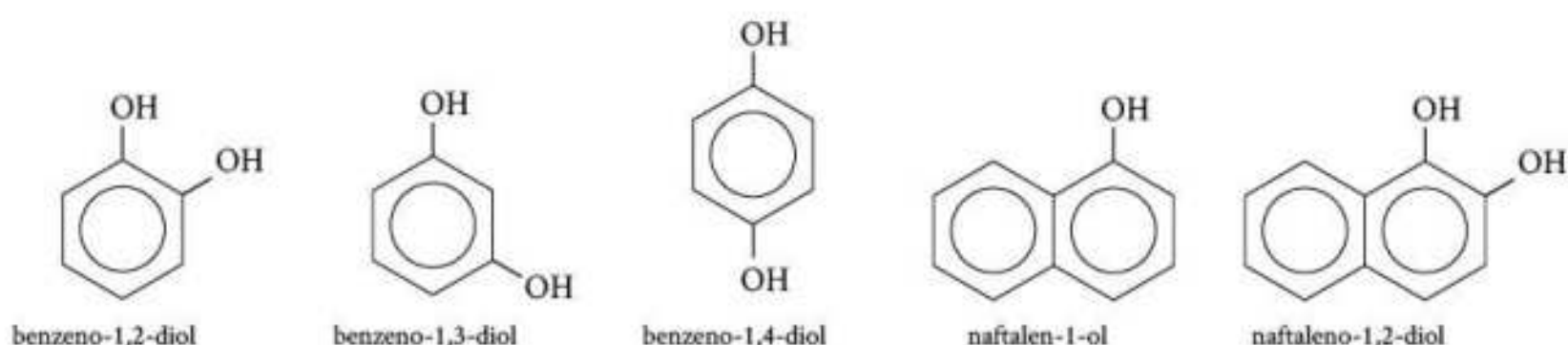


Rys. 5.3. Fenol uszkadza skórę. Jego niszczące działanie wykorzystano w medycynie kosmetycznej. W 1903 r. po raz pierwszy zastosowano fenol w dermatologii do złuszczenia blizn potrądzikowych. Do dziś stosuje się go do wykonywania głębokich peelingów chemicznych. Jednak ryzyko poważnych powikłań i stosunkowo długi czas powrotu uszkodzonej skóry do zdrowia po zabiegu sprawiają, że fenol jest wybierany tylko przez bardzo zdeterminowane osoby.



5.4. Przykłady innych fenoli

Fenole mogą zawierać więcej niż jedną grupę hydroksylową i więcej niż jeden pierścień benzenowy. Poniżej przedstawione są wzory i nazwy przykładowych fenoli.



5.5. Odróżnienie fenoli od alkoholi

Doświadczenie

Zachowanie się alkoholi i fenoli wobec chlorku żelaza(III)

Opis:

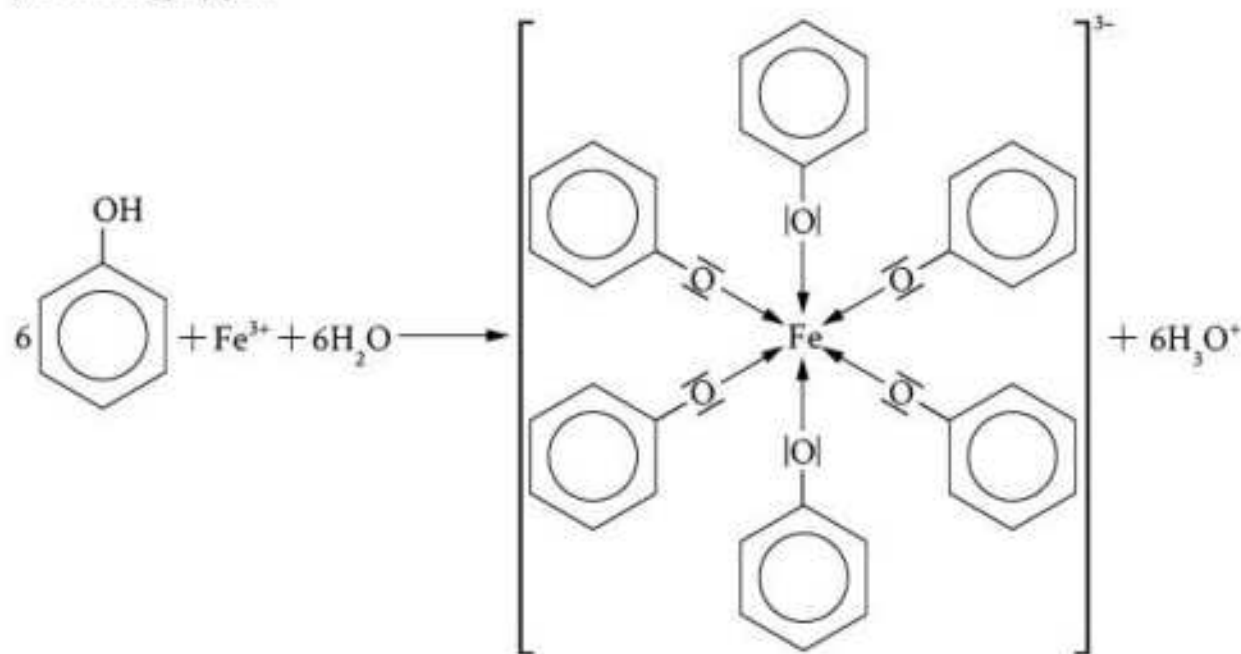
1. W pierwszej probówce rozpuszczamy fenol w wodzie (do probówki wrzucamy kryształki fenolu i dodajemy kilka cm^3 wody).
2. Do drugiej probówki wlewamy kilka cm^3 etanolu.
3. Do każdej z probówek dodajemy po kilka kropel rozcieńczonego roztworu chlorku żelaza(III) (roztwór ma żółtą barwę) i mieszamy zawartość probówek.

Obserwacje:

- a) Po dodaniu chlorku żelaza(III) do roztworu fenolu mieszanina przyjmuje barwę niebiesko-fioletową.
- b) Po dodaniu chlorku żelaza(III) do roztworu etanolu nie widać objawów reakcji. Roztwór etanolu przyjmuje barwę dodanego roztworu chlorku żelaza(III).



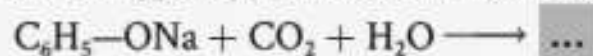
Wnioski: Tylko fenol reaguje z chlorkiem żelaza(III), a równanie tej reakcji jest następujące:



Podobnie jak fenol (benzenol) reagują inne fenole. Reakcja z chlorkiem żelaza(III) służy do odróżnienia alkoholi od fenoli.

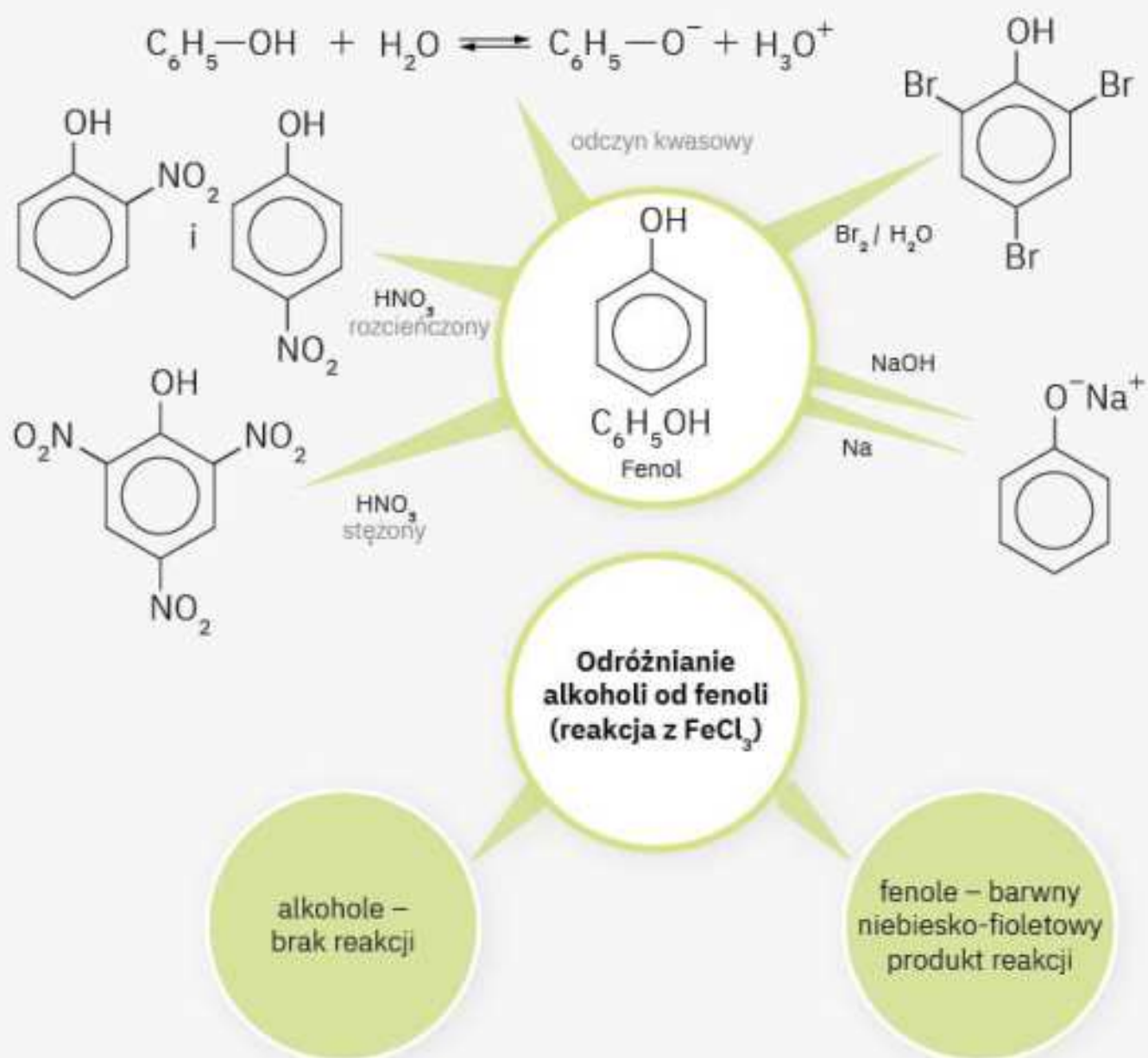
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Wyjaśnij, co to są fenole.
2. Narysuj w zeszycie wzór strukturalny fenolu. Umieść w nim wszystkie symbole pierwiastków.
3. W reakcji z kwasem azotowym(V) otrzymano tylko jedną pochodną fenolu. Odpowiedz, jakiego rodzaju roztworu kwasu użyto do reakcji nitrowania fenolu.
4. Zapisz w zeszycie równanie reakcji otrzymywania 2,4,6-tribromofenolu.
5. Wymień substraty reakcji z fenolem, w której wyniku powstanie sól sodowa fenolu.
6. Fenolan sodu ulega reakcjom z kwasami o większej mocy niż fenol. Produktami tych reakcji są fenol oraz sól sodowa użytego do reakcji kwasu. Przepisz do zeszytu równanie reakcji i uzupełnij je. Pamiętaj, że kwas węglowy jest kwasem mocniejszym niż fenol.



7. W czterech probówkach znajdują się roztwory różnych substancji. W pierwszej – propan-1-ol, w drugiej – glikol etylenowy, w trzeciej – fenol, w czwartej – benzeno-1,3-diol. Do każdej z nich dodano kilka cm^3 roztworu chlorku żelaza(III). Wskaż, w których probówkach można było zauważyć zmiany i określ rodzaj tych zmian.

PODSUMOWANIE LEKCJI



Podsumowanie przed sprawdzianem

1. Budowa alkoholi i fenoli

Alkohole	Fenole
pochodne węglowodorów, w których w miejsce jednego lub więcej atomów wodoru została podstawiona grupa hydroksylowa związana z atomem węgla tworzącym cztery wiązania pojedyncze	pochodne węglowodorów aromatycznych zawierające grupę hydroksylową połączoną z atomem węgla tworzącym pierścień aromatyczny

2. Właściwości fizyczne alkoholi

Cząsteczki alkoholi tworzą wiązania wodorowe i z tego względu ich temperatury wrzenia są stosunkowo wysokie w porównaniu z temperaturami wrzenia węglowodorów i ich fluorowcopochodnych o zbliżonej masie molowej.

3. Właściwości chemiczne alkoholi

Reakcja z fluorowco-wodorami (HI, HCl, HBr)	$R-OH + HX \longrightarrow R-X + H_2O$ reaktywność alkoholi: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
Reakcja odwodnienia (dehydratacji) Jeśli w wyniku dehydratacji alkoholu możliwe byłoby powstanie dwóch różnych produktów, to produktem głównym tej reakcji będzie alken, w którego cząsteczkach wiązanie podwójne leży przy atomach węgla o wyższej rzędowości.	$ \begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \\ H & OH \end{array} \xrightarrow[\text{lub } Al_2O_3 / \text{temperatura}]{H^+ / \text{temperatura}} \begin{array}{c} \diagup & \diagdown \\ C & =C \\ \diagdown & \diagup \end{array} + H_2O $
Reakcja polihydroksylowych alkoholi z wodorotlenkiem miedzi(II)	powstaje barwny (szafirowy) kompleks z jonami Cu^{2+}

4. Porównanie właściwości chemicznych fenoli i alkoholi

Odczynnik (substrat)	Alkohol	Fenol
Na	$2R-OH + 2Na \longrightarrow 2R-ONa + H_2$	$2C_6H_5-OH + 2Na \longrightarrow 2C_6H_5-ONa + H_2$
NaOH	nie reaguje	$C_6H_5-OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5-ONa + H_2O$
HNO_3	$R-OH + HNO_3 \rightleftharpoons R-O-NO_2 + H_2O$	fenol $\swarrow \text{HNO}_3 \text{ (roz.)}$ $\searrow \text{HNO}_3 \text{ (stęż.)}$ 4-nitrofenol 2,4,6-trinitrofenol + 2-nitrofenol

5. Odróżnianie alkoholi od fenoli



Ważne!

Po zapoznaniu się z tym działem zdobędziesz następujące umiejętności:

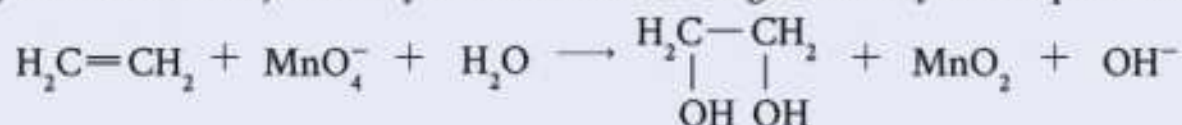
- odróżnianie alkoholi od fenoli na podstawie budowy ich cząsteczek i obserwacji wyników doświadczenia;
- rozróżnianie na podstawie wzorów cząsteczek alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych;
- rysowanie wzorów strukturalnych i półstrukturalnych izomerów alkoholi o podanym wzorze sumarycznym i nadawanie im nazw systematycznych;
- opisywanie właściwości chemicznych alkoholi na podstawie reakcji spalania wobec różnej ilości tlenu, reakcji z HCl i HBr , zachowania wobec sodu, utlenienia do związków karbonylowych i kwasów karboksylowych, odwodnienia do alkenów;
- porównywanie właściwości fizycznych i chemicznych: etanolu, glikolu etylenowego i glicerolu; projektowanie doświadczenia, którego przebieg pozwoli odróżnić alkohol monohydroksylowy od alkoholu polihydroksylowego;
- klasyfikowanie alkoholu do mono- lub polihydroksylowych na podstawie obserwacji wyników doświadczenia;
- opisywanie i zapisywanie odpowiednich równań reakcji fenolu z sodem i wodorotlenkiem sodu, bromem, kwasem azotowym(V).

Sprawdź, czy umiesz!

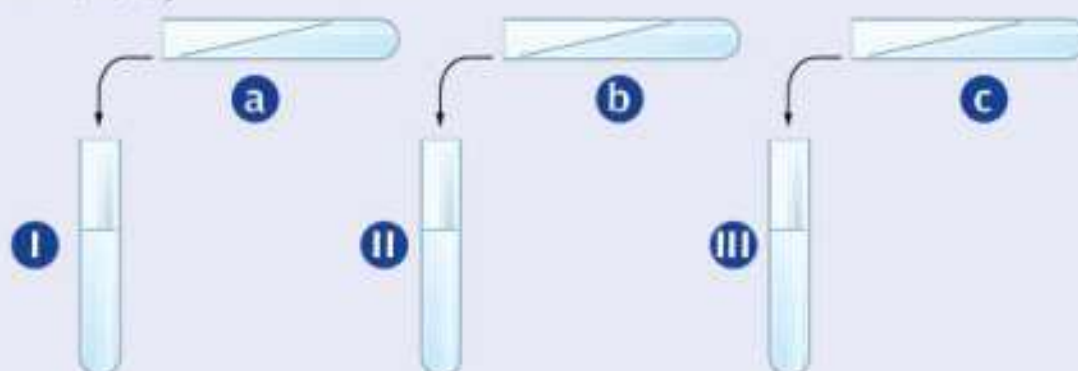
1. Uszereguj podane w przypadkowej kolejności związki według wzrastającej temperatury wrzenia: propan-1-ol, glicerol, *n*-dekan. Rozwiązanie zapisz w zeszycie.
2. Wskaż wniosek, który można wyciągnąć na podstawie analizy danych zawartych w tabeli.

Związek organiczny	Masa molowa związku [g/mol]	Temperatura wrzenia [°C]
metan	16	-161
metanol	32	65
chlorometan	50,5	-24

- A. Metan ma najwyższą temperaturę wrzenia.
 - B. Im większa masa molowa związku, tym wyższa jest jego temperatura wrzenia.
 - C. Zastąpienie atomu wodoru w cząsteczce metanu grupą hydroksylową wpływa na temperaturę wrzenia związku zbudowanego z takich cząsteczek.
3. Podaj nazwę systematyczną związku, który jest produktem reakcji addycji wody do propenu w środowisku kwasowym.
 4. Przepisz do zeszytu i uzupełnij schemat przedstawiający ciąg reakcji od odczynników nieorganicznych do etanolu. Zapisz wszystkie cztery równania reakcji otrzymywania związków A, B i C oraz etanolu. Podaj warunki zachodzenia tych reakcji. Nazwij związki A, B i C.
węgiel + tlenek wapnia $\xrightarrow{\text{temp.}}$ A $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ B $\xrightarrow{\text{kat. Lindlara}}$ C $\longrightarrow$ etanol
 5. Zbilansuj równanie reakcji metodą bilansu elektronowego. Rozwiązanie zapisz w zeszycie.



6. Propan-1-ol, heksan i glicerol znajdują się w probówkach I, II, III. Nie wiadomo, która probówka zawiera daną substancję. Przeprowadzono następujące doświadczenie: do wodnego roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) dodano roztworu wodorotlenku sodu. Powstał niebieski galaretowaty osad. Umieszczono go w probówkach I, II, III. Następnie dodano do nich zawartość probówek a, b, c, jak na schemacie:



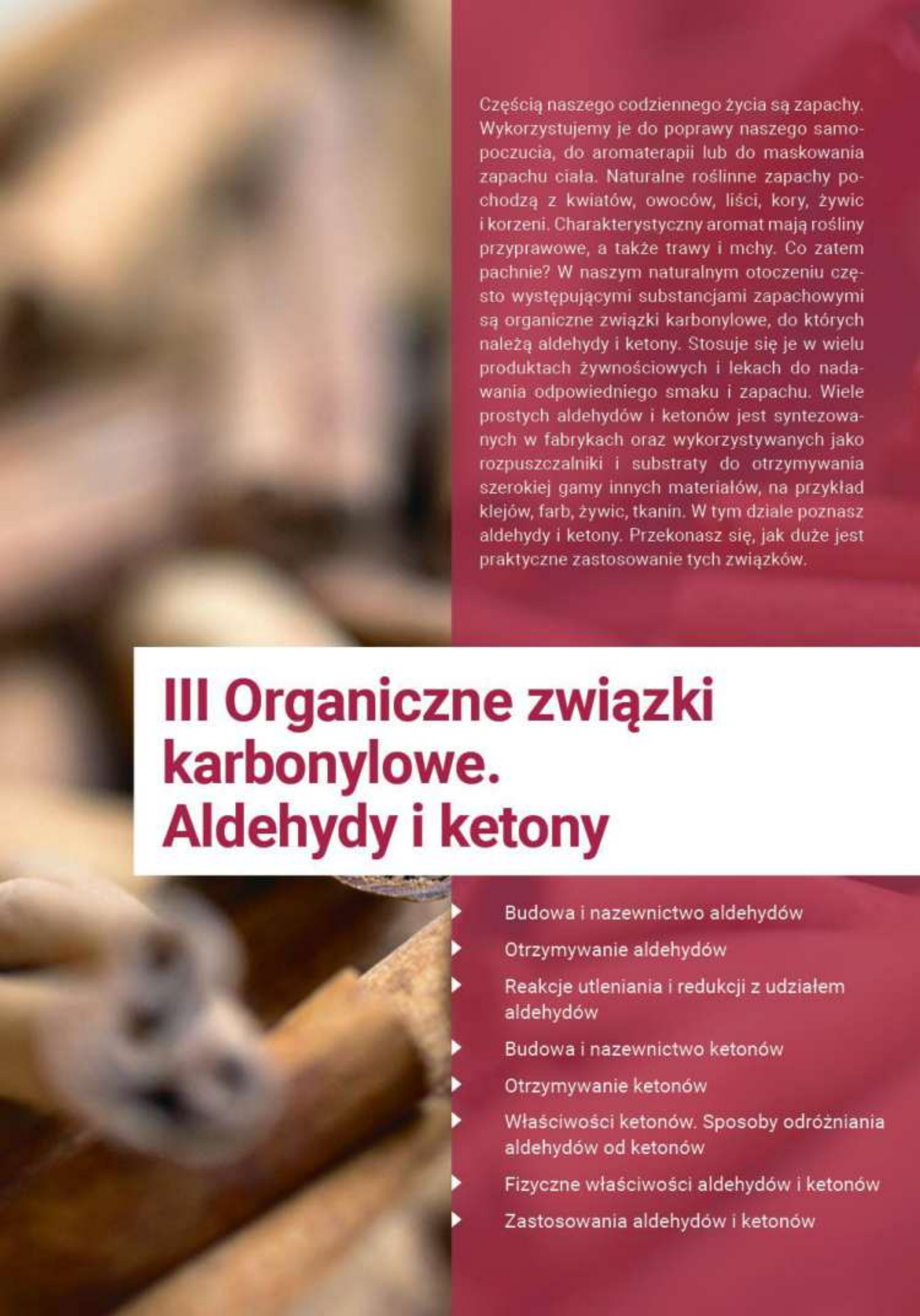
Wskaż nazwę związku lub związków, których obecność można stwierdzić na podstawie obserwacji doświadczenia:

- a) propan-1-ol, b) heksan, c) glicerol.

7. Oceń prawdziwość zdań. Przepisz tabelę do zeszytu i uzupełnij ją, wpisując literę P, jeśli zdanie jest prawdziwe, lub literę F, jeśli zdanie jest fałszywe.

Zdanie	P/F
Metanol, podobnie jak fenol, reaguje z sodem.	
Alkohole nie reagują z tlenem.	
Etanol można uzyskać w wyniku reakcji hydratacji etenu w środowisku kwasowym.	
Pentan-2-ol jest przykładem alkoholu drugorzędowego.	
Fenol i cykloheksanol są względem siebie izomerami.	

8. Wskaż, który z wymienionych związków jest izomerem butan-1-olu.
- 2-metylopropan-1-ol
 - 2,2-dimetylopropan-1-ol
 - 2-metylobutan-1-ol
9. Napisz w zeszycie wzory półstrukturalne i podaj nazwy wszystkich możliwych alkoholi o wzorze sumarycznym $C_4H_{10}O$. Określ rzędowość poszczególnych alkoholi.
10. Oblicz, ile dm^3 wodoru (w przeliczeniu na warunki normalne) powstanie w reakcji 11,5 g metalicznego sodu z glicerolem przy założeniu, że reakcja biegnie z wydajnością 85%.
11. Wyjaśnij, dlaczego metanolan sodu posiada w roztworze wodnym odczyn zasadowy. Zapisz odpowiednie równanie reakcji chemicznej.



Częścią naszego codziennego życia są zapachy. Wykorzystujemy je do poprawy naszego samopoczucia, do aromaterapii lub do maskowania zapachu ciała. Naturalne roślinne zapachy pochodzą z kwiatów, owoców, liści, kory, żywic i korzeni. Charakterystyczny aromat mają rośliny przyprawowe, a także trawy i mchy. Co zatem pachnie? W naszym naturalnym otoczeniu często występującymi substancjami zapachowymi są organiczne związki karbonylowe, do których należą aldehydy i ketony. Stosuje się je w wielu produktach żywnościowych i lekach do nadawania odpowiedniego smaku i zapachu. Wiele prostych aldehydów i ketonów jest syntezowanych w fabrykach oraz wykorzystywanych jako rozpuszczalniki i substraty do otrzymywania szerokiej gamy innych materiałów, na przykład klejów, farb, żywic, tkanin. W tym dziale poznasz aldehydy i ketony. Przekonasz się, jak duże jest praktyczne zastosowanie tych związków.

III Organiczne związki karbonylowe.

Aldehydy i ketony

- ▶ Budowa i nazewnictwo aldehydów
- ▶ Otrzymywanie aldehydów
- ▶ Reakcje utleniania i redukcji z udziałem aldehydów
- ▶ Budowa i nazewnictwo ketonów
- ▶ Otrzymywanie ketonów
- ▶ Właściwości ketonów. Sposoby odróżniania aldehydów od ketonów
- ▶ Fizyczne właściwości aldehydów i ketonów
- ▶ Zastosowania aldehydów i ketonów

1. Budowa i nazewnictwo aldehydów

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę aldehydów;
- dowiesz się, jak nazywać aldehydy na podstawie wzoru chemicznego;
- nauczysz się przedstawiać wzory sumaryczne i strukturalne aldehydów na podstawie ich nazwy,

Najprawdopodobniej najstarszą przyprawą kuchenną świata, znaną od 2700 lat, jest cynamon, powszechnie lubiany za swój przyjemny, korzenny i słodkawy zapach. Głównym składnikiem olejku cynamonowego jest aldehyd cynamonowy należący do rodziny aldehydów.



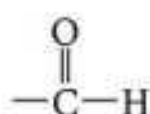
Rys. 1.1. Aldehydy występują w dojrzałych owocach. Są produkowane przez rośliny w wyniku przemiany materii.

1.1. Budowa aldehydów

Podobnie jak alkany, alkeny czy alkohole, aldehydy są grupą związków, które tworzą szereg homologiczny.

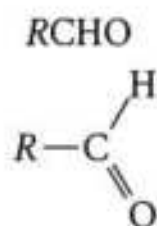
grupa
karbonylowa

- Każdy aldehyd zawiera w cząsteczce grupę atomów $\text{C}=\text{O}$, nazywaną **grupą karbonylową**. W aldehydach grupa karbonylowa jest połączona z atomem wodoru i jedną resztą węglowodorową (R) alifatyczną lub aromatyczną. Grupa $-\text{CHO}$ nosi nazwę **grupy aldehydowej** lub **formylowej** (rys. 1.2.).



Rys. 1.2. Grupa aldehydowa (formylowa) występuje w cząsteczkach wszystkich aldehydów.

Wzór ogólny aldehydów ma postać:

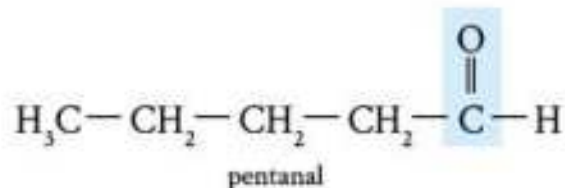


gdzie R może stanowić grupa alkilowa, arylowa bądź atom wodoru.

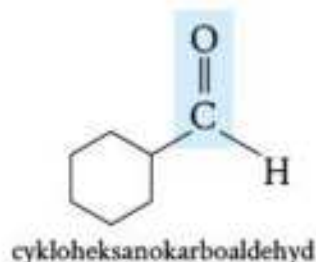
W aldehydach grupa funkcyjna może być połączona bezpośrednio tylko z jednym atomem węgla, ponieważ trzy z czterech wiązań węgla grupy aldehydowej łączą atom wodoru i tlenu (patrz rys. 1.2.).

Z tego powodu:

- w aldehydach grupa funkcyjna zawsze znajduje się na początku łańcucha:



- w cyklicznym aldehydzie węgiel grupy karbonylowej nie może być związany w pierścień, ale zawsze jest przyłączony do atomu węgla w pierścieniu:



Pamiętaj, że podczas pisania wzorów aldehydów **grupę aldehydową zawsze zapisujemy jako -CHO**, nigdy jako -COH, gdyż może być łatwo mylona z alkoholem.



Rys. 1.3. Nasze ciało produkuje aldehyd pelargonowy (nonanal), który w połączeniu z ciepłem ciała i wydychanym tlenkiem węgla(IV) przyciąga komary gatunku *Culex quinquefasciatus*. Receptory węchowe komarów wykrywają nawet śladowe ilości tego aldehydu.

1.2. Nazwy aldehydów

Aby stworzyć **nazwy systematyczne aldehydów o prostych (nierozgałęzionych) łańcuchach**, należy:

1

Określić liczbę atomów węgla z uwzględnieniem atomu węgla grupy karbonylowej.

2

Na podstawie liczby atomów węgla w łańcuchu ustalić nazwę macierzystego węglowodoru.

3

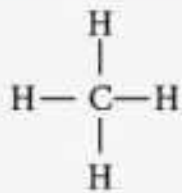
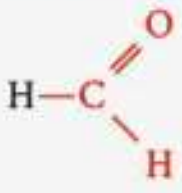
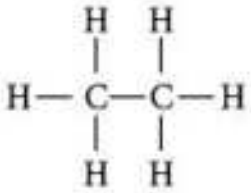
Do nazwy węglowodoru dodać przyrostek -al.



Atom węgla karbonylowego w aldehydach nie może mieć innego numeru niż 1, dlatego nie uwzględniamy tego numeru w nazwie systematycznej aldehydu.

Wzory i nazwy pierwszych czterech aldehydów w szeregu homologicznym przedstawiono w tabeli 1.1.

Tab. 1.1. Wzory i nazwy (w nawiasach zwyczajowe) najprostszyc aldehydów

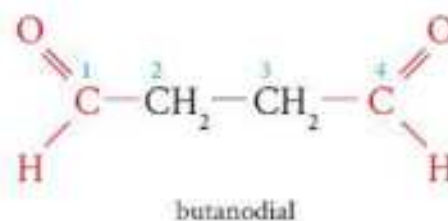
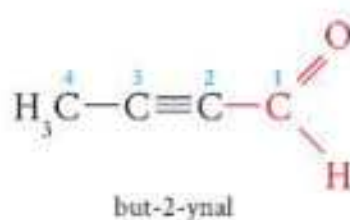
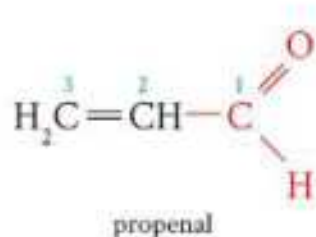
Wzór i nazwa alkanu	Wzór i nazwa odpowiadającego mu aldehydu
 metan CH_4	 metanal HCHO (aldehyd mrówkowy)
 etan C_2H_6	 etanal CH_3CHO (aldehyd octowy)

Wzór i nazwa alkanu	Wzór i nazwa odpowiadającego mu aldehydu
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{propan } \text{C}_3\text{H}_8 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad // \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $ propanal $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ (aldehyd propionowy)
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{propan } \text{C}_4\text{H}_{10} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad // \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $ butanal $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$ (aldehyd masłowy)

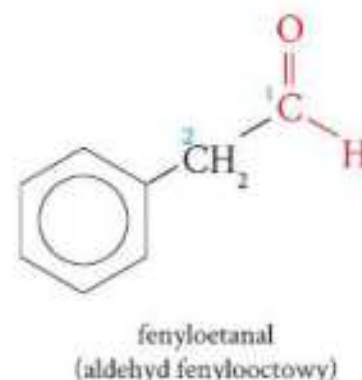
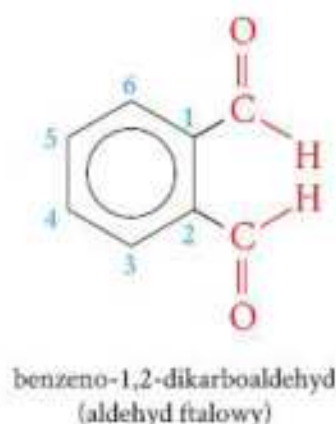
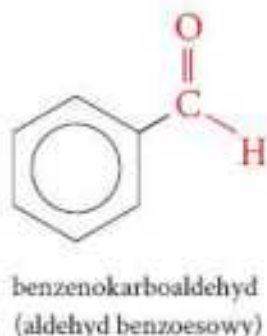
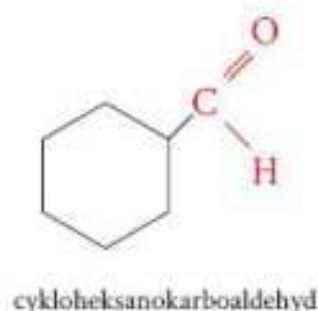
Podczas tworzenia **nazw systematycznych aldehydów o rozgałęzionych łańcuchach** postępujemy według schematu:



Przykłady wzorów i nazw aldehydów o rozgałęzionych łańcuchach:



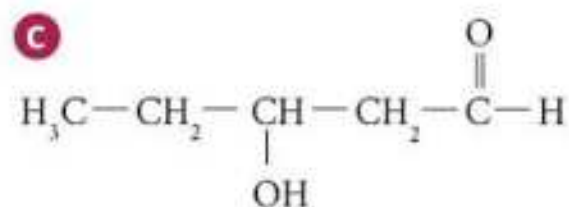
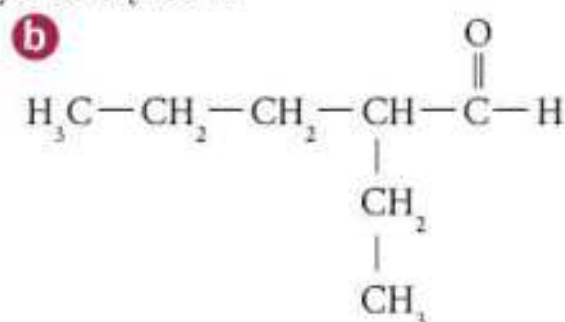
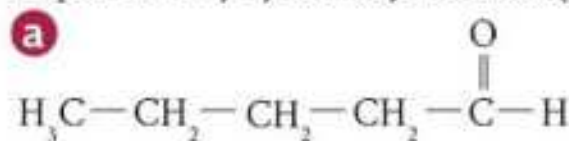
Aby stworzyć nazwy aldehydów pierścieniowych, należy pamiętać, że grupę aldehydową związaną z pierścieniem (alifatycznym lub aromatycznym) traktuje się jak podstawnik i określa przyrostkiem -karboaldehyd. Jeżeli pierścień zawiera dodatkowe podstawniki, to określa się ich położenie, numerując atomy węgla. Lokantem pierwszym oznacza się atom węgla przy grupie aldehydowej. Przykłady wzorów i nazw aldehydów pierścieniowych podano poniżej.



Dla wielu aldehydów powszechnie stosuje się **nazwy zwyczajowe**. Tworzy się je przez zastąpienie słowa *kw*as w nazwie zwyczajowej danego kwasu karboksylowego słowem *aldehyd* (nazwy kwasów karboksylowych omówiono w następnym dziale). Przykłady nazw zwyczajowych aldehydów podano w tekście powyżej w nawiasach okrągłych.

Przykład

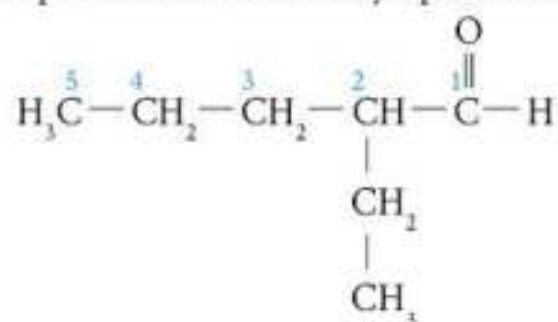
Napisz nazwy systematyczne następujących związków:



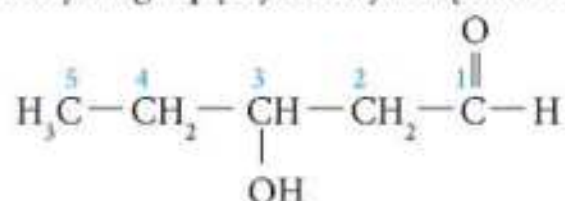
Rozwiązanie:

- a) Nazwa pochodzi od pentanu. Dodajemy przyrostek -al. Otrzymujemy nazwę *pentanal*. Lokalizacja grupy karbonylowej nie jest potrzebna, ponieważ ma ona zawsze numer 1. Kompletna nazwa jest prosta: pentanal.

- b) Najdłuższy łańcuch zawierający grupę karbonylową składa się z pięciu atomów węgla. Otrzymujemy nazwę *pentanal*. Etylowa grupa jest obecna przy węglu 2. Zatem kompletna nazwa to 2-etylopentanal.



- c) To jest hydroksyaldehyd z grupą hydroksylową obecną przy węglu 3.

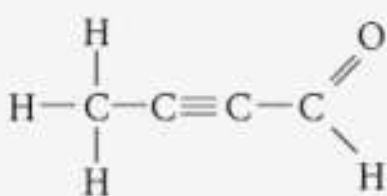


Kompletna nazwa związku to 3-hydroksypentanal. Aldehydowa grupa funkcyjna w systematycznej nomenklaturze ma priorytet nad grupą alkoholową. Grupę alkoholową jako podstawnik nazywa się grupą hydroksy.

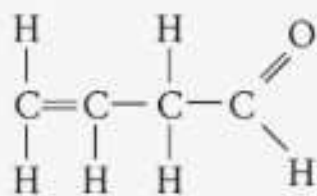
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Wskaż, który z poniższych wzorów przedstawia strukturę but-2-enalu.

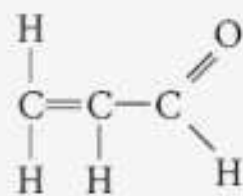
a



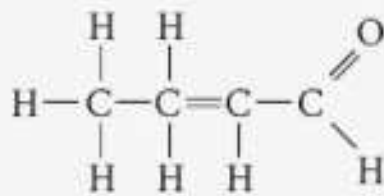
b



c



d



2. Połącz ze sobą odpowiadające sobie nazwy systematyczne i zwyczajowe aldehydów. Rozwiązanie zapisz w zeszycie.

Nazwa systematyczna

I. benzenokarboaldehyd

II. propanal

III. metanal

IV. etanal

V. butanal

Nazwa zwyczajowa

A. aldehyd octowy

B. aldehyd mrówkowy

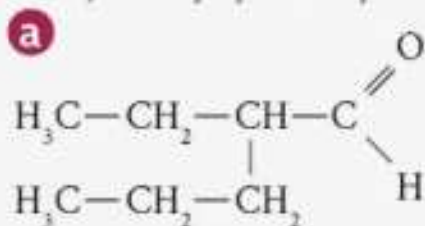
C. aldehyd propionowy

D. aldehyd benzoesowy

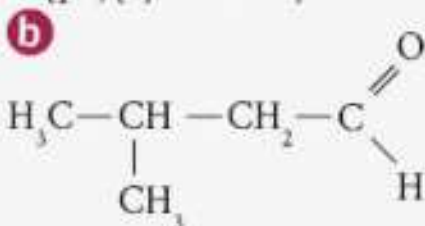
E. aldehyd masłowy

3. Podaj nazwy systematyczne następujących aldehydów:

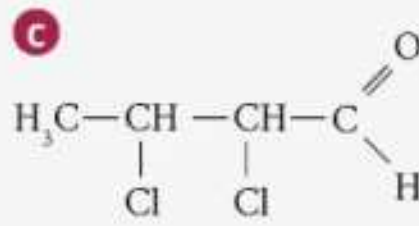
a



b



c



4. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne aldehydów o następujących nazwach:

a) cyklopentanokarboaldehyd, b) pent-4-ynal, c) heks-3-enodial.

5. Narysuj w zeszycie wzór półstrukturalny aldehydu o wzorze $C_7H_{12}O$ i podaj jego nazwę systematyczną.
6. Oceń, ile różnych aldehydów można otrzymać ze szkieletu węglowego 2-metylopropanu. Odpowiedź uzasadnij.

PODSUMOWANIE LEKCJI

Aldehydy

$$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$$

zawierają grupę karbonylową:

$$\begin{matrix} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{matrix}$$

Nazwa systematyczna
jedno słowo = nazwa macierzystego węglowodoru + -al,
np. etanal

Nazwa zwyczajowa (dwuczłonowa)
pierwsze słowo: aldehyd,
np. aldehyd octowy*

*drugie słowo: od kwasu karboksylowego z taką samą liczbą atomów węgla

2. Otrzymywanie aldehydów

NA TEJ LEKCJI:

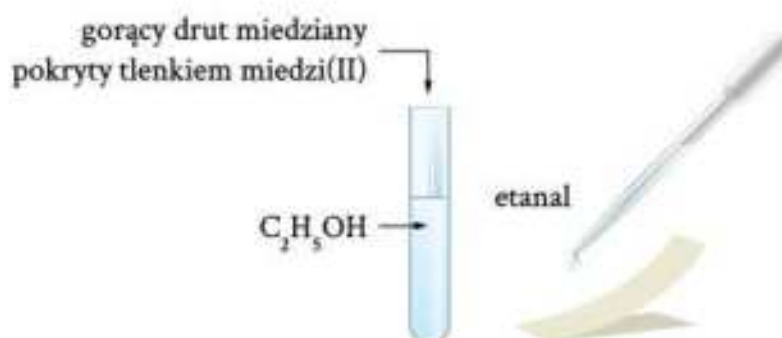
- dowiesz się, jak przebiega reakcja metanolu z tlenkiem miedzi(II);
- poznasz sposoby otrzymywania aldehydów.

Alkohole można łatwo otrzymywać i przekształcać w inne związki organiczne, dlatego są stosowane jako surowce chemiczne. Metanol otrzymywany z metanu jest materiałem wyjściowym do wytwarzania aldehydu mrówkowego (metanal).

Doświadczenie

Otrzymywanie etanal w wyniku utleniania etanolu i badanie jego właściwości

Schemat:



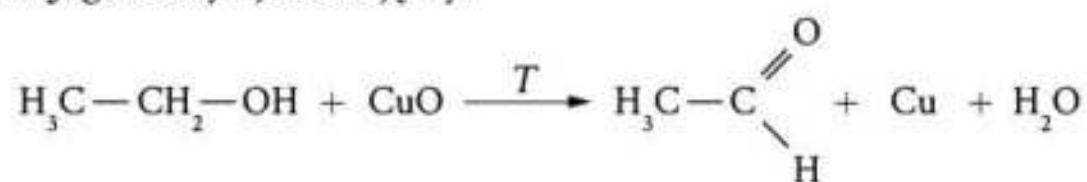
Opis: Zwinięty drut miedziany lub pasek blachy miedzianej rozgrzej w płomieniu palnika do czerwoności i jeszcze gorący zanurz w probówce zawierającej 5 cm³ etanolu. Kilkakrotnie powtórz ogrzewanie i zanurzanie drutu w probówce. Za każdym razem probówkę zamknij korkiem. Powąchaj ostrożnie zawartość probówki. Zwróć uwagę na barwę roztworu i zbadaj jego odczyn.

Obserwacje: Pomarańczowy drut miedziany po wyjęciu z palnika staje się czarny. Po zanurzeniu drutu w etanolu zawartość wrze, a ciemny drut zmienia kolor na pomarańczowy. Po reakcji daje się wyczuć mocny, niezbyt przyjemny zapach. Roztwór jest bezbarwny. Pod wpływem roztworu zwilżony wodą uniwersalny papierek wskaźnikowy nie zmienia barwy i pozostaje żółty.

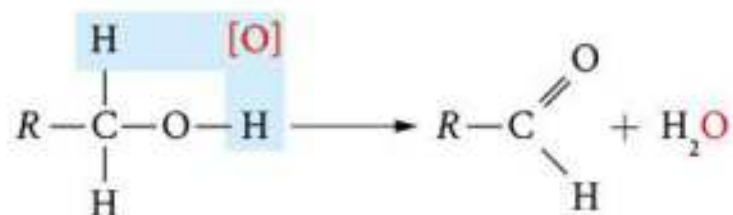


a) Ogrzewanie miedzi w płomieniu palnika, b) gorący drut miedziany tuż po wprowadzeniu do etanolu, c) barwa uniwersalnego papierka wskaźnikowego po zanurzeniu w roztworze etanolu.

Wnioski: Na powierzchni metalicznego drutu miedzianego powstał ciemny tlenek miedzi(II). W wyniku reakcji etanolu z tlenkiem miedzi(II) powstał etanal. Jego odczyn jest obojętny.



Tlenek miedzi(II) w reakcji pełni funkcję utleniacza. Tlen z CuO łączy się z dwoma atomami wodoru alkoholu pierwszorzędowego, w wyniku czego powstaje woda. Natomiast alkohol, tracąc atomy wodoru, przechodzi w aldehyd.

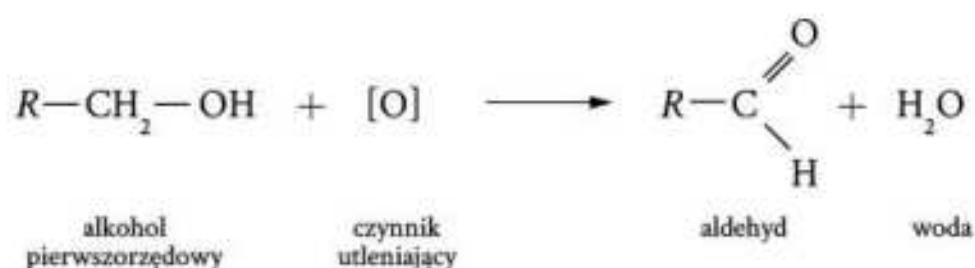


Mówimy, że alkohol utlenił się do aldehydu. Przez utlenianie rozumiemy nie tylko przyłączanie atomów tlenu, lecz także usuwanie atomów wodoru z cząsteczki związku organicznego.

W wyniku utleniania alkoholu do aldehydu cząsteczka alkoholu traci dwa atomy wodoru. Czynn timer utleniający jest reprezentowany przez [O].

ogólna reakcja utleniania alkoholi pierwszorzędowych

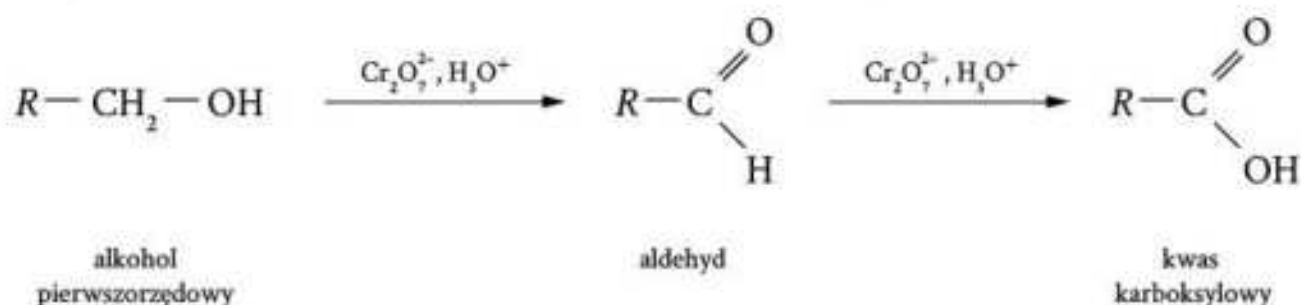
► **Ogólna reakcja utleniania alkoholi pierwszorzędowych:**



warunki utleniania alkoholi pierwszorzędowych

► **Warunki utleniania alkoholi pierwszorzędowych**

Aby otrzymać aldehydy w reakcji utleniania alkoholi pierwszorzędowych, powinniśmy starać się zastosować łagodne czynn timer utleniające (np. kationy metali Cu^{2+} , Ag^{+}). Gdy użyjemy silnych utleniaczy, takich jak dichromian(VI) potasu w zakwaszonym roztworze, powstające aldehydy zostaną utlenione dalej. Wówczas produktem utlenienia będzie kwas karboksylowy.



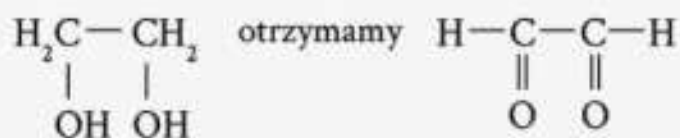
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Narysuj w zeszycie wzory strukturalne i napisz nazwy produktów utleniania:

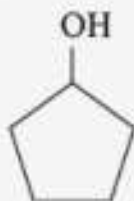
a) metanolu, b) propan-1-olu.

2. Oceń prawdziwość poniższych zadań. Zapisz odpowiedź w zeszycie.

a) W wyniku działania czynnikiem utleniającym na



b) Cyklopentanal jest produktem utleniania:

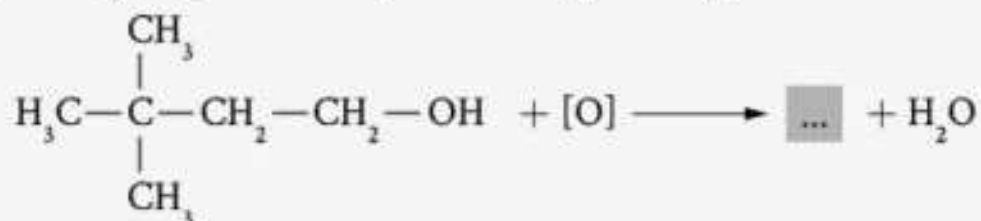


c) Kwas pentanowy jest końcowym produktem utleniania 3-metylobutanalu.

d) Aldehydy rozpuszczalne w wodzie tworzą roztwory obojętne o $\text{pH} = 7$.

3. Posługując się wzorami półstrukturalnymi, zapisz w zeszycie równanie reakcji utleniania butan-1-olu łagodnym środkiem utleniającym. Podaj nazwę otrzymanego produktu organicznego.

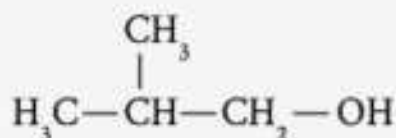
4. Przerysuj do zeszytu i uzupełnij wzorem półstrukturalnym poniższe równanie reakcji. Napisz nazwę systematyczną substratu i produktu organicznego.



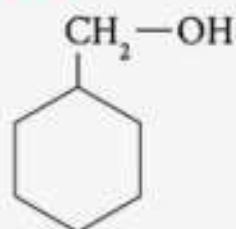
5. Posługując się wzorami półstrukturalnymi, zapisz w zeszycie równanie reakcji, którą należy przeprowadzić, aby z odpowiedniego alkoholu otrzymać aldehyd o masie cząsteczkowej 44 u.

6. Podaj nazwę i narysuj wzór półstrukturalny aldehydu, który jest produktem utleniania następującego alkoholu:

a



b

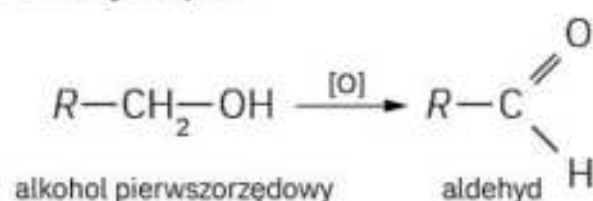


PODSUMOWANIE LEKCJI

Aldehydy powstają w wyniku utleniania alkoholi pierwszorzędowych.

Czynnik utleniający musi być łagodny, np. CuO.

Utlenianie polega na zmniejszeniu liczby wiązań C—H w cząsteczce związku organicznego.



3. Reakcje utleniania i redukcji z udziałem aldehydów

NA TEJ LEKCJI:

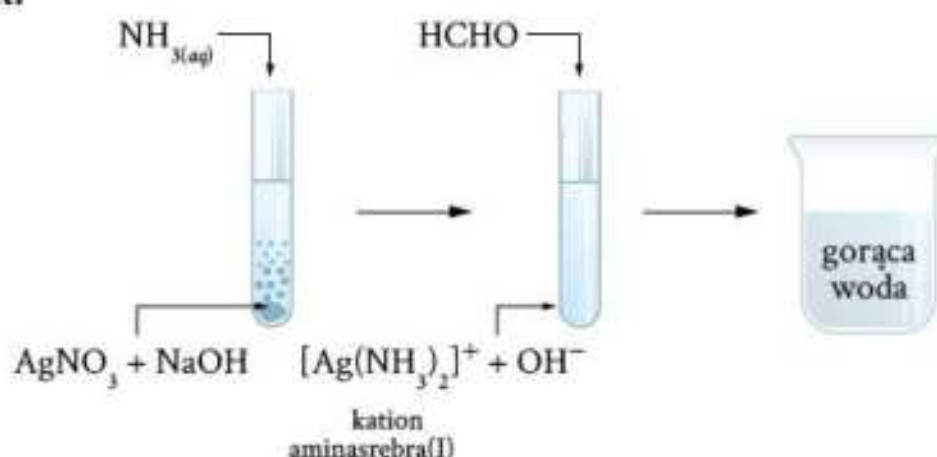
- dowiesz się, jak przebiega reakcja metanal (aldehydu mrówkowego) z amoniakalnym roztworem tlenku srebra(I) (próba Tollensa);
- poznasz przebieg reakcji metanal (aldehydu mrówkowego) z wodorotlenkiem miedzi(II) w środowisku zasadowym (próba Trommera);
- opisziesz reakcje identyfikacyjne aldehydów – próby Tollensa i Trommera.

3.1. Przebieg próby Tollensa i Trommera na przykładzie metanal

Doświadczenie 1.

Reakcja metanal z amoniakalnym roztworem tlenku srebra(I) (próba Tollensa)

Schemat:



Opis:

Do probówki, która musi być bardzo czysta (umyta stężonym roztworem wodorotlenku sodu), dodaj 5 cm³ 1-procentowego roztworu azotanu(V) srebra(I) i jedną kroplę 10-procentowego roztworu wodorotlenku sodu. Następnie, stale mieszając, dodawaj 15-procentowy roztwór amoniaku, kropla po kropli, tylko tyle, aby rozwinął się brązowy osad tlenku srebra(I). Do tak przygotowanego odczynnika Tollensa wlej 1 cm³ formaliny (wodny roztwór metanal o stężeniu ok. 35–40%). Delikatnie ogrzewaj mieszaninę, umieszczając probówkę w gorącej łaźni wodnej.

Obserwacje:

W ciągu kilku minut wewnętrzne ściany probówki zostały powleczone lustrzaną warstwą srebra.



Pozytywna próba Tollensa dla aldehydów polega na tworzeniu lustra srebrnego.

Wnioski:

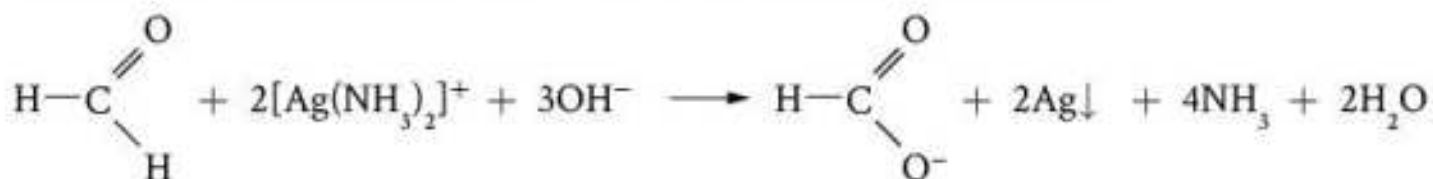
Jony srebra(I) reagują z jonami wodorotlenkowymi, dając osad tlenku srebra(I):



Po dodaniu wody amoniakalnej powstaje rozpuszczalny związek kompleksowy – wodorotlenek diaminasrebra(I) występujący w wodzie w formie zdysocjowanej:



Kompleks srebra pod wpływem metanal redukuje się do metalicznego srebra. Równocześnie aldehyd ulega utlenieniu do kwasu mrówkowego, który ze względu na zasadowe środowisko reakcji występuje w formie anionu soli:



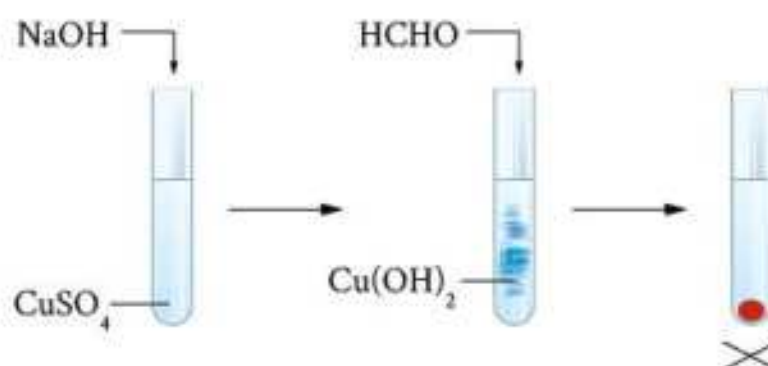
Fakt, że metanal można utlenić, świadczy o tym, że jest on reduktorem.



Doświadczenie 2.

Reakcja metanal z wodorotlenkiem miedzi(II) w środowisku zasadowym (próba Trommera)

Schemat:



Opis:

Do probówki wlej 10 cm³ 2-procentowego roztworu siarczanu (VI) miedzi(II) i dodaj 2 cm³ 10-procentowego roztworu wodorotlenku sodu. Zamieszaj i dodaj 2 cm³ formaliny. Całość bardzo ostrożnie ogrzewaj w płomieniu palnika.



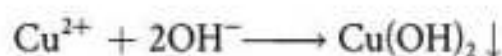
Pozytywna próba Trommera dla aldehydów polega na tworzeniu ceglastoczerwonego osadu – tlenku miedzi(I).

Obserwacje:

Początkowo tworzy się granatowy, galaretowaty osad. Podczas ogrzewania zmienia się w ciężki, ceglastoczerwony osad.

Wnioski:

Jony miedzi(II) reagują z jonami wodorotlenkowymi, dając osad wodorotlenku miedzi(II):



W środowisku zasadowym metanal redukuje jony miedzi(II) do miedzi(I), ulegając utlenieniu do soli kwasu mrówkowego:



3.2. Próba Tollensa

Utleniaczem i podstawowym reagentem w bezbarwnym odczynniku Tollensa jest jon diaminasrebra(I). Aldehyd redukuje $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ do metalicznego srebra, ulegając utlenieniu do kwasu karboksylowego zgodnie z równaniem:



Zapis uproszczony:



Reakcja ta nosi nazwę próby Tollensa. Jest ona do dzisiaj wykorzystywana do srebrzenia wyrobów szklanych, również lusterek.

Rys. 3.1. Bernhard Tollens (1841–1918) był profesorem chemii na Uniwersytecie w Getyndze w Niemczech.



3.3. Próba Trommera

Utleniaczem w odczynniku Trommera są jony miedzi(II) w środowisku zasadowym. Aldehyd redukuje miedź(II) do miedzi(I), ulegając utlenieniu do kwasu karboksylowego zgodnie z równaniem:



Reakcja ta nosi nazwę próby Trommera. Wszystkie aldehydy łatwo ulegają utlenieniu do kwasów karboksylowych pod wpływem typowych czynników utleniających, takich jak: kwas azotowy(V), manganian(VII) potasu i dichromian(VI) potasu, oraz pod wpływem łagodnych środków utleniających, takich jak odczynnik Tollensa czy odczynnik Trommera. Łatwość utleniania aldehydów świadczy o ich silnych właściwościach redukujących.



Rys. 3.2. Etanal (aldehyd octowy) jest istotnym składnikiem dymu tytoniowego. Wykazano, że ma on działanie synergiczne z nikotyną – ich wspólne działanie powoduje silniejszy efekt uzależnienia niż suma ich oddzielnych działań. Wywołuje to zwiększenie stopnia uzależnienia od tytoniu, szczególnie u młodzieży.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

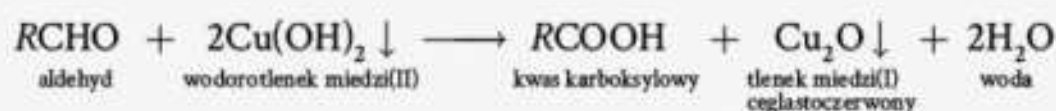
- Odczynnik Tollensa ogrzewano z aldehydem w łaźni wodnej. Wskaż spodziewaną obserwację.
 - Utworzyło się lustro srebrne.
 - Pojawił się ceglastoczerwony osad.
 - Fioletowy roztwór się odbarwił.
 - Wytrącił się żółty osad.
- Wskaż związek organiczny, którego cząsteczka zawiera wodór, tlen i jeden atom węgla, dający pozytywną próbę z odczynnikiem Tollensa.
 - CH_3CHO
 - CH_3OH
 - HCHO
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
- Oceń prawdziwość poniższych zdań na temat reakcji etanal z odczynnikiem Trommera. Zapisz odpowiedź w zeszycie.
 - Grupa aldehydowa redukuje jony miedzi(II).
 - Etanal jest czynnikiem utleniającym.
 - Produktem utleniania etanal jest kwas octowy.
 - Żaden produkt tej reakcji nie tworzy trudno rozpuszczalnego związku.
- Ustal wzór półstrukturalny produktu organicznego powstającego podczas działania odczynnika Tollensa na następujące związki:
 - pentanal, b) cyklopentanokarboaldehyd.
- Odpowiedz na pytania i wykonaj polecenia dotyczące reakcji etanal z odczynnikiem Trommera.
 - Napisz w zeszycie wzór sumaryczny substancji, która utlenia etanal do kwasu octowego podczas próby Trommera.
 - W jakich warunkach zachodzi ta reakcja?
 - Jak zmienia się stopień utlenienia miedzi w tej reakcji?
 - Zidentyfikuj utleniacz i reduktor dla tej reakcji.
- Do świeżo przygotowanego odczynnika Tollensa dodano butanal. Zapisz w zeszycie równanie zachodzącej reakcji. Posłuż się wzorami półstrukturalnymi.
- Uczniowie badali właściwości etanal. W tym celu do świeżo wytrąconego wodorotlenku miedzi(II) dodali etanal i ostrożnie ogrzewali. Napisz w zeszycie obserwacje oraz równanie reakcji utleniania etanal. Podaj wniosek z przeprowadzonego doświadczenia.

PODSUMOWANIE LEKCJI

1. Aldehydy są reduktorami. Można je łatwo utlenić do kwasów karboksylowych.
2. Próba Tollensa – aldehydy redukują jony srebra(I) w roztworze amoniakalnym do metalicznego srebra:



3. Próba Trommera – aldehydy redukują jony miedzi(II) w zasadowym roztworze do jonów miedzi(I):



4. Budowa i nazewnictwo ketonów

NA TEJ LEKCJI:

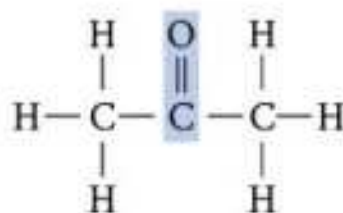
- poznasz budowę ketonów;
- dowiesz się, jak nazywać ketony na podstawie wzoru chemicznego;
- nauczysz się przedstawiać wzory sumaryczne i strukturalne ketonów na podstawie ich nazwy;
- odkryjesz, jakiego typu izomeria występuje w aldehydach i ketonach.

Zmywacz do paznokci, który jest powszechnie dostępny w sklepach, ma ostry zapach, kojarzący się także z owocami. Ta intensywna, charakterystyczna woń pochodzi w dużej mierze od acetonu – związku, który wchodzi w skład wielu organicznych rozpuszczalników. Aceton należy do rodziny ketonów.

4.1. Budowa ketonów

Podobnie jak aldehydy, ketony są związkami organicznymi zawierającymi grupę karbonylową $\text{C}=\text{O}$. W ketonach z karbonylowym atomem węgla są połączone dwa inne atomy węgla. Grupy związane z karbonylowym atomem węgla mogą być alifatyczne lub aromatyczne. Grupą funkcyjną w ketonach jest **grupa karbonylowa** (rys. 4.1.).

grupa karbonylowa
w ketonach



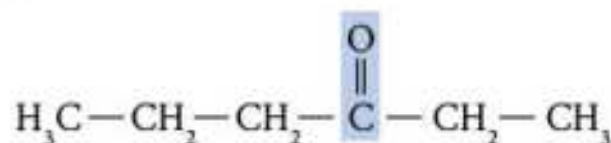
Rys. 4.1. W ketonach z atomem węgla grupy karbonylowej nie jest związany żaden atom wodoru.

► **Ogólny wzór ketonów** to R_1COR_2 . Należy pamiętać, że widoczny w tak zapisanym wzorze atom tlenu jest związany podwójnym wiązaniem ze znajdującym się obok (po lewej stronie) atomem węgla i razem tworzą grupę karbonylową (rys. 4.2.).



Rys. 4.2. Keton (R_1 i R_2 to alkil lub aryl, mogą być takie same lub różne).

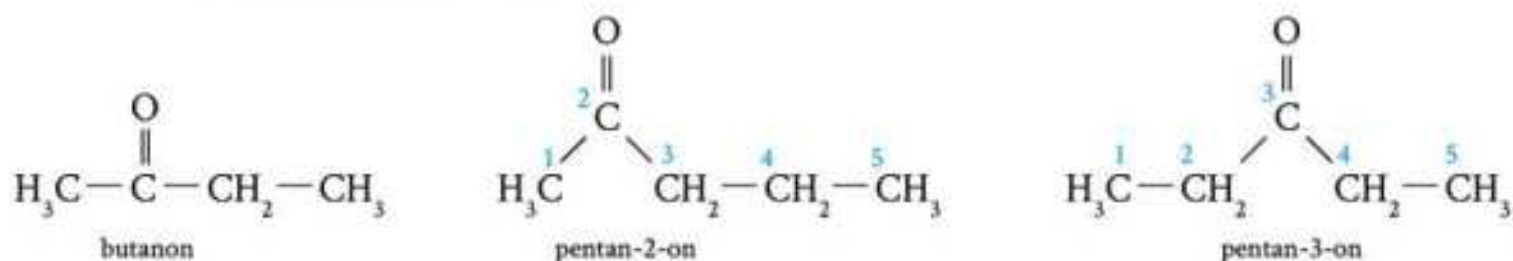
W przeciwieństwie do aldehydów, w ketonach grupa karbonylowa znajduje się w środku łańcucha (rys. 4.3.).



Rys. 4.3. W ketonach grupa karbonylowa zawsze zajmuje pozycję w środku łańcucha.

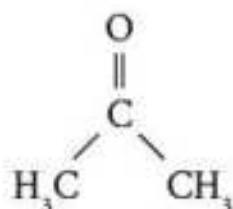
4.2. Nazwy ketonów

► Nazwę ketonu tworzy się przez dodanie przyrostka -on do nazwy macierzystego węglowodoru o tej samej liczbie atomów węgla lub -dion w przypadku ketonów zawierających dwie grupy karbonylowe itd. Aby nazwać cząsteczkę ketonu, która ma rozbudowany łańcuch węglowy, najpierw wybiera się najdłuższy łańcuch z grupą karbonylową i uznaje się go za strukturę podstawową. Następnie numeruje się łańcuch macierzysty, rozpoczynając od końca znajdującego się najbliżej karbonylowego atomu węgla. Podstawniki wymienia się w kolejności alfabetycznej. Położenie grupy karbonylowej zaznacza się w nazwie przez podanie numeru atomu węgla karbonylowego. Wzory i nazwy przykładowych ketonów pokazano na rysunku 4.4.



Rys. 4.4. Przykłady ketonów.

Propanon jest najprostszym ketonem (rys. 4.5.).



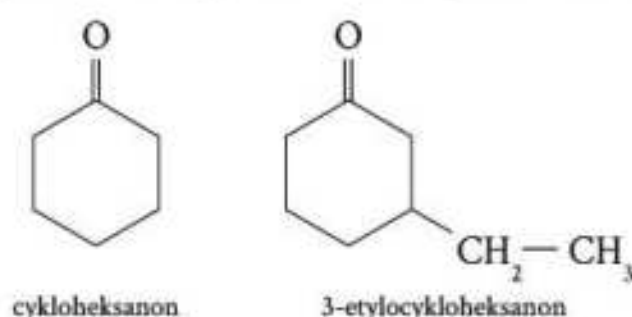
Rys. 4.5. Propanon.

Nazywając propanon, nie ma potrzeby podawania położenia grupy karbonylowej w łańcuchu, ponieważ jest tylko jedna możliwość lokalizacji wiązania podwójnego.

Ketony zawierające jeden lub dwa atomy węgla w cząsteczce nie mogą istnieć. Minimalna liczba atomów węgla potrzebna do utworzenia ketonu wynosi trzy: jeden atom węgla dla grupy karbonylowej i po jednym atomie węgla dla każdej z dwóch grup węglowodorowych połączonych z karbonylowym atomem węgla.

Nazwy cyklicznych ketonów tworzy się przez przypisanie lokantu pierwszemu atomowi węgla grupy karbonylowej. Pierścień jest następnie numerowany tak, aby otrzymać jak najmniejsze lokanty podstawników. Wzory i nazwy przykładowych cyklicznych ketonów pokazano na rysunku 4.6.

nazwy cyklicznych ketonów

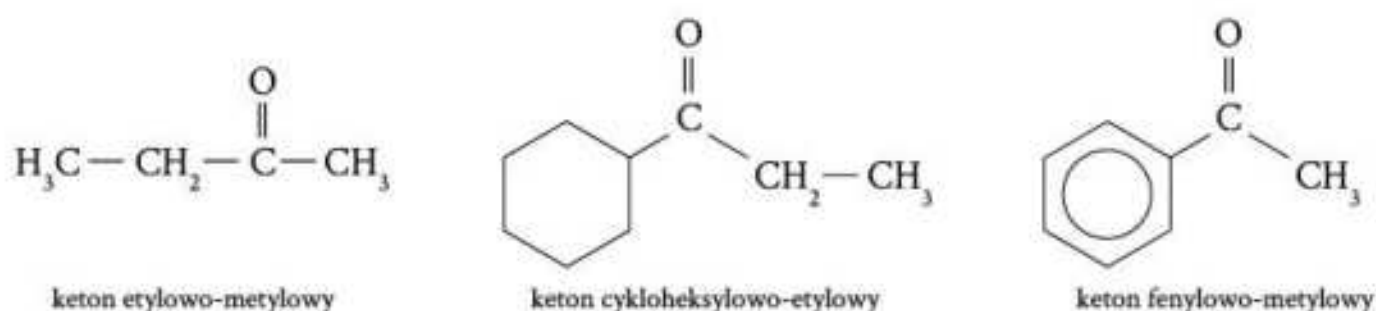


Rys. 4.6. Przykłady cyklicznych ketonów.

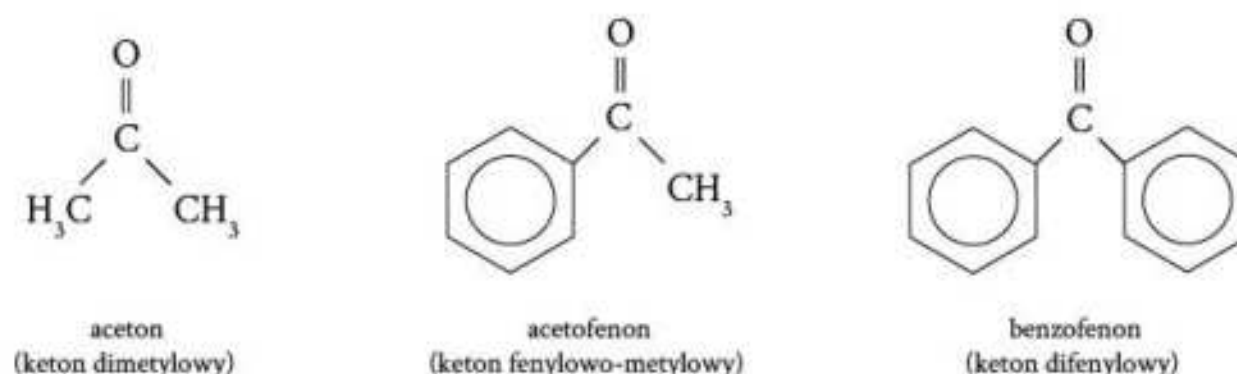
Inny system nazewnictwa ketonów

inny system nazewnictwa ketonów

Nazwy ketonów można też tworzyć w ten sposób, że do słowa *keton* dodaje się w kolejności alfabetycznej nazwy grup węglowodorowych związanych z grupą karbonylową, na przykład:



Trzy ketony mają dodatkowe nazwy zwyczajowe oprócz nazwy otrzymanej zgodnie z powyższą zasadą:

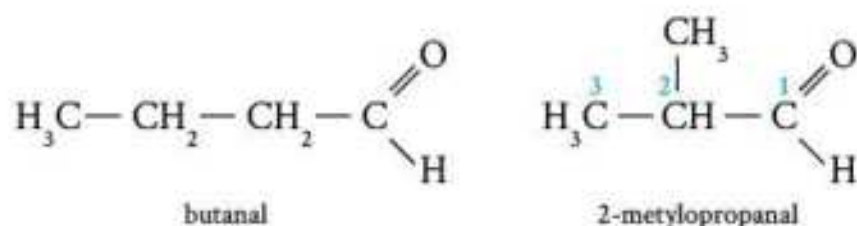


4.3. Izomeria aldehydów i ketonów

izomery
strukturalne
w ketonach

izomery
szkieletowe
w ketonach

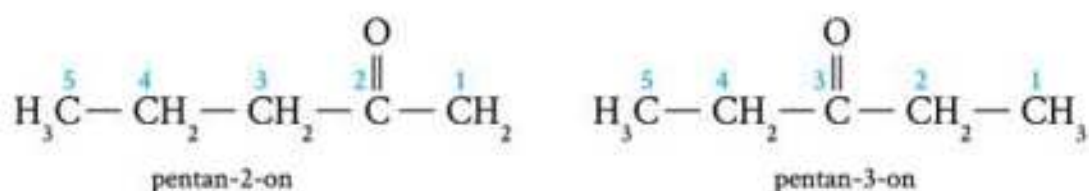
Aldehydy i ketony, podobnie jak wcześniej omawiane grupy związków organicznych (alkany, alkeny, alkiny, alkohole), mają **izomery strukturalne**. Różnią się one rozmieszczeniem atomów w różnych częściach związku. Aldehydy z czterema lub więcej atomami węgla i ketony z pięcioma lub więcej atomami węgla tworzą **izomery szkieletowe**, które różnią się uszeregowaniem atomów węgla w łańcuchach grup węglowodorowych. Ich przykładem jest butanal i 2-metylopropanal (rys. 4.7.).



Rys. 4.7. Przykład izomerii szkieletowej aldehydów.

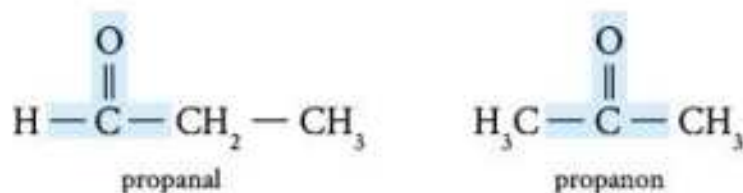
izomery
podstawnikowe
ketonów

Ketony o większej niż 5 liczbie atomów węgla cząsteczkach z taką samą liczbą atomów węgla i tym samym stopniem nasycenia mają **izomery podstawnikowe** różniące się położeniem grupy karbonylowej w łańcuchu. Przykładem izomerii podstawnikowej jest pentan-2-on i pentan-3-on (rys. 4.8.).



Rys. 4.8. Przykład izomerii podstawnikowej ketonów.

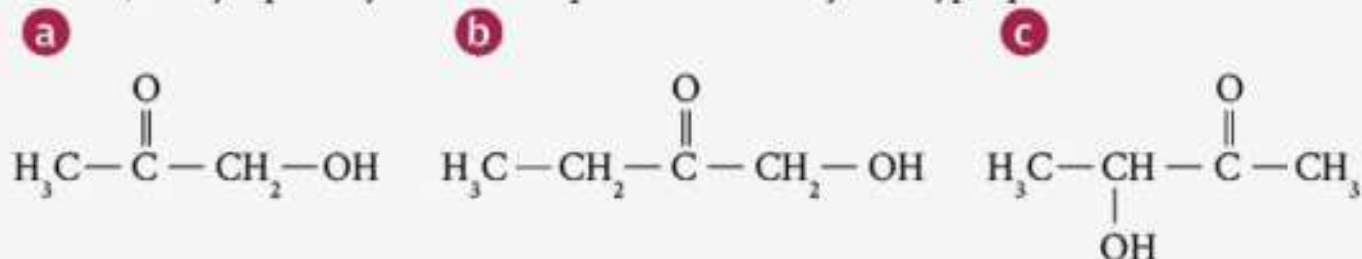
Aldehydy i ketony, które mają taką samą liczbę atomów węgla i taką samą liczbę wiązań π , są swoimi izomerami. Różnią się położeniem grupy karbonylowej. Na przykład aldehyd o 3 atomach węgla – propanal – i keton o 3 atomach węgla – propanon – mają jednakowy wzór sumaryczny $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (rys. 4.9.).



Rys. 4.9. Aldehyd i keton o wzorze $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

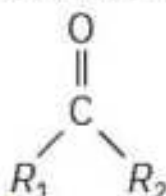
1. Wyjaśnij, dlaczego nie istnieje taki związek jak etanon.
2. Wskaż, który z podanych wzorów przedstawia 1-hydroksypropan-2-on.



3. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne podanych ketonów.
 - a) propanon
 - b) 2,4-dimetylopentan-3-on
 - c) 2,5-dimetylocykloheksanon
 - d) 2,7,7-trimetylooktan-4-on
4. Podaj nazwę systematyczną acetonu.
5. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne wszystkich izomerycznych aldehydów i ketonów o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.
6. Narysuj w zeszycie wzory strukturalne wszystkich izomerycznych aldehydów i ketonów o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.
7. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne podanych związków.
 - a) pent-4-en-2-on
 - b) 4-fenyl-4-hydroksybutan-2-on
8. Jaki warunek musi być spełniony, aby aldehydy i ketony były swoimi izomerami?
9. Ustal, które z podanych związków organicznych są izomerami względem siebie. Narysuj w zeszycie ich wzory strukturalne.
 - a) butanal
 - b) propanal
 - c) propanon
 - d) butanol

PODSUMOWANIE LEKCJI

Ketony mają wzór ogólny:



Nazewnictwo

Do słowa *keton* dodajemy w kolejności alfabetycznej

nazwy grup węglowodorowych związanych z grupą >C=O

Nazwa systematyczna

Do nazwy macierzystego węglowodoru dodajemy przyrostek -on.

Położenie grupy >C=O wskazuje się za pomocą możliwie najniższego numeru.

Aldehydy i ketony nasycone o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce mają jednakowy wzór sumaryczny $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Aldehydy i ketony mają izomery strukturalne: szkieletowe i podstawnikowe.

5. Otrzymywanie ketonów

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, jak przebiega reakcja propan-2-olu z roztworem dichromianu(VI) potasu w środowisku kwasowym;
- poznasz sposoby otrzymywania ketonów.

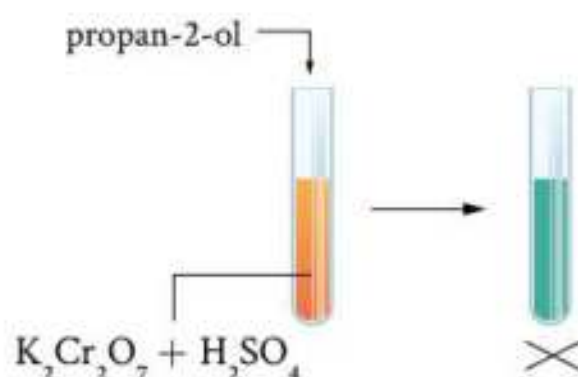
5.1. Utlenianie alkoholi I- i II-rzędowych

Rzędowość alkoholi (określona przez rzędowość atomu węgla, z którym jest związana grupa —OH) ma istotny wpływ na ich właściwości chemiczne. W wyniku utleniania alkoholi pierwszorzędowych powstają aldehydy, a w reakcji utleniania alkoholi drugorzędowych powstają ketony.



Utlenianie propan-2-olu

Schemat:



Opis:

Do probówki wlej kilka cm^3 roztworu dichromianu(VI) potasu i kilka kropli rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Następnie dodaj do mieszaniny kilka cm^3 propan-2-olu. Zawartość probówki delikatnie ogrzej w płomieniu palnika gazowego i ostrożnie powąchaj.

Obserwacje:

Pomarańczowy roztwór zmienił zabarwienie na niebieskozielone. Po zakończeniu doświadczenia daje się wyczuć zapach, który różni się od zapachu użytego do reakcji alkoholu.

Wnioski:

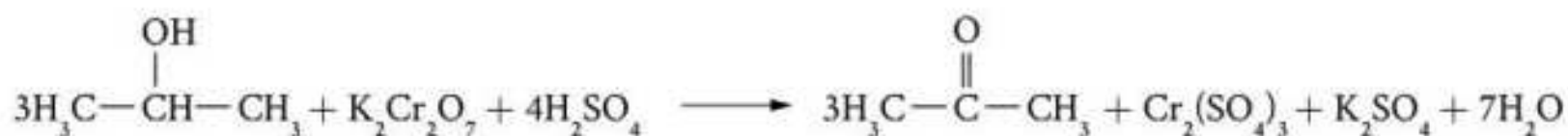
W wyniku reakcji propan-2-olu z kwaśnym roztworem dichromianu(VI) potasu otrzymujemy propanon. Podczas reakcji pomarańczowe jony dichromianu(VI) obecne w roztworze redukują się do niebieskozielonych jonów chromu(III).



Rys. 5.1. Produktem reakcji propan-2-olu z dichromianem(VI) potasu jest propanon i sól chromu(III).

Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:

zapis w formie cząsteczkowej



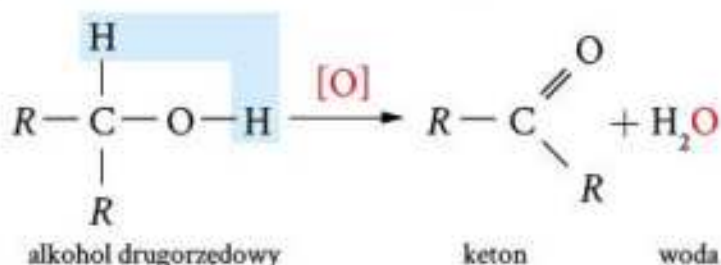
zapis w formie jonowej



Uproszczona wersja równania, w której utleniacz jest zapisany jako [O]:



Alkohole drugorzędowe pod wpływem dichromianu(VI) potasu w środowisku kwasu siarkowego(VI) ulegają utlenieniu do ketonów (rys. 5.2.), które nie są podatne na dalsze utlenianie pod wpływem tego odczynnika i można je wyodrębnić z dobrą wydajnością po zakończeniu reakcji.



Rys. 5.2. Utlenianie alkoholu drugorzędowego.

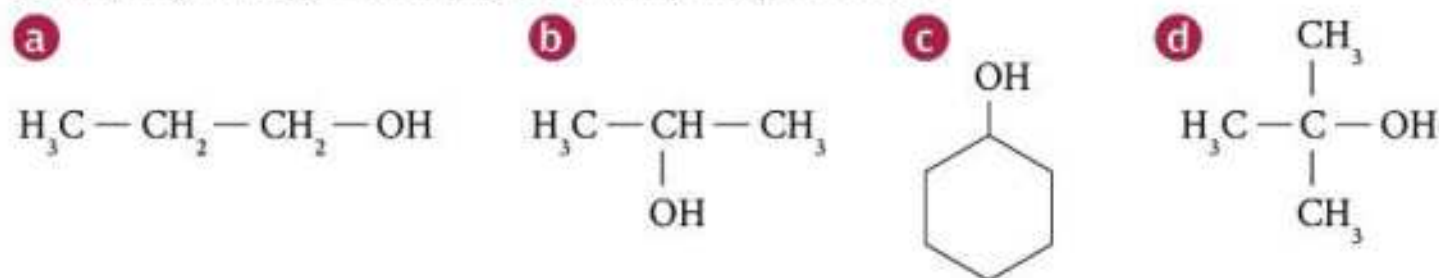
5.2. Utlenianie alkoholi trzeciorzędowych

utlenianie alkoholi
trzeciorzędowych

- ▶ Alkohole trzeciorzędowe nie ulegają łatwemu utlenieniu. Standardowy utleniacz dichromian(VI) potasu w zakwaszonym wodnym roztworze pozostaje pomarańczowy podczas ogrzewania go z alkoholem trzeciorzędowym. Taki alkohol nie ma atomu wodoru, który mógłby zostać odszczepiony od atomu tlenu podczas ataku na grupę -OH. Dlatego utleniacz [O] nie może usunąć dwóch atomów wodoru ani utworzyć cząsteczki wody i grupy karbonylowej. Jednak silne utleniacze, na przykład zakwaszony manganian(VII) potasu, mogą rozerwać wiązania C-C i utlenić alkohol. Produktem jest mieszanina związków, z których każdy ma krótszy od wyjściowego łańcuch węglowy.

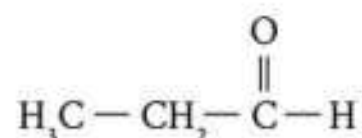
Przykład 1.

Narysuj wzory półstrukturalne związków, które powstały w wyniku utleniania poniższych alkoholi. Zakładamy, że warunki reakcji były na tyle łagodne, że powstające aldehydy nie zostały dalej utlenione.

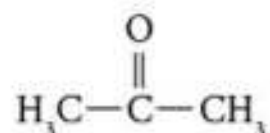


Rozwiązanie:

a) Jest alkoholem pierwszorzędowym, w wyniku utlenienia powstaje propanal.



b) Jest alkoholem drugorzędowym, który utlenia się i tworzy keton – propanon.



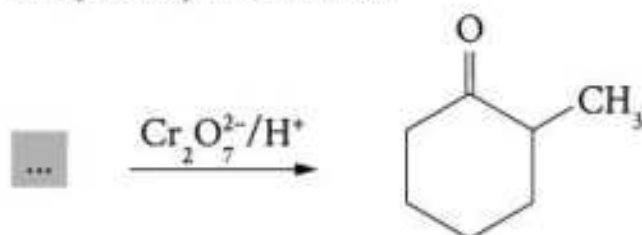
c) Ten cykliczny alkohol jest alkoholem drugorzędowym, stąd produktem utlenienia jest keton – cykloheksanon.



d) To alkohol trzeciorzędowy. Takie alkohole pod wpływem łagodnych środków utleniających nie ulegają utlenieniu.

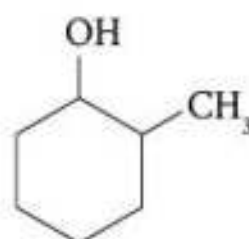
Przykład 2.

Napisz wzór półstrukturalny i nazwę związku chemicznego, który jest substratem przedstawionej reakcji utleniania.



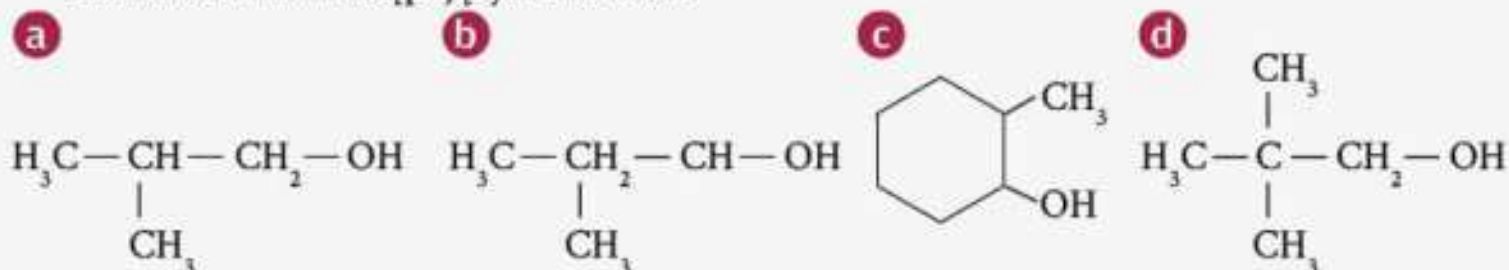
Rozwiązanie:

Produktem jest keton 2-metylocykloheksanon, zatem substratem będzie alkohol drugorzędowy, 2-metylocykloheksanol.



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne związków organicznych, które powstały w wyniku utleniania następujących alkoholi:



2. Podaj nazwę i narysuj w zeszycie wzór półstrukturalny alkoholu, który mógłby zostać utleniony do:

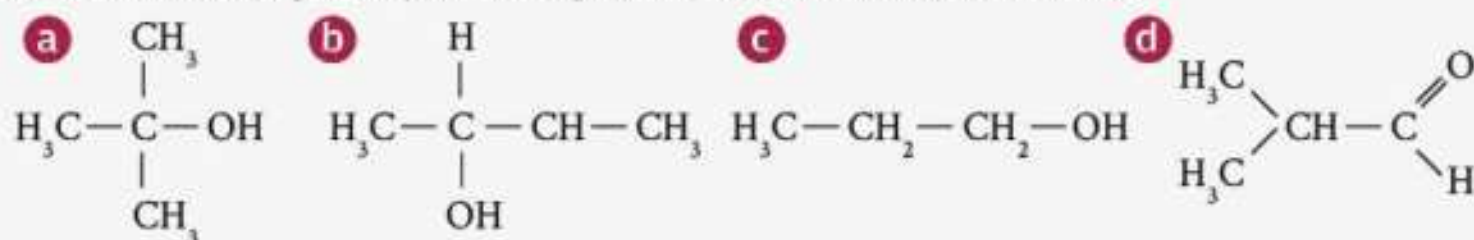
- a) pentan-2-onu,
b) 1-fenylobut-1-onu.

3. Napisz w zeszycie równanie reakcji utleniania cykloheksanolu przez zastosowanie dichromianu(VI) potasu w kwaśnym roztworze (użyj [O] dla reprezentowania utleniacza). Podaj nazwę produktu związku organicznego.

4. Propan-2-ol był ogrzewany z kwaśnym roztworem dichromianu(VI) potasu. Wskaż otrzymany produkt reakcji:

- a) propylen, b) propan-1-ol, c) propanon, d) propanal.

5. Wskaż, z którego związku może powstać keton w reakcji utleniania.

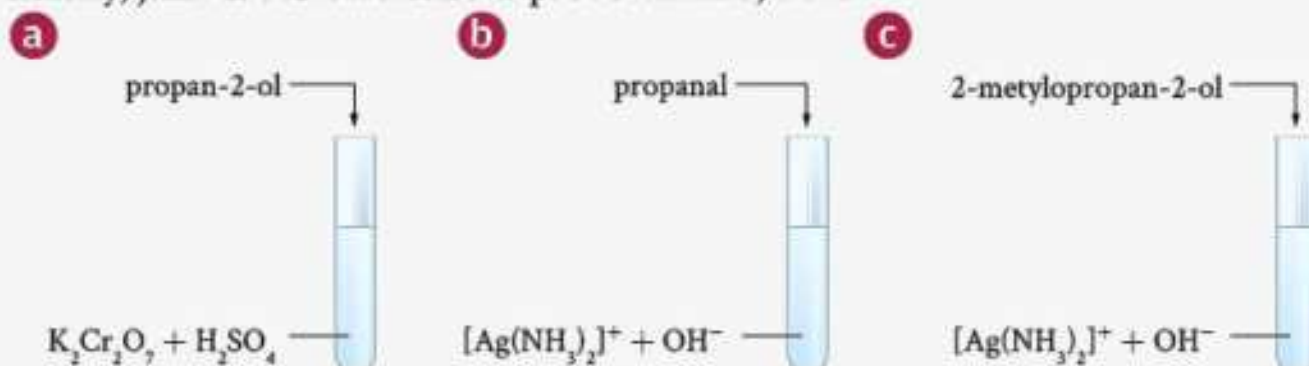


6. Zapisz w zeszycie jonowe równanie reakcji, którą należy przeprowadzić, aby otrzymać butanon. Masz do dyspozycji butan-2-ol, dichromian(VI) potasu i kwas siarkowy(VI).

7. Przepisz równanie do zeszytu. Wykorzystaj metodę bilansu elektronowo-jonowego i dobierz współczynniki stechiometryczne w schemacie reakcji:

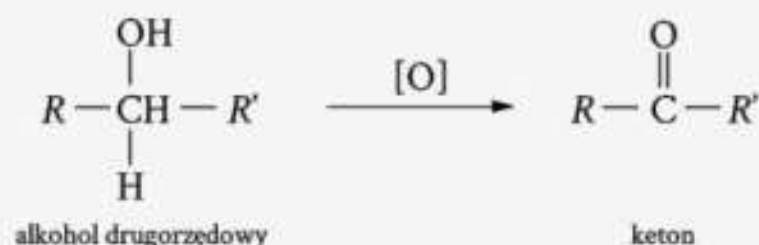


8. Przeprowadzono doświadczenia, których przebieg pokazano na rysunku. Zapisz w zeszycie zmiany, jakie zaobserwowano w probówkach a, b i c.



PODSUMOWANIE LEKCJI

- Ketony powstają w wyniku utleniania alkoholi drugorzędowych.
- Czynnikiem utleniającym może być dichromian(VI) potasu.

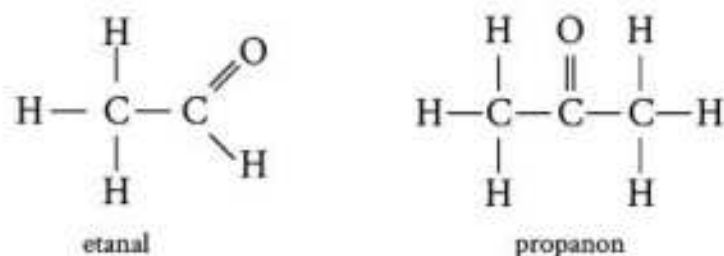


6. Właściwości ketonów. Sposoby odróżniania aldehydów od ketonów

NA TEJ LEKCJI:

- porównasz budowę i właściwości aldehydów i ketonów;
- dowiesz się, jak doświadczalnie odróżnić aldehyd od ketonu;
- wyjaśnisz, dlaczego aldehydy łatwo ulegają utlenieniu w przeciwieństwie do ketonów.

Przyjrzyj się wzorom strukturalnym aldehydu i ketonu oraz odpowiedz, z jakimi atomami grupa C=O jest połączona w cząsteczce aldehydu, a z jakimi – w cząsteczce ketonu.

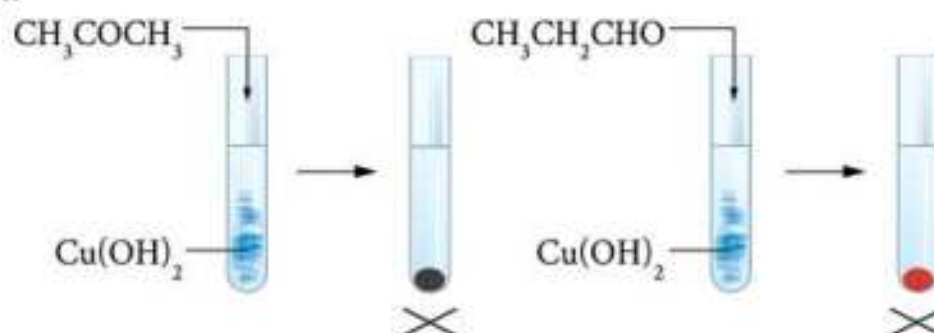


Aby ustalić, w jaki sposób różnice w budowie aldehydów i ketonów wpływają na ich właściwości chemiczne, warto wykonać doświadczenie.

Doświadczenie

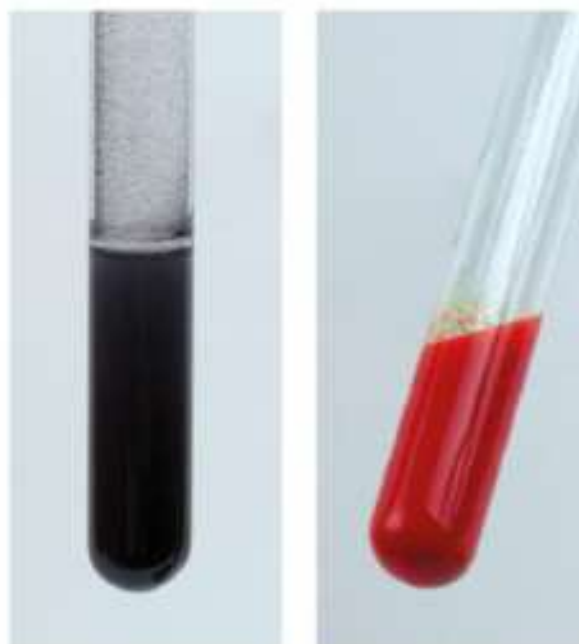
Odróżnianie aldehydów od ketonów na podstawie wyników próby Trommera

Schemat:



Opis:

Cztery probówki oznakuj przed przystąpieniem do eksperymentu. Przygotuj odczynnik Trommera według opisu podanego w doświadczeniu 2 na s. 160. Do każdej probówki wlej kilka cm^3 odczynnika Trommera i dodaj po pięć kropli badanego związku: do probówki I – propanonu, do II – propanalu, do III i IV – nieznanego związku (aldehydu lub ketonu). Po kilkuminutowym ogrzewaniu obserwuj wszelkie zmiany w kolorze osadu.



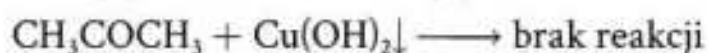
Rys. 6.1. Próba Trommera: po lewej wynik negatywny, po prawej – pozytywny.

Obserwacje:

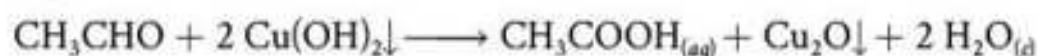
W probówce I powstał czarny osad, a w probówce II – osad ceglastoczerwony. Zmiany w probówkach III i IV zależą od rodzaju związku.

Wnioski:

Propanon nie reaguje z jonami Cu^{2+} . Nie ma więc właściwości redukujących. Czarne zabarwienie w probówce jest wynikiem termicznego rozkładu wodorotlenku miedzi(II) do tlenku miedzi(II).



Propanal jest reduktorem. Zredukował Cu^{2+} do Cu^+ .



6.1. Testy na aldehydy i ketony

Do odróżnienia aldehydu od ketonu stosujemy proste testy: **próbę z odczynnikiem Tollensa** lub **Trommera**. Badanie opiera się na założeniu, że aldehydy są łatwo utleniane przez różne czynniki utleniające do kwasów karboksylowych. Natomiast ketony bardzo trudno utlenić – można to zrobić, stosując tylko bardzo silne utleniacze. Działają one w sposób destrukcyjny, gdyż rozrywają wiązanie węgiel-węgiel. Za pomocą łagodnych czynników utleniających, na przykład Ag^+ , Cu^{2+} , można łatwo odróżnić te dwie grupy związków. Aldehydy z odczynnikiem Tollensa tworzą lustro srebrne, a ketony – nie. Aldehydy z odczynnikiem Trommera dają czerwony osad Cu_2O . Ketony z nim nie reagują. W tabeli 6.1. zestawiono wyniki utleniania aldehydów, ketonów oraz alkoholi.

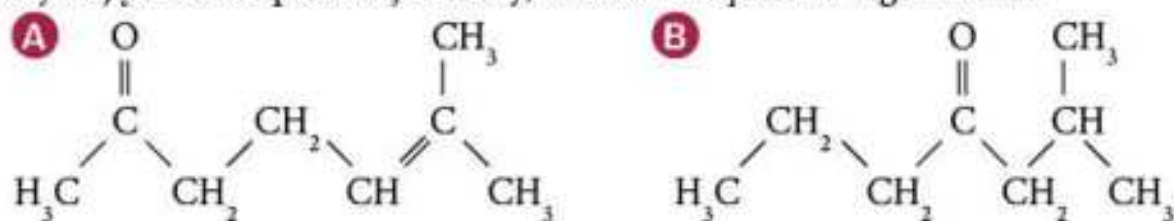
odróżnianie aldehydu od ketonu

Tab. 6.1. Utlenianie alkoholi, aldehydów i ketonów

	Czynnik utleniający		
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$	odczynnik Tollensa	odczynnik Trommera
Alkohol pierwszorzędowy	+	–	–
Alkohol drugorzędowy	+	–	–
Alkohol trzeciorzędowy	–	–	–
Aldehyd	+	+	+
Keton	–	–	–

Przykład 1.

Poniżej znajdują się wzory związków używanych jako feromony alarmowe (wzywające do zespołowej obrony) mrówek *Tapinoma nigerrimum*.

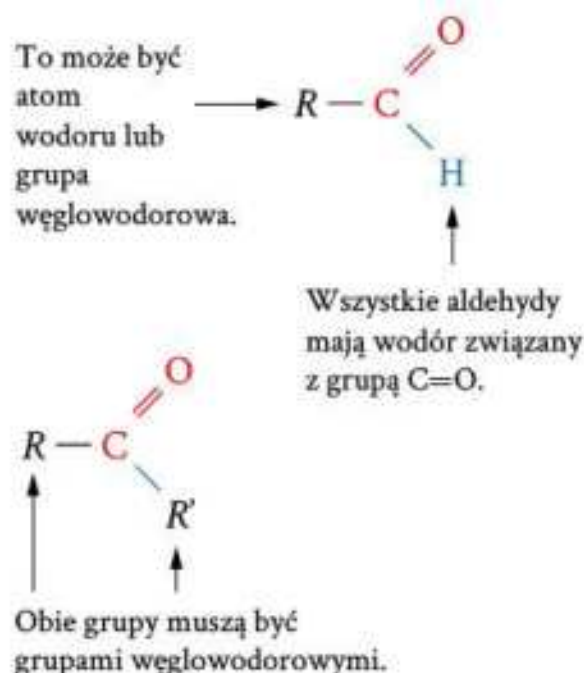


- Określ, co zaobserwujesz, jeżeli każdy z tych związków oddzielnie będzie wstrząsany z wodnym roztworem bromu.
- Oceń możliwość tworzenia izomerów *cis-trans* przez związek A.
- Oceń możliwość reagowania związku B z odczynnikiem Tollensa.

Rozwiązanie:

- Nastąpi odbarwienie roztworu bromu podczas wstrząsania ze związkiem A. Związek B nie odbarwi wody bromowej.
- Nie mogą powstać, ponieważ przy $\text{C}=\text{C}$ znajdują się dwie grupy CH_3 na jednym końcu.
- Związek B jest ketonem. Zatem nie ma zdolności do łatwego utleniania się. Nie będzie reagować z odczynnikiem Tollensa.

Aldehydy i ketony zachowują się inaczej w reakcjach utleniania, co wynika z różnicy w budowie ich cząsteczek. Aldehydy mają atom wodoru związany z grupą karbonylową, a ketony nie mają tego atomu wodoru (rys. 6.2.).



Rys. 6.2. Aldehydy i ketony różnią się budową cząsteczek, co wpływa na właściwości chemiczne tych związków.

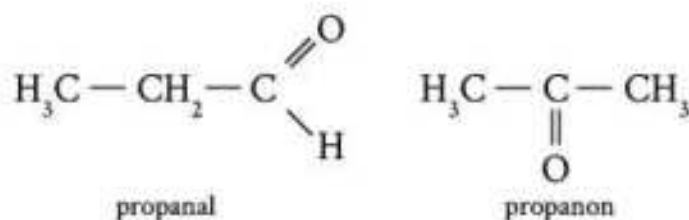


Podczas utleniania aldehydu wiązanie węgiel–wodór zostaje dość łatwo rozerwane, co prowadzi do powstania kwasu karboksylogowego. W przypadku ketonów utlenianie prowadzi do zerwania wiązania węgiel–węgiel. Wymaga to znacznie większego nakładu energii i zachodzi tylko w drastycznych warunkach. Wówczas produktem reakcji jest więcej niż jeden związek organiczny, każdy o mniejszej liczbie atomów węgla niż wyjściowa cząsteczka ketonu.

Przykład 2.

Narysuj wzory strukturalne izomerycznych aldehydów i ketonów o wzorze sumarycznym C_3H_6O . Wyjaśnij, dlaczego jeden z tych izomerów nie reaguje z odczynnikiem Trommera ($Cu(OH)_2$).

Rozwiązanie:



Propanon to keton, a ketony są odporne na działanie łagodnych utleniaczy.

Najprostsze aldehydy i ketony – ważne fakty

Mieszanina propanonu i suchego lodu (stały CO_2) jest powszechnie stosowana do prowadzenia reakcji w niskich temperaturach (do -78°C).



Jest składnikiem zmywacza do paznokci.



PROPANON (aceton) najprostszy keton

Niewielkie ilości propanonu są wytwarzane w ciele człowieka w reakcji związanej z uzyskaniem energii z tłuszczów. Normalnie jest on degradowany do CO_2 i H_2O . Ludzie chorzy na cukrzycę wytwarzają dużą ilość propanonu, z której część nie ulega degradacji.



Propanon jest szeroko stosowany w przemyśle do produkcji lakierów, barwników, farb.



Propanon to bezbarwna, łatwopalna, nietoksyczna, lotna ciecz o miłym, słodkim zapachu.



Używany jest jako doskonały, popularny i tani rozpuszczalnik do farb, lakierów, tłuszczów, olejów. Miesza się zarówno z polarną wodą, jak i z niepolarnymi rozpuszczalnikami.



Metanal to pierwszy wieloatomowy związek organiczny odkryty w przestrzeni kosmicznej.



Uwalnia się do powietrza przy spalaniu produktów z drewna, nafty i papierosów.



METANAL (aldehid mrówkowy) najprostszy z aldehydów

Jest jednym z toksycznych składników smogu fotochemicznego powstającego w słoneczne dni przy dużym ruchu ulicznym.



W temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym jest gazem. Jest silnym alergenem. Metanal ma nieprzyjemny, ostry i gryzący zapach. Działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe. Jest także łatwopalny.



Ma duże znaczenie w przemyśle. Miliony ton metanalu są zużywane do produkcji żywic syntetycznych.

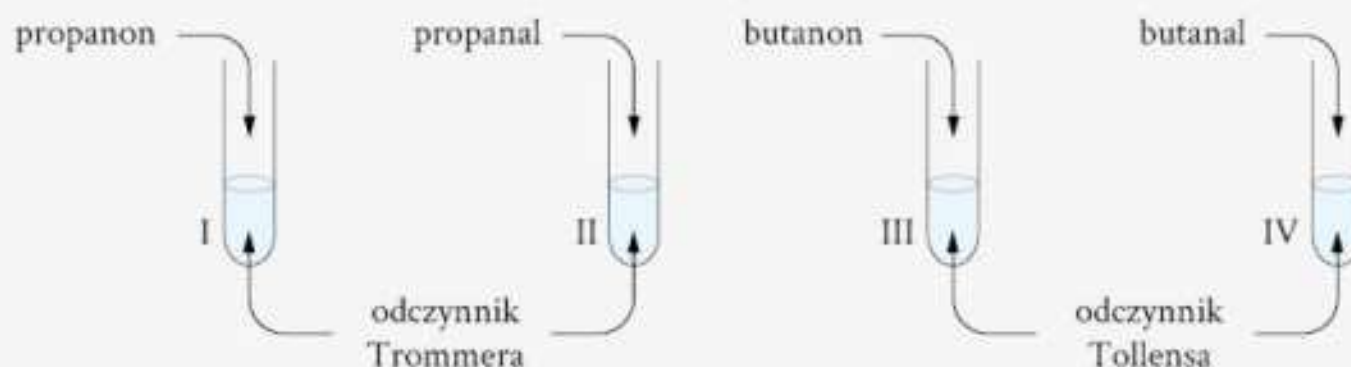


Powszechnie stosuje się go jako przemysłowy środek grzybobójczy, bakterio-bójczy i dezynfekujący, a także jako środek konserwujący w kostnicach i laboratoriach medycznych. Stosowany jako konserwant ma numer E240.



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

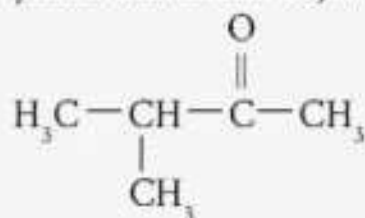
- Wyjaśnij, co stanowi podstawę chemicznego odróżnienia aldehydów od ketonów.
- Określ typ związków organicznych otrzymywanych (jeżeli takie reakcje zachodzą), kiedy podane niżej związki są utleniane zakwaszonym roztworem dichromianu(VI) potasu.
 - alkohole pierwszorzędowe
 - alkohole drugorzędowe
 - alkohole trzeciorzędowe
- Substancje A i B są związkami karbonyłowymi. Obie mają wzór C_3H_6O . Substancja A w próbie Tollensa daje wynik pozytywny, natomiast substancja B – negatywny. Podaj nazwy i narysuj w zeszycie wzory strukturalne obu substancji.
- Przeprowadzono doświadczenia zgodnie ze schematem podanym na rysunku. Napisz w zeszycie, jakie zmiany zaobserwowano w poszczególnych probówkach.



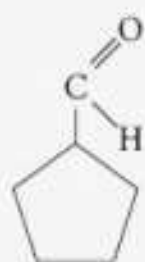
5. Dane są następujące związki:

- 2-metylopropan-1-ol,
- 2,3-dimetylobutan-2-ol,
- 2,2-dimetylopropan-1-ol,
- 3-metylobutan-2-ol.

Oceń, który z tych związków w wyniku utleniania daje:



6. Oceń, które z niżej wymienionych właściwości może posiadać następujący związek:



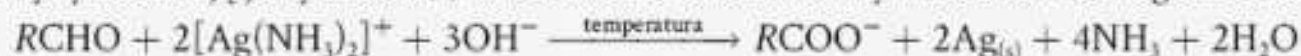
- tworzy lustro srebrne z $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,
- powoduje zmianę zabarwienia kwaśnego roztworu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ z pomarańczowego na zielone,
- nie powoduje wytrącenia czerwonego osadu z zasadowym roztworem wodorotlenku miedzi(II),
- powoduje odbarwienie wody bromowej.

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Aldehydy można utlenić. Ketony nie ulegają łatwo utlenieniu. Ten fakt stanowi podstawę dwóch doświadczeń stosowanych do odróżnienia aldehydów i ketonów.

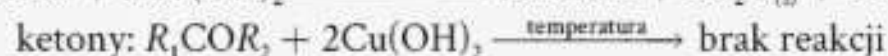
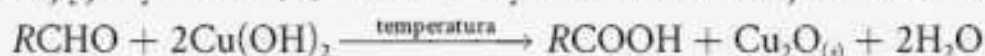
- Próba Tollensa

Aldehydy redukują jony srebra(I) w roztworze amoniakalnym do metalicznego srebra:



- Próba Trommera

Aldehydy redukują jony miedzi(II) w zasadowym roztworze do jonów miedzi(I):



7. Fizyczne właściwości aldehydów i ketonów

NA TEJ LEKCJI:

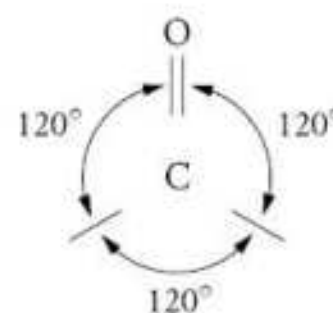
- opiszysz budowę grupy karbonylowej;
- wyjaśnisz, w jaki sposób oddziaływania międzycząsteczkowe i wiązania wodorowe wpływają na właściwości związków karbonylowych.

Rozpuszczalność substancji zależy od jej natury oraz rozpuszczalnika. Czy możemy przewidzieć, który z rozpuszczalników – polarna woda czy niepolarna benzyna – będzie lepszym rozpuszczalnikiem dla propanonu (acetonu)?

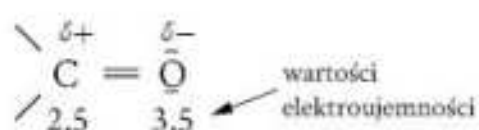
7.1. Budowa grupy karbonylowej

Atom węgla grupy karbonylowej ulega **hybrydyzacji sp^2** . Układ atomów bezpośrednio związanych z karbonylowym atomem węgla jest płaski, a wszystkie kąty między wiązaniami wynoszą około 120° (rys. 7.1.).

W podwójnym wiązaniu węgiel–tlen grupy karbonylowej występuje duża różnica elektroujemności. Tlen jako pierwiastek bardziej elektroujemny niż węgiel ma silną tendencję do przyciągania elektronów. **Wiązanie podwójne ulega polaryzacji** i powstają dwa bieguny. Na atomie tlenu znajduje się częściowy ładunek ujemny, a na węglu – dodatni (rys. 7.2.).



Rys. 7.1. Budowa geometryczna grupy karbonylowej.



Rys. 7.2. Polarna budowa grupy karbonylowej.

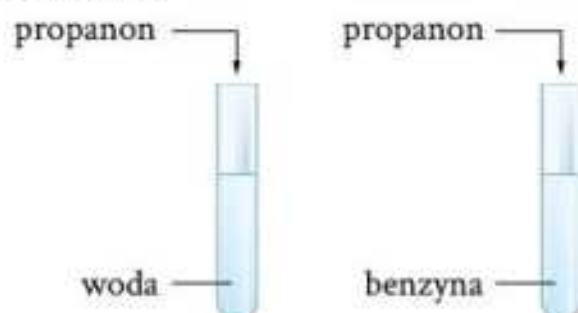
W grupie karbonylowej podwójne wiązanie jest utworzone z jednego trwałego wiązania typu σ i jednego słabszego wiązania typu π , które łatwo ulega rozrywaniu. Powoduje to dużą reaktywność związków karbonylowych.

7.2. Rozpuszczalność aldehydów i ketonów

Doświadczenie

Badanie rozpuszczalności propanonu (acetonu) w wodzie i benzynie

Schemat:



Opis:

Do jednej probówki wlej 5 cm^3 wody, a do drugiej 5 cm^3 benzyny. Następnie do obu dodaj po $0,5\text{ cm}^3$ propanonu. Delikatnie potrząśnij probówkami i oceń rozpuszczalność propanonu w obu rozpuszczalnikach.

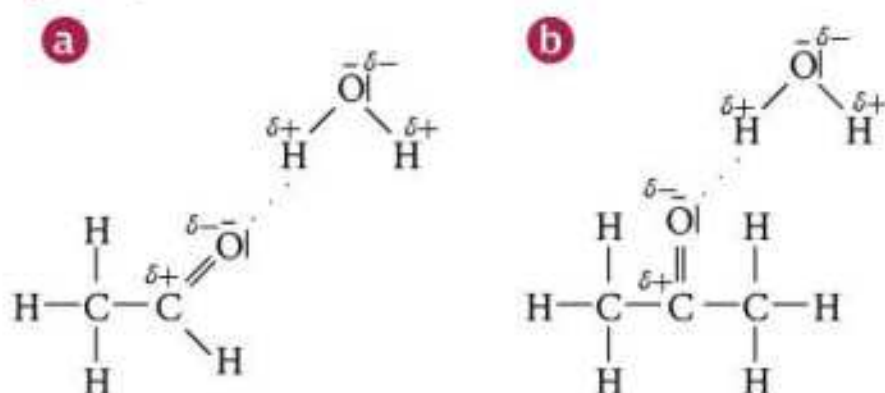
Obserwacje:

Propanon z wodą i z benzyną tworzy jedną fazę.

Wnioski:

Propanon miesza się zarówno z polarną wodą, jak i z niepolarnym rozpuszczalnikiem, dlatego jest on doskonałym rozpuszczalnikiem.

Aldehydy i ketony, które mają w cząsteczce kilka (pięć lub mniej) atomów węgla, dobrze rozpuszczają się w wodzie. Na przykład metanal, etanal i propanon mieszają się z wodą w każdej proporcji. Dzieje się tak, ponieważ mogą one tworzyć wiązania wodorowe z cząsteczkami wody (rys. 7.3.), chociaż same ze sobą nie tworzą tego typu wiązań.

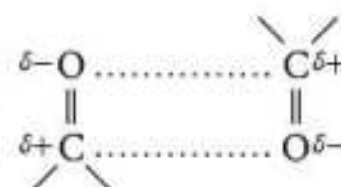


Rys. 7.3. Wiązanie wodorowe między cząsteczką wody i grupą karbonylową a) aldehydu, b) ketonu. Dodatnio naładowany atom wodoru (δ^+) w cząsteczce wody jest silnie przyciągany przez cząstkowy ładunek ujemny atomu tlenu (δ^-) grupy karbonylowej aldehydu lub ketonu.

Małe cząsteczki związku karbonylowego łatwo wnikają między połączone wiązania wodorowymi cząsteczki wody, ponieważ mogą zastąpić te wiązania oddziaływaniami o podobnej sile. W miarę jak łańcuch węglowy się wydłuża, cząsteczki stają się mniej polarne i bardziej przypominają węglowodory. Zmniejsza się korzystne oddziaływanie z wodą. W rezultacie rozpuszczalność aldehydów i ketonów w wodzie maleje, ale jednocześnie rośnie ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak toluen, chloroform i benzyna.

7.3. Temperatury wrzenia

Polarna grupa karbonylowa wywołuje w aldehydach i w ketonach silne oddziaływanie międzycząsteczkowe typu dipol–dipol (rys. 7.4.). Cząsteczki przyciągają się jak małe magnesy. Do ich rozdzielenia potrzeba dużo energii. Należy więc oczekiwać wyższej temperatury wrzenia aldehydów i ketonów w porównaniu z niepolarnymi związkami o podobnej masie cząsteczkowej.



Rys. 7.4. Oddziaływanie dipol–dipol między grupą karbonylową.

Aldehydy i ketony nie mają atomu wodoru bezpośrednio przylączonego do atomu tlenu, więc nie mogą tworzyć ze sobą wiązań wodorowych, jak to ma miejsce w przypadku alkoholi. Ponieważ wiązanie wodorowe jest silniejsze od oddziaływania międzycząsteczkowego typu dipol–dipol, to aldehydy i ketony mają niższe temperatury wrzenia od alkoholi o podobnej masie cząsteczkowej. Temperatury wrzenia kilku związków chemicznych porównano na rysunku 7.5. Zwróć uwagę, że temperatury wrzenia aldehydu i odpowiedniego ketonu są bardzo podobne. To dlatego, że mają ten sam typ oddziaływań międzycząsteczkowych.

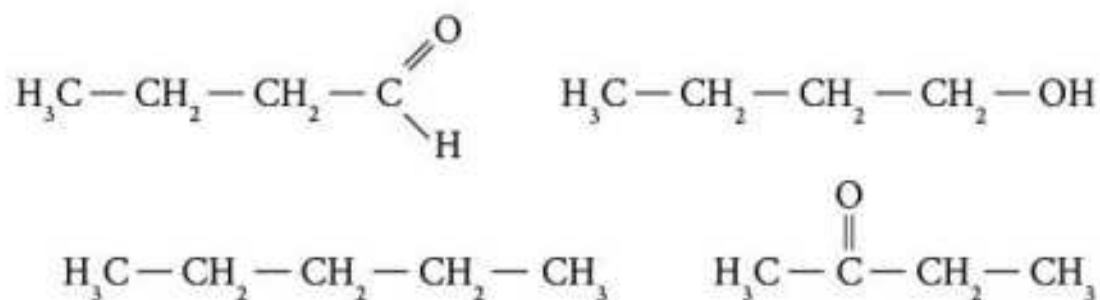
wzór	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
	butan	propanal	propanon	propan-1-ol
Masa cząsteczkowa	58 u	58 u	58 u	60 u
Grupa	alkan	aldehyd	keton	alkohol
Temp. wrzenia	0°C	49°C	56°C	98°C

Rys. 7.5. Temperatury wrzenia alkanu, aldehydu, ketonu i alkoholu o podobnych masach cząsteczkowych.



Przykład

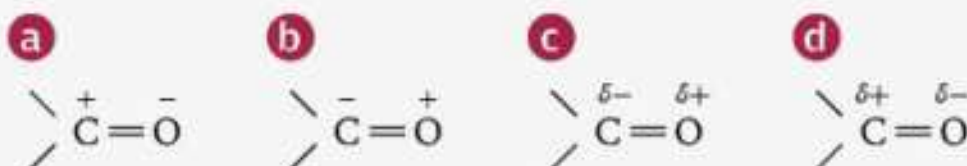
Na podstawie informacji przedstawionych na rysunku 7.5. uporządkuj w zeszycie powyższe związki według wzrastającej temperatury wrzenia.



Ze względu na silne oddziaływania międzycząsteczkowe w aldehydach i ketonach bardzo niewiele z nich istnieje w postaci gazów w temperaturze pokojowej. Tylko aldehyd o jednym atomie węgla w cząsteczce (metanal) jest gazem. Nasycone aldehydy o nierozgałęzionych łańcuchach zawierające od 3 do 11 atomów węgla są cieczami, a wyższe aldehydy są ciałami stałymi. Ketony o niewielkich masach w temperaturze pokojowej są bezbarwnymi cieczami.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Oceń prawdziwość zdań. Odpowiedź zapisz w zeszycie.
 - Temperatury wrzenia dostarczają informacji o względnej sile oddziaływań międzycząsteczkowych.
 - Większym siłom międzycząsteczkowym odpowiadają wyższe temperatury wrzenia.
 - Aldehyd powinien mieć wyższą temperaturę wrzenia od alkanu o podobnej masie cząsteczkowej i wyższą niż alkohol o porównywalnej masie cząsteczkowej.
 - Należy spodziewać się, że keton o bardzo niskiej masie cząsteczkowej nie powinien rozpuszczać się w wodzie.
 - Nie ma żadnej możliwości tworzenia wiązań wodorowych zarówno między cząsteczkami aldehydów, jak i ketonów.
- Określ, która z podanych struktur pokazuje prawidłowy rozkład ładunków w grupie karbonylowej.



- Uzasadnij, dlaczego dwie cząsteczki propanonu nie mogą tworzyć między sobą wiązań wodorowych.
- Wyjaśnij, dlaczego propanon jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, a heptan-4-on rozpuszcza się w wodzie o wiele gorzej.
- Posługując się wzorami strukturalnymi, narysuj w zeszycie, jak etanal może tworzyć wiązania wodorowe z wodą.

6. W tabeli przedstawiono temperatury wrzenia trzech związków o podobnych masach cząsteczkowych.

	Związek	Temperatura wrzenia [°C]
1.	propan-1-ol	97
2.	propanal	49
3.	butanal	79

Wyjaśnij, dlaczego pierwszy związek w poniższych parach ma wyższą temperaturę wrzenia od drugiego.

- butanal i propanal
- propan-1-ol i propanal

PODSUMOWANIE LEKCJI

Fizyczne właściwości aldehydów i ketonów

Polarna grupa karbonylowa wywołuje oddziaływania dipol-dipol.



Bez atomu wodoru przy atomie tlenu aldehydy i ketony nie mogą tworzyć wiązań wodorowych same ze sobą.

↑ wzrost
alkohole
aldehydy/ketony
alkany

Temperatura wrzenia

↑ wzrost
alkohole
aldehydy/ketony
alkany

Rozpuszczalność w wodzie

8. Zastosowania aldehydów i ketonów

NA TEJ LEKCJI:

- odkryjesz, gdzie w przyrodzie występują aldehydy i ketony;
- dowiesz się, jakie funkcje pełnią związki karbonylowe w organizmach żywych i gospodarce.

Przypuśćmy, że musisz usunąć plamy z farby olejnej. Doskonale wiesz, że wodą nie zmyjesz zabrudzenia, bo ona nie miesza się z taką farbą. Najlepszym rozpusz-

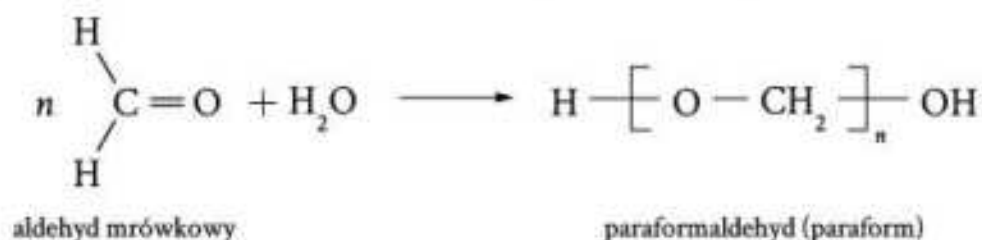
czalnikiem będzie aceton. Powierzchnię skóry zabrudzoną cyjanoakrylanem, powszechnie znanym jako super klej, również oczyścisz acetonem. Jeśli nie masz czystego acetonu, możesz użyć zmywacza do paznokci zawierającego aceton.

Aldehydy i ketony należą do najczęściej spotykanych typów związków zarówno w przyrodzie, jak i w przemyśle chemicznym. Są powszechnie używane jako doskonałe rozpuszczalniki. W przemyśle chemicznym są substancjami wyjściowymi do otrzymywania innych związków chemicznych. Służą do produkcji polimerów, żywic syntetycznych, plastifikatorów, barwników i leków. Ze względu na silne zapachy są stosowane w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym. Wykorzystuje się je także w przemyśle spożywczym jako składniki aromatów spożywczych. Ich duża reaktywność chemiczna przejawia się silnym działaniem przeciwbakteryjnym, dlatego są stosowane w środkach konserwujących i dezynfekujących.

Aldehydy mają zdolność do polimeryzacji i kondensacji, co jest związane z obecnością wiązania podwójnego C=O. Polimeryzacji ulegają jednak tylko aldehydy o niewielkich cząsteczkach. Bardzo łatwo polimeryzuje aldehyd mrówkowy. Produktem jest paraformaldehyd, nazywany w skrócie paraformem. Jest on ważnym surowcem w produkcji tworzyw sztucznych.



Rys. 8.1. W mieszaninach związków pobudzających narząd węchu występują różne interakcje węchowe, na przykład polegające na wzajemnym wzmocnieniu lub osłabieniu zapachu. Czasami dwa rodzaje substancji bezwonnych mogą tak współdziałać, że jeżeli występują w powietrzu równocześnie, wywołują wrażenie węchowe.



Warto zauważyć, że ketony, pomimo obecności wiązania C=O w cząsteczkach, nie ulegają polimeryzacji ani kondensacji.

Zastosowania aldehydów



Najprostszy z aldehydów – metanal – rozpuszczony w wodzie tworzy formalinę (37%), która jest używana do konserwacji preparatów biologicznych.



Propanon stanowi surowiec do produkcji pleksiglasu, mocnego, przezroczystego plastiku, z którego wykonuje się inkubatory dla wcześniaków.



Otrzymywany ze smoły węglowej acetofenon o przyjemnym zapachu zasuszonych róż jest stosowany do produkcji leków, rozpuszczalników i substancji zapachowych.



Produktem polikondensacji fenoli z aldehydami (głównie metanalem) są tworzywa sztuczne nazywane fenoplastami – twarde, odporne na temperaturę i uderzenia, dzięki czemu mogą być używane w zastępstwie metali do wyrobu części maszyn i części elektrotechnicznych.



Aldehydy stosuje się niemal we wszystkich kompozycjach perfumeryjnych. 2-metyloundekanal jest podstawowym składnikiem zapachu Chanel No.5.

W wyniku kondensacji metanalu z mocznikiem (lub innymi związkami zawierającymi grupę aminową $-NH_2$) powstają aminoplasty – bezwonne, twarde polimery nadające się do produkcji wyrobów, które mogą mieć kontakt z żywnością.



Wędzenie konserwuje żywność, ponieważ dym z drewna zawiera metanal, który wpływa niszcząco na bakterie.



Propanon (aceton) i butan-2-on są używane jako rozpuszczalniki, np. do farb.



Jeden z najważniejszych aldehydów – etanal – jest używany do produkcji kwasu octowego, żywicy syntetycznych i barwników. Jest związkiem pośrednim w metabolizmie etanolu.



Środki nasenne i owadobójcze wytwarza się z wykorzystaniem trichloroetanalu.



Uzyskany naturalnie z gorzkich migdałów lub otrzymany syntetycznie aldehyd benzoesowy C_6H_5CHO jest jednym z najczęściej używanych składników smakowo-zapachowych. Nadaje on charakterystyczny aromat czereśniom, morelom i migdałom.



Aldehydy i ketony pochodzenia naturalnego

Aldehydy i ketony dają zapach oraz smak wielu elementom natury. Większość ketonów ma przyjemny zapach. Część aldehydów, w tym te o mniejszej masie cząsteczkowej, ma ostrą nutę zapachową. Aldehydy o wyższej masie cząsteczkowej mają zapach łagodniejszy, dość przyjemny, występuje on w naturalnych olejkach, na przykład w cytrynowym, różanym, miętowym czy sosnowym.



Karwon jest pachnącym ketonem znajdującym się w olejku mięty zielonej. Jest stosowany w gumie do żucia.



Benzenokarboaldehyd (aldehid benzoesowy) decyduje o charakterystycznym aromacie czereśni, moreli i migdałów.



Kwiaty wanilii są bezwonne. Zapach wydzielają dojrzałe owoce – strąki z drobnymi nasionami (wysuszone strąki są nazywane laskami wanilii). Zawierają one wanilinę (3-metoksy-4-hydroksybenzaldehyd), która jest otrzymywana także syntetycznie.



Witamina K jest rozpuszczalna w tłuszczach. Znajduje się w roślinach zielonych i wątrobie wieprzowej. Jest niezbędna do krzepnięcia krwi.



Głównym składnikiem dymu z drewna stosowanego do wędzenia mięsa jest metanal – aldehyd o jednym atomie węgla w cząsteczce. Składniki dymu działają bakteriobójczo, co w połączeniu z odparowaniem wody i solą zawartą w mięsie stwarza niekorzystne warunki dla rozwoju bakterii, zwłaszcza gnilnych.



Etanal występuje naturalnie w kawie, chlebie i dojrzałych owocach.



Charakterystyczny dym powstający podczas grillowania mięsa zawiera głównie akroleinę (prop-2-enal) – produkt rozkładu tłuszczów podczas smażenia, o gryzącym zapachu. Odpowiada też za smak karmelu, który jest wytwarzany w wyniku rozkładu sacharozy. Akroleina jest stosowana do produkcji farmaceutyków, kosmetyków, tworzyw sztucznych, bojowych środków trujących i barwników.



Butanodion to lotna, żółta ciecz o charakterystycznym zapachu, która występuje w maśle i serze. Przyczynia się również do powstawania zapachu potu w wyniku działania bakterii, które powodują fermentację związków znajdujących się w pocie.



Kilka ważnych hormonów steroidowych jest ketonami – w tym męski hormon płciowy testosteron i żeński hormon płciowy estron.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Wskaż właściwości, które poprawnie charakteryzują propanon.
 - Ze względu na silny zapach jest składnikiem większości perfum.
 - Jest łatwopalną cieczą.
 - Reaguje z $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, tworząc lustro srebrne.
 - Wykorzystuje się go do produkcji rozpuszczalników.
 - Jest nieszkodliwy dla człowieka.
- Połącz opisy z odpowiednimi nazwami związków organicznych. Rozwiązanie zapisz w zeszycie.
Uwaga: jednemu związkowi odpowiada więcej niż jeden opis.

Opis	Związek organiczny
A. Surowiec do produkcji bezbarwnego tworzywa sztucznego o wyjątkowej przezroczystości; jego potoczna nazwa to pleksi.	I. etanal
B. Działa niszcząco na bakterie, grzyby i wirusy.	II. akroleina
C. Występuje naturalnie w dojrzałych owocach.	III. propanon
D. Wydziela się w wyniku ogrzewania przez dłuższy czas masła w wysokiej temperaturze, np. podczas smażenia na maśle.	IV. metanal
E. Produkt przemiany metabolicznej.	

- Przepisz do zeszytu i uzupełnij tekst słowami wybranymi z poniższej listy, tak by zawarte w nim informacje były prawdziwe. Liczba wybranych słów powinna być równa liczbie luk w tekście. Słów należy użyć w odpowiedniej formie gramatycznej.

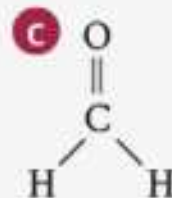
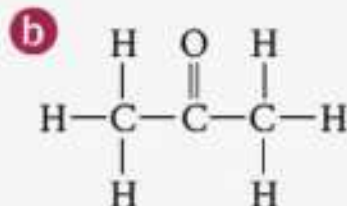
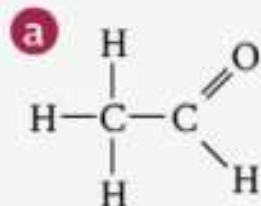
witamina K, propanal, migdały, jest, nie jest, ciecz, gaz

Najprostszy aldehyd aromatyczny $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ występuje w ... i ... toksyczny. W dymie wędzarniczym otrzymywanym podczas spalania kawałków drewna i trocin przy ograniczonym dostępie powietrza powstaje Metanal jest ... o charakterystycznej duszącej woni i ... trucizną. W sałacie, brokułach, szpinaku, awokado, a także w ziemniakach występuje ... – substancja dobrze rozpuszczalna w tłuszczach.

- Wskaż cechy, które zadecydowały o podanych zastosowaniach aldehydów i ketonów. Zapisz rozwiązanie w zeszycie.
Uwaga: niektóre cechy mogą dotyczyć więcej niż jednego zastosowania.

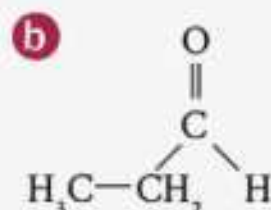
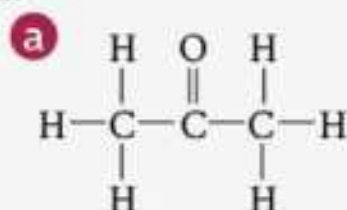
Cecha	Zastosowanie
A. przyjemny zapach	I. środek konserwujący i dezynfekujący
B. zdolność do rozpuszczania substancji nierozpuszczalnych w wodzie	II. farby i lakiery
C. lotność	III. aromat do żywności
D. duża reaktywność chemiczna	IV. perfumy
	V. zmywacz do paznokci

5. Podaj najważniejsze zastosowanie następujących związków:



6. Wymień produkt zawierający keton, który jest powszechnie stosowany w życiu codziennym. Pamiętaj, aby podać poprawną nazwę ketonu.

7. Dane są dwa związki:



a) Podaj systematyczną nazwę obu związków.

b) Zaproponuj związek, który pozwoli na przekształcenie $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ w związek a.

c) Narysuj w zeszycie wzór strukturalny jednego izomeru związku b.

d) Ustal wynik próby Tollensa dla obu związków.

e) Podaj jedno zastosowanie tych związków.

PODSUMOWANIE LEKCJI

• Aldehydy i ketony wykorzystuje się:

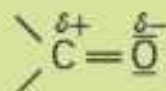
- jako rozpuszczalniki (propanon, butan-2-on),
- do syntez organicznych (tworzywa sztuczne, barwniki),
- jako składniki aromatów spożywczych (wanilia, cynamon, sztuczne masło),
- jako składniki kompozycji zapachowych (perfumy, kosmetyki),
- do produkcji środków nasennych i owadobójczych,
- jako składniki środków konserwujących i dezynfekujących (formalina).

Podsumowanie przed sprawdzianem

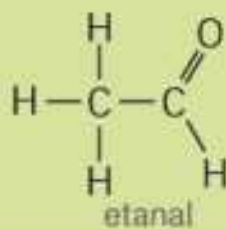
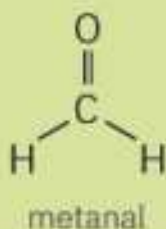
Karbonylowe związki – aldehydy i ketony

Struktura

- grupa karbonylowa >C=O jest złożona z atomu węgla i tlenu połączonych wiązaniem podwójnym
- wiązanie C=O jest polarne ze względu na różnicę elektroujemności atomu węgla i tlenu:



Aldehydy mają co najmniej 1 atom H przyłączony do >C=O , np.:

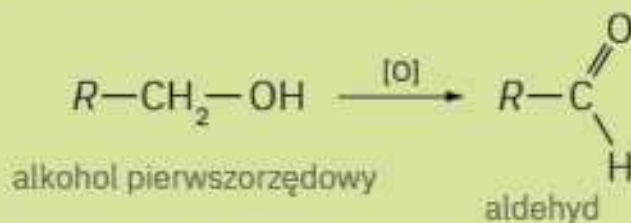


Ketony mają dwa atomy C przyłączone do >C=O , np.:

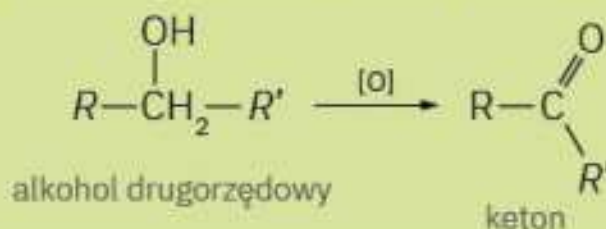


Metody otrzymywania

Aldehydy powstają w wyniku utleniania alkoholi pierwszorzędowych:



Ketony powstają w wyniku utleniania alkoholi drugorzędowych:



**Właściwości
chemiczne**

Aldehydy:

- są reduktorami
- łatwo utleniają się do kwasów: $RCHO + [O] \longrightarrow RCOOH$

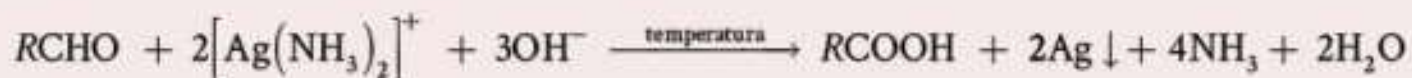
Ketony:

- nie są reduktorami
- są odporne na działanie większości utleniaczy

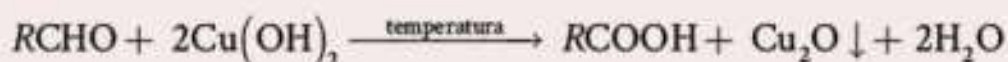
**Odróżnienie aldehydów od ketonów
wymaga przeprowadzenia dwóch doświadczeń**

Doświadczenie	Aldehyd	Keton
próba Trommera	 lustro srebrne	brak reakcji
próba Tollensa	 ceglastoczerwony osad	brak reakcji

Próba Tollensa – roztwór zawiera kation diaminasrebra(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Jon Ag^+ jest redukowany do Ag. Test nosi nazwę lustra srebrnego.



Próba Trommera – roztwór zawiera jony miedzi(II) w środowisku zasadowym. Jony Cu^{2+} są redukowane do Cu^+ . Powstaje ceglastoczerwony osad Cu_2O .



Właściwości fizyczne aldehydów i ketonów

Temperatury wrzenia: nieco wyższe niż temperatury wrzenia alkanów o podobnej masie.

Rozpuszczalność: są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Tylko związki o krótkich łańcuchach są również rozpuszczalne w wodzie.

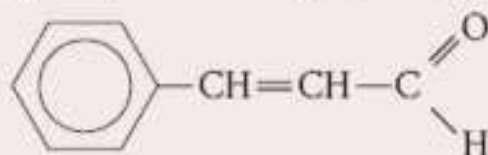
Ważne!

Po zapoznaniu się z tym działem zdobędziesz następujące umiejętności:

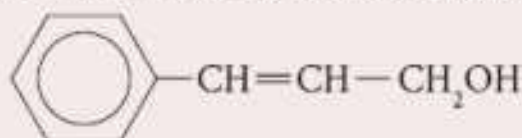
- wskazanie różnic w strukturze aldehydów i ketonów (obecność grupy aldehydowej i ketonowej);
- rysowanie wzorów strukturalnych i półstrukturalnych izomerycznych aldehydów i ketonów o podanym wzorze sumarycznym;
- tworzenie nazw systematycznych prostych aldehydów i ketonów;
- pisanie równań reakcji utleniania alkoholu pierwszo- i drugorzędowego, np. tlenkiem miedzi(II);
- określanie rodzaju związku karbonyłowego (aldehyd czy keton) na podstawie wyników próby (z odczynnikami Tollensa i Trommera);
- planowanie i przeprowadzanie doświadczenia, którego celem jest odróżnienie aldehydu od ketonu, np. etanal od propanonu;
- porównanie metody otrzymywania, właściwości i zastosowania aldehydów i ketonów.

Sprawdź, czy umiesz!

1. Oto wzór półstrukturalny aldehydu cynamonowego (3-fenylprop-2-enal):



- Określ, jaki typ izomerii może występować w przedstawionym wzorze aldehydu cynamonowego.
- Zapisz wzór półstrukturalny produktu, który powstał w wyniku działania kwaśnego roztworu dichromianu(VI) potasu na aldehyd cynamonowy.
- Zaproponuj prosty sposób odróżnienia aldehydu cynamonowego od związku podanego poniżej. Podaj nazwę użytego w tym celu odczynnika i zapisz obserwacje.



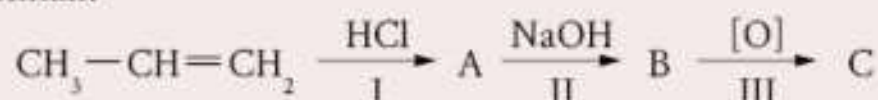
- Związek A składa się z 62,1% węgla, 27,6% tlenu i 10,3% wodoru. Masa molowa związku A wynosi 58 g. Podczas ogrzewania związku A w zasadowym roztworze wodorotlenku miedzi(II) wytrąca się ceglastoczerwony osad.
 - Ustal wzór rzeczywisty związku A.
 - Określ, jaka grupa funkcyjna musi się znajdować w związku A.
 - Narysuj w zeszycie wzór strukturalny związku A.
- Wskaż, które z podanych związków są izomerami względem siebie.
 - pentan-3-on
 - butanal
 - 2-metylobutanal
- Jednym z najbardziej niezwykłych związków organicznych jest związek o wzorze $C_4H_2O_4$, którego systematyczna nazwa to 3,4-dihydroksycyklobut-3-en-1,2-dion. W nazwie tej jest zawarta informacja o grupach obecnych w cząsteczce.
 - Narysuj w zeszycie wzór grup, którym odpowiadają nazwy:
A. -on, B. -en, C. -cyklobut.
 - Narysuj w zeszycie wzór strukturalny tego związku.
 - Określ, co zaobserwujesz podczas reakcji tego związku z wodnym roztworem bromu. Do jakiego typu reakcji zaliczysz tę reakcję?
- Przedstaw projekt doświadczenia, które pozwoli na odróżnienie metanalu od propanonu. Narysuj w zeszycie schemat doświadczenia oraz zapisz obserwacje i wnioski.
- Związek A o wzorze C_3H_8O utlenia się, dając produkt B o wzorze C_3H_6O . Związek C o wzorze C_4H_8O ma nierozgałęziony łańcuch węglowy i w gorącym roztworze zawierającym jon diaminasrebra(I) (odczynnik Tollensa) daje lustro srebrne. Związek D ma wzór $C_4H_8O_2$. Na podstawie podanych informacji ustal nazwy związków A, B, C i D.

7. Substancja A ma nierozgałęziony łańcuch węglowy i wzór sumaryczny C_4H_9Br . Atom bromu jest związany z pierwszorzędowym atomem węgla. Hydroliza związku A z wodnym roztworem wodorotlenku sodu daje związek B o wzorze $C_4H_{10}O$. Gdy na związek B zadziałamy zakwaszonym roztworem dichromianu(VI) potasu, otrzymamy karbonyłowy związek C o wzorze C_4H_8O .

a) Narysuj w zeszycie wzory strukturalne i podaj nazwy substancji A, B i C.

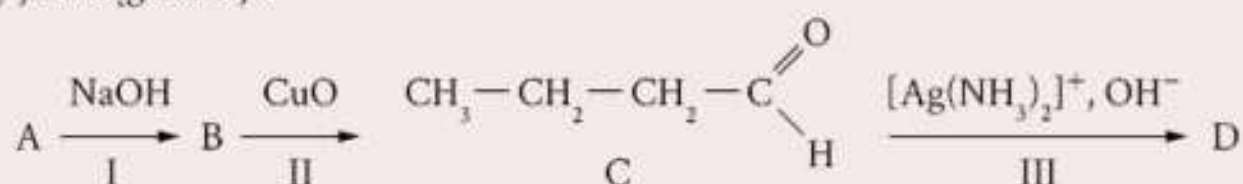
b) Narysuj w zeszycie wzór strukturalny i podaj nazwę związku D, który jest izomerem związku C i daje pozytywną próbę z odczynnikiem Tollensa.

8. Dany jest ciąg przemian:



Używając wzorów półstrukturalnych, zapisz w zeszycie równania reakcji I, II i III. Podaj nazwy powstałych organicznych produktów A, B i C.

9. Dany jest ciąg reakcji:



Za pomocą wzorów półstrukturalnych zapisz w zeszycie równania reakcji I, II i III.

10. Związek organiczny A ma wzór sumaryczny C_3H_6O z $[Ag(NH_3)_2]^+$ i nie tworzy lustra srebrnego. Związek organiczny B daje czerwony osad podczas ogrzewania z odczynnikiem Trommera. Kiedy 0,1 mola związku B spalono całkowicie w tlenie, otrzymano 13,2 g tlenku węgla(IV). Podaj nazwy systematyczne związków A i B oraz narysuj w zeszycie ich wzory strukturalne.



Każdy, kto kiedykolwiek został ugryziony przez mrówkę czy użądłony przez pszczołę, jadł owoce cytrusowe lub stosował spirytus salicylowy jako środek dezynfekujący, zetknął się z niektórymi spośród wielu kwasów karboksylowych. Są to związki o znaczeniu podstawowym w przemyśle. Odgrywają dużą rolę w naszym życiu. Wchodzą w skład różnych substancji świata roślinnego i zwierzęcego. Znajdują się w żywności, lekach i kosmetykach, na przykład kwas szczawiowy w rabarbarze, kwas pentanowy w kłaczach pospolitej rośliny zwanej kozłkiem lekarskim, kwas 4-aminobenzoowy w filtrach przeciwsłonecznych UVB czy kwas hialuronowy w kremach nawilżających. Niektóre bakterie mogą powodować naturalne reakcje, w których powstają kwasy karboksylowe, na przykład kwas octowy powstaje podczas kwaśnienia wina, kwas mlekowy pojawia się w kwaśnym mleku, a kwas masłowy – w zjełczałym maśle i ludzkim pocie. W tym rozdziale poznasz ciekawe właściwości i zastosowania kwasów karboksylowych. Porównasz ich właściwości chemiczne z właściwościami kwasów nieorganicznych. Dowiesz się, jaki jest skład chemiczny mydeł oraz na czym polegają ich zdolności myjące i piorące. Zawarte tu informacje mogą ułatwić ocenę zagrożeń i korzyści związanych ze spożywaniem określonych kwasów karboksylowych.

IV Kwasy karboksylowe



- ▶ Nazewnictwo i budowa kwasów karboksylowych
- ▶ Otrzymywanie kwasów karboksylowych
- ▶ Badanie właściwości kwasu mrówkowego
- ▶ Struktura a właściwości kwasów karboksylowych
- ▶ Względna moc kwasów organicznych i nieorganicznych
- ▶ Reakcje z udziałem kwasów, w których powstają sole, estry i amidy
- ▶ Rodzaje kwasów tłuszczowych
- ▶ Sole kwasów karboksylowych i środki piorące
- ▶ Hydroksykwasy

1. Nazewnictwo i budowa kwasów karboksylowych

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę kwasów karboksylowych;
- wyjaśnisz, jak jest zbudowana grupa karboksylowa;
- nauczysz się nazywać kwasy karboksylowe na podstawie wzoru chemicznego;
- dowiesz się, jak przedstawiać wzory sumaryczne i strukturalne kwasów karboksylowych na podstawie ich nazwy;
- odkryjesz, jakiego typu izomeria występuje w kwasach karboksylowych.

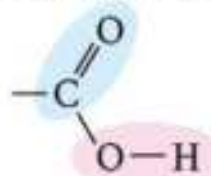
Czy pamiętasz orzeźwiające uczucie po wypiciu szklanki soku pomarańczowego w upalny letni dzień? W soku można wyczuć cierpki, lekko kwaśny smak. Ta cierpkość jest spowodowana obecnością kwasów karboksylowych, które znajdują się w pomarańczach. Są one także składnikami cytryn, winogron, jabłek, jeżyn, truskawek i wielu innych owoców.

1.1. Wzór ogólny kwasów karboksylowych

grupa
karboksylowa

Kwasy karboksylowe są organicznymi kwasami, w których grupą funkcyjną jest grupa karboksylowa. Jest ona złożona z grup: karbonylowej ($\text{C}=\text{O}$) i hydroksylowej ($-\text{OH}$) związanej z karbonylowym atomem węgla. Nazwa *karboksylowa* jest mieszaniną słów *karbonyl* i *hydroksyl*.

grupa karbonylowa

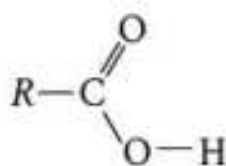


grupa hydroksylowa

Grupa karboksylowa. W skrócie zapisujemy ją jako $-\text{COOH}$ czasami $-\text{CO}_2\text{H}$

Chociaż grupa karboksylowa jest złożona z grup karbonylowej i hydroksylowej, to nie wykazuje zachowania charakterystycznego ani dla alkoholi, ani dla związków karbonylowych (aldehidów i ketonów). Ma własny niepowtarzalny charakter – różny od jej części składowych.

Ogólny wzór kwasów karboksylowych zawierających grupę alkilową lub aryłową:



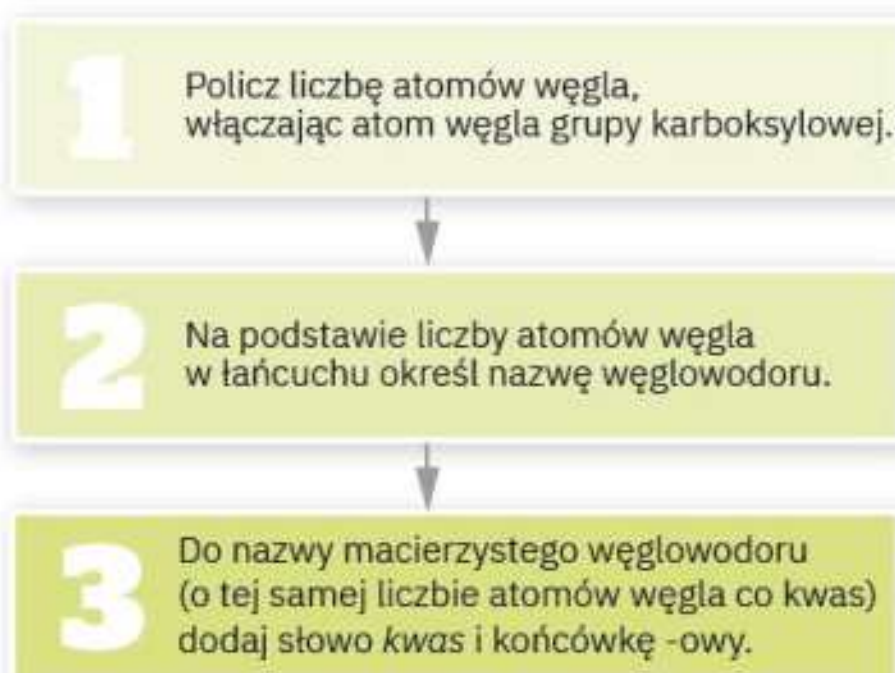
R – atom wodoru lub grupa węglowodorowa

1.2. Nazwy kwasów karboksylowych

Nazwy systematyczne

Poniższy schemat opisuje procedurę nazywania nierozgałęzionych kwasów karboksylowych.

nazwy systematyczne kwasów karboksylowych



Rys. 1.1. Sól wapniowa kwasu propionowego jest inhibitorem pleśni stosowanym przy produkcji pieczywa.

W tabeli 1.1. przedstawiono wzory i nazwy przykładowych nierozgałęzionych kwasów karboksylowych. Analizując je, zwróć uwagę, że najprostszy kwas karboksylowy – kwas mrówkowy (metanowy) – ma atom wodoru połączony z atomem węgla grupy karboksylowej. We wszystkich innych kwasach karboksylowych grupa karboksylowa jest przyłączona do łańcucha węglowego. Grupa karboksylowa musi zajmować terminalną pozycję w łańcuchu węglowym, ponieważ atom węgla grupy karboksylowej może utworzyć jeszcze tylko jedno wiązanie. Kwasy karboksylowe tworzą szereg homologiczny.

Tab. 1.1. Najważniejsze kwasy karboksylowe

Nazwa systematyczna (zwyczajowa), wzór grupowy	Wzór półstrukturalny
kwas mrówkowy (kwas metanowy), HCOOH	$\text{H}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$
kwas octowy (kwas etanowy), CH_3COOH	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$
kwas propanowy (kwas propionowy), $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$

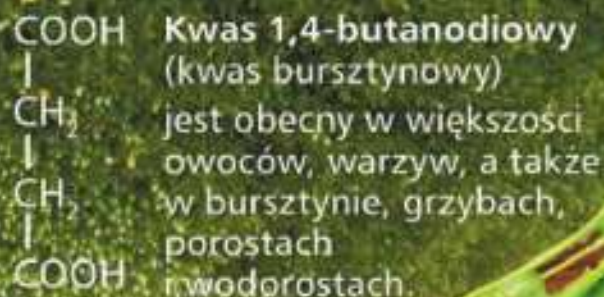
Nazwa systematyczna (zwyczajowa), wzór grupowy	Wzór półstrukturalny
kwasy butanowy (kwasy masłowy), C_3H_7COOH	$H_3C-[CH_2]_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
kwasy pentanowy (kwasy walerianowy), C_4H_9COOH	$H_3C-[CH_2]_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
kwasy heksanowy, $C_5H_{11}COOH$	$H_3C-[CH_2]_4-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
kwasy heptanowy, $C_6H_{13}COOH$	$H_3C-[CH_2]_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
kwasy oktanowy, $C_7H_{15}COOH$	$H_3C-[CH_2]_6-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
kwasy heksadekanowy (palmitynowy), $C_{15}H_{31}COOH$	$H_3C-[CH_2]_{14}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
kwasy oktadekanowy (kwasy stearynowy), $C_{17}H_{35}COOH$	$H_3C-[CH_2]_{16}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$

kwasy mono-
karboksylowe
a kwasy
dikarboksylowe

Kwasy dikarboksylowe

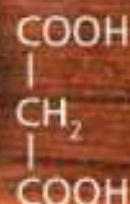
- Kwas karboksylowy zawierający jedną grupę karboksylową można nazwać kwasem monokarboksylowym. Jeżeli w cząsteczce kwasu znajdują się dwie grupy karboksylowe, to mamy do czynienia z kwasem dikarboksylowym (por. rys. 1.2.). Nazwy systematyczne najprostszych kwasów dikarboksylowych tworzy się przez dodanie końcówki -odiowy do nazwy węglowodoru zawierającego tyle atomów węgla, co dany kwas.

Wzory i nazwy najprostszych kwasów dikarboksylowych (w nawiasie podano nazwy zwyczajowe)



Kwas szczawiowy
(kwas etanodiowy)

to najprostszy kwas dikarboksylowy, jest jednym z najsilniejszych kwasów karboksylowych. Występuje w liściach szczawiu, rabarbaru, szpinaku, a także w niewielkich ilościach w moczu. Stosuje się go do usuwania plam z rdzy na tkaninach i porcelanie, a w pszczelarstwie do usuwania roztoczy.



Kwas propanodiowy
(kwas malonowy)

to przyjemnie pachnąca substancja, która nadaje charakterystyczny aromat jabłkom.

Rys. 1.2. Przykłady kwasów dikarboksylowych.

Na poniższym schemacie opisano procedurę nazywania kwasów rozgałęzionych i podstawionych.

• nazwy mono-
karboksylowych
kwasów
o rozgałęzionych
łańcuchach lub
podstawionych

1

Wybierz najdłuższy łańcuch węglowy z grupą karboksylową i ten traktuj jako strukturę podstawową.

2

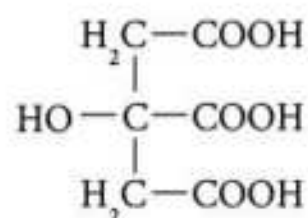
Ponumeruj atomy węgla w łańcuchu, przyporządkowując atomowi węgla grupy karboksylowej zawsze numer pierwszy.

3

Nazwij kwas macierzysty.

4

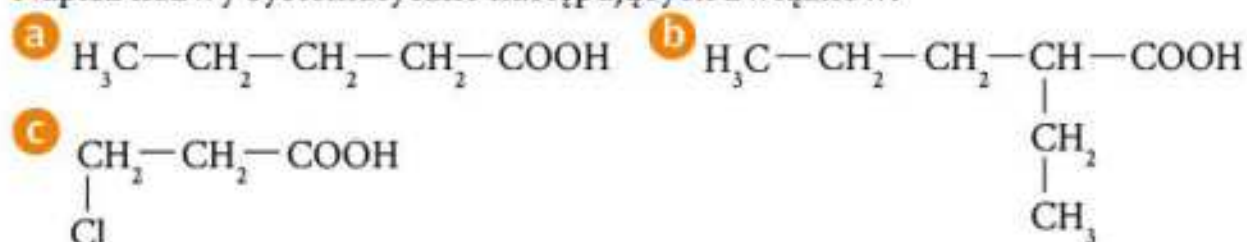
Określ pozycje i nazwy podstawników w kolejności alfabetycznej. Dodaj tę informację na początku nazwy głównego łańcucha.



Rys. 1.3. Kwas cytrynowy obecny w różnych owocach jest naturalnym środkiem konserwującym (oznaczonym symbolem E₃₃₀) stosowanym w żywności i napojach bezalkoholowych. Wchodzi w skład środków czyszczących do łazienek i kuchni. Organizm dorosłego człowieka wytwarza go jako produkt pośredni w cyklu Krebsa (zwanym cyklem kwasu cytrynowego).

Przykład

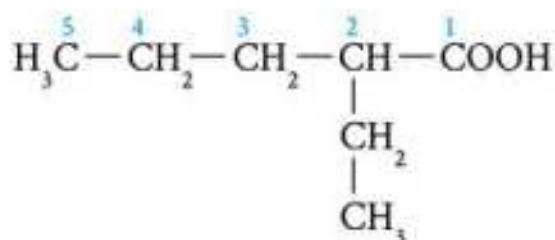
Napisz nazwy systematyczne następujących związków:



Rozwiązanie:

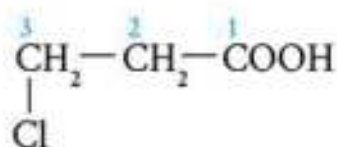
a) Nazwa pochodzi od pentanu. Dodajemy przyrostek -owy i otrzymujemy nazwę *pentanowy*. Wyraz ten poprzedzamy słowem *kwas*. Lokalizacja grupy karboksylowej nie jest potrzebna, ponieważ ma ona zawsze numer 1. Kompletna nazwa brzmi: kwas pentanowy.

b)



Najdłuższy łańcuch zawiera pięć atomów węgla. Jest to zatem pochodna kwasu pentanowego. Ponieważ karboksylowy atom węgla jest oznaczony numerem 1, podstawnik etylowy jest przyłączony w pozycji numer 2. Kompletna nazwa brzmi: kwas 2-etylopentanowy.

c)



To jest kwas z atomem chloru obecnym przy węglu 3. Jego nazwa to: kwas 3-chloropropanowy.



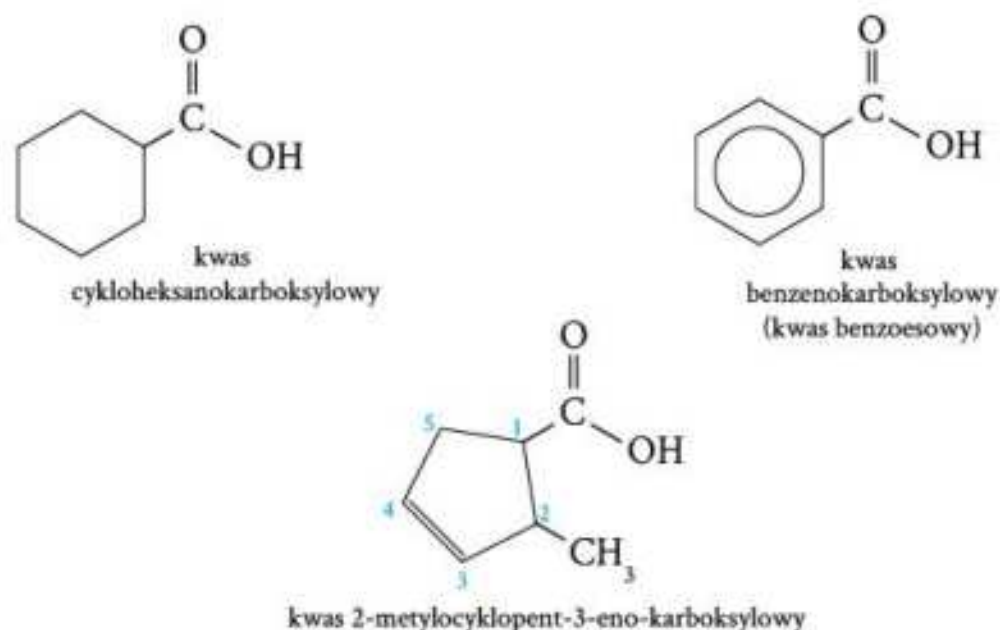
Rys. 1.4. Kwas benzoesowy, najprostszy kwas aromatyczny, jest chemicznym konserwantem dodawanym do żywności. W stanie naturalnym występuje m.in. w czarnych jagodach, borówkach, malinach i żurawinie.

Poniższy schemat opisuje procedurę nazywania kwasów, w których grupa karboksylowa jest związana z pierścieniem.

• nazwy kwasów zawierających pierścień aromatyczny w cząsteczce



Przykłady nazw systematycznych i zwyczajowych wybranych kwasów monokarboksylowych podano na rysunku 1.5.



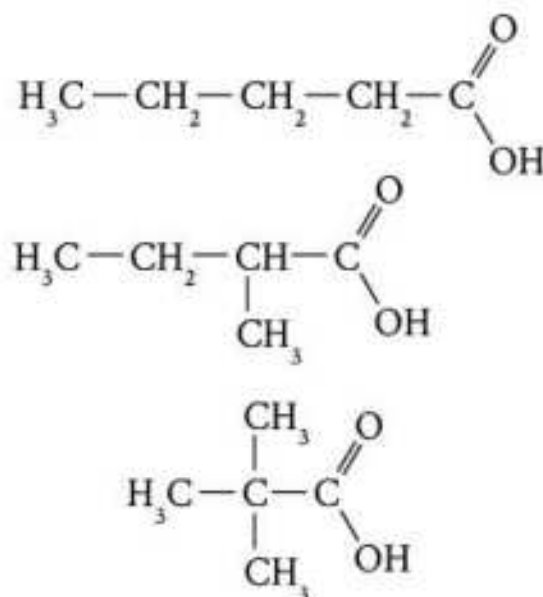
Rys. 1.5. Wzory i nazwy przykładowych kwasów karboksylowych.

Nazwy zwyczajowe kwasów karboksylowych

Oprócz nazw systematycznych powszechnie są stosowane nazwy zwyczajowe, które pochodzą na ogół od nazw lub cech źródeł naturalnych kwasów. Ponieważ nazwy zwyczajowe są znane i używane, dopuszcza się ich stosowanie. Przykłady nazw zwyczajowych podano w tabeli 1.1.

Izomery kwasów karboksylowych

Izomeria kwasów karboksylowych, podobnie jak w przypadku aldehydów, zależy od izomerii reszty węglowodorowej (rys. 1.6.).

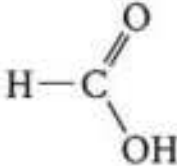
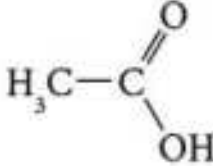
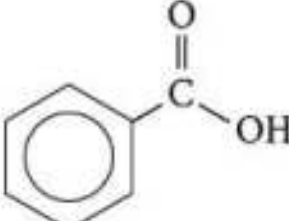
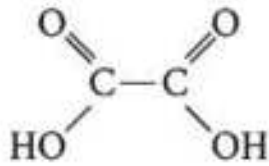
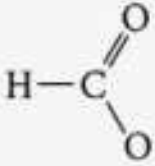
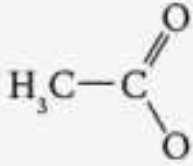
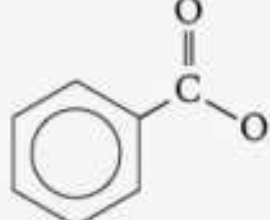
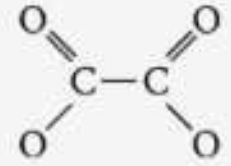


Rys. 1.6. Wzory półstrukturalne trzech izomerów kwasów karboksylowych o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Reszta kwasowa

Grupa, która pozostaje po oderwaniu kationu wodoru od grupy karboksylowej z cząsteczki kwasu, nosi nazwę **reszty kwasowej**. Reszcie kwasowej nie przypisuje się ładunku elektrycznego (tab. 1.2.).

Tab. 1.2. Reszty kwasowe wybranych kwasów

	Kwas metanowy (mrówkowy)	Kwas etanowy (octowy)	Kwas benzenokarboksylowy (benzoesowy)	Kwas etanodiowy (szczawiowy)
Kwas				
Wzór reszty kwasowej				

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Oceń prawdziwość zdań. Zapisz odpowiedź w zeszycie.
 - Atomu węgla z grupy -COOH nie zalicza się do rdzenia cząsteczki i nie podlega on numeracji.
 - Atom węgla grupy karboksylowej zawsze otrzymuje najwyższy możliwy lokant.
 - Przyrostek -owy dodaje się do nazwy węglowodoru o tej samej liczbie atomów węgla łącznie z atomem węgla grupy karboksylowej.
 - Połączenie jednego atomu węgla, jednego atomu tlenu i jednej grupy hydroksylowej tworzy grupę funkcyjną kwasów karboksylowych.
- Narysuj w zeszycie wzory strukturalne oraz podaj nazwy systematyczne kwasów karboksylowych o wzorach sumarycznych $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ i prostych łańcuchach.
- Wskaż, który z poniższych wzorów przedstawia strukturę kwasu pent-4-enowego.

a $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$

CH_3

b $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

c $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

d $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
- Podaj nazwę systematyczną każdego z następujących związków:

a $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$

CH_3 Cl

b $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$

Cl CH_3

c $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Cl
 CH_3

d $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH}$

Cl
 CH_3
- Dane są następujące związki chemiczne:

a

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ | \quad | \quad // \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$$

b

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C} \\ | \quad || \quad // \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{OH} \end{array}$$

c

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ | \quad // \\ \text{CH}_2 \quad \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

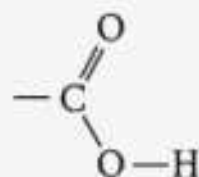
d

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \\ | \quad // \\ \text{CH}_2 \quad \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

 - Podaj nazwy systematyczne wszystkich związków.
 - Ustal, które związki są względem siebie izomerami.

PODSUMOWANIE LEKCJI

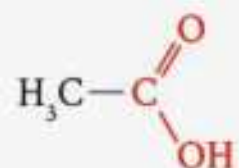
- Kwasy karboksylowe są związkami zawierającymi grupę karboksylową.



- Nazwę systematyczną tworzy się w ten sposób, że do nazwy macierzystego węglowodoru dodajemy słowo *kw*as i przyrostek -owy. Atomy w łańcuchu numerujemy tak, aby grupa funkcyjna miała najniższy lokant.
- Nazwy zwyczajowe kwasów karboksylowych są powszechnie używane. Niektórych z nich są tak powszechne, że zostały uznane za nazwy systematyczne.

Przykład:

Nazwa systematyczna: kwas octowy



2. Otrzymywanie kwasów karboksylowych

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, jak przebiega reakcja utleniania etanolu manganianem(VII) potasu w środowisku kwasowym;
- poznasz sposoby otrzymywania kwasów karboksylowych.

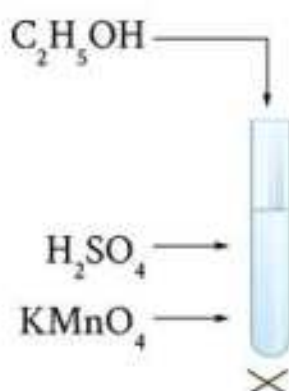
Etanol jest obecny w różnego rodzaju napojach alkoholowych. Kiedy zostawimy na kilka dni otwartą butelkę piwa lub wina, napój uzyskuje kwaśny, ostry smak octu. Jest to rezultat utleniania etanolu tlenem z powietrza do kwasu octowego.

2.1. Metody otrzymywania kwasów karboksylowych

Doświadczenie

Reakcja etanolu z manganianem(VII) potasu w zakwaszonym roztworze wodnym

Schemat:



Opis:

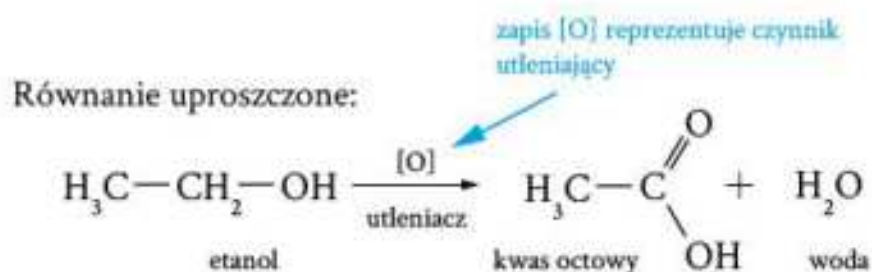
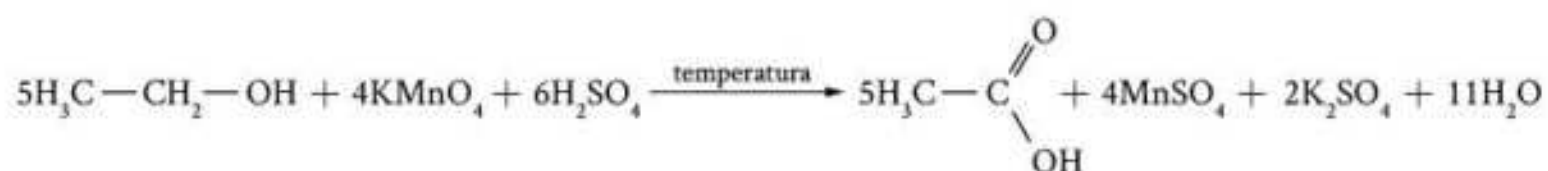
Umieść w probówce kilka kryształów manganianu(VII) potasu i dodaj $0,5\text{ cm}^3$ rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Następnie dodaj 10 cm^3 etanolu i delikatnie ogrzewaj w płomieniu palnika. Zbadaj ostrożnie zapach mieszaniny reakcyjnej.

Obserwacje:

Roztwór manganianu(VII) potasu po dodaniu etanolu i ogrzaniu odbarwił się. Produkt reakcji miał zapach octu.

Wnioski:

Kwas octowy można otrzymać w wyniku utleniania etanolu z równoczesną redukcją jonu manganianowego(VII) do jonu manganu(II) w kwaśnym roztworze.



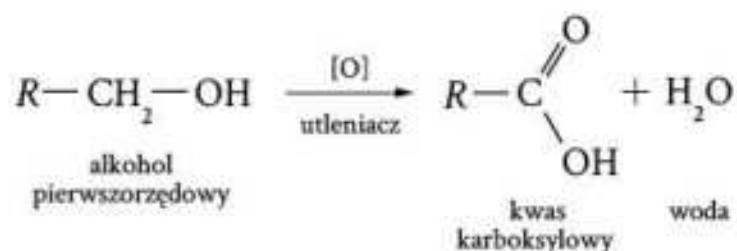


Rys. 2.1. Kiedy do zakwaszonego roztworu manganianu(VII) potasu dodajemy etanol, następuje stopniowe odbarwienie roztworu.

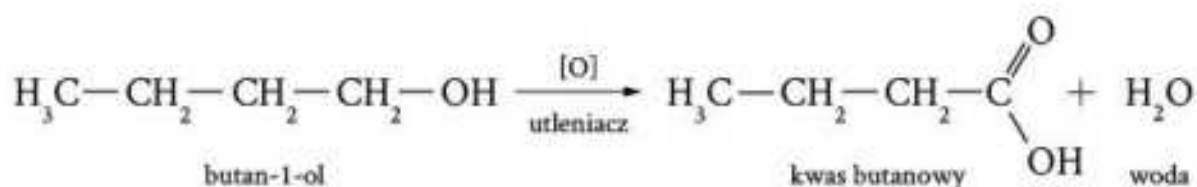
utlenianie
alkoholi pierwszo-
rzędowych

Utlenianie alkoholi pierwszorzędowych

- Kwasy karboksylowe można otrzymać w laboratorium metodą utleniania alkoholi pierwszorzędowych za pomocą silnych utleniaczy, takich jak: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i MnO_4^- .



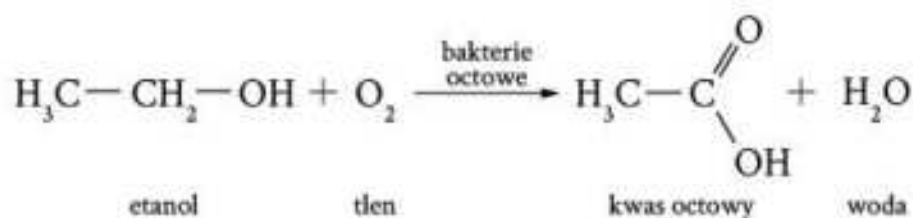
Zazwyczaj najlepszym wyborem jest kwasowy wodny roztwór manganianu(VII) potasu. Na przykład utlenianie butan-1-olu manganianem(VII) potasu w obecności kwasu siarkowego(VI) prowadzi do otrzymania kwasu butanowego.



metody fermenta-
cyjne otrzymywa-
nia kwasów

Metody fermentacyjne

- Kwas octowy był znany już w starożytności. Otrzymywano go ze skwaśnialego wina gronowego. Współczesna metoda produkcji octu używanego jako przyprawy kuchennej opiera się na tej samej zasadzie. Etanol jest utleniany w obecności tlenu atmosferycznego pod działaniem enzymów wytwarzanych przez niektóre mikroorganizmy.



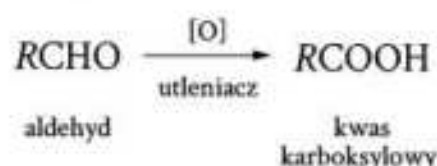
Ten proces nosi nazwę fermentacji octowej.

Fermentacja octowa – proces utleniania etanolu do kwasu octowego tlenem atmosferycznym w obecności bakterii.

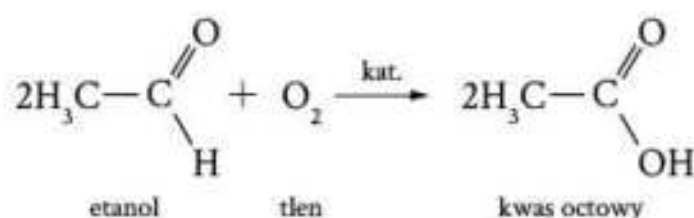
Utlenianie aldehydów

Inną metodą otrzymywania kwasów karboksylowych jest utlenianie aldehydów. Reakcja ta zachodzi z łatwością, więc można zastosować nawet łagodne utleniacze, na przykład jony metali Ag^+ , Cu^{2+} .

utlenianie aldehydów



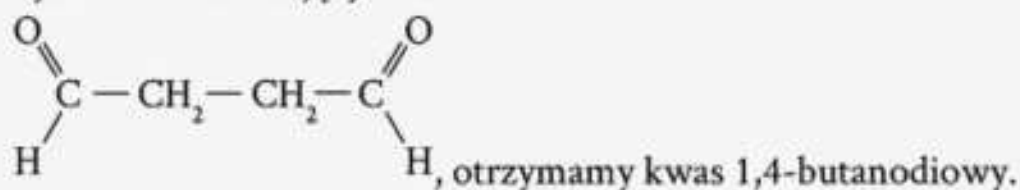
Kwas octowy na skalę przemysłową produkuje się przez katalityczne utlenianie etanolu (aldehydu octowego). Kwas ten jest stosowany do produkcji tworzyw sztucznych i rozpuszczalników oraz jako substrat do otrzymywania leków, środków ochrony roślin, barwników i farb.



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Oceń prawdziwość zadań. Odpowiedź zapisz w zeszycie.

A. Działając czynnikiem utleniającym na

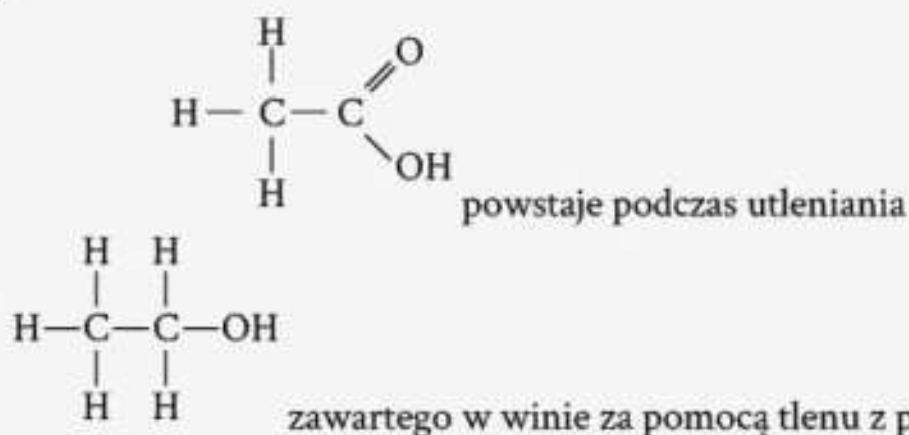


B. Kwas cyklopentanokarboksylowy jest produktem utleniania



C. Kwas 2-metylopropanowy jest końcowym produktem utleniania 2-metylopropanalu.

D. Związek

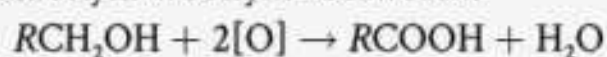


2. Podaj nazwę i narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne głównych produktów reakcji utleniania silnym środkiem utleniającym następujących związków:
a) etanal, b) butanolu, c) cykloheksanokarboaldehydu, d) fenylometanolu.
3. Posługując się wzorami półstrukturalnymi, zapisz w zeszycie równanie reakcji tworzenia kwasu pentanowego z pentan-1-olu (użyj [O] dla reprezentowania utleniacza).
4. Przy produkcji octu spirytusowego wykorzystuje się proces fermentacji octowej.
a) Stosując wzory półstrukturalne, zapisz w zeszycie równanie reakcji zachodzącej podczas fermentacji octowej.
b) Podaj nazwę czynnika utleniającego.
c) Wskaż katalizator tego procesu.
5. Zapisz w zeszycie równania reakcji (użyj [O] dla reprezentowania utleniacza), które należy przeprowadzić, aby z odpowiedniego aldehydu otrzymać kwas karboksylowy, którego masa cząsteczkowa wynosi tyle samo, co masa cząsteczkowa etanolu.

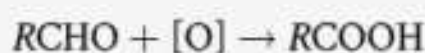
PODSUMOWANIE LEKCJI

Aby otrzymać kwasy karboksylowe, przeprowadza się reakcje:

- utleniania alkoholi pierwszorzędowych za pomocą silnych utleniaczy, takich jak mangan(VII) potasu w zakwaszonym wodnym roztworze:



- utleniania aldehydów:



3. Badanie właściwości kwasu mrówkowego

NA TEJ LEKCJI:

- opisziesz właściwości fizyczne i chemiczne kwasu mrówkowego;
- dowiesz się, jak utlenić kwas mrówkowy;
- wyjaśnisz, dlaczego kwas mrówkowy ma właściwości redukujące.

występowanie
kwasu
mrówkowego

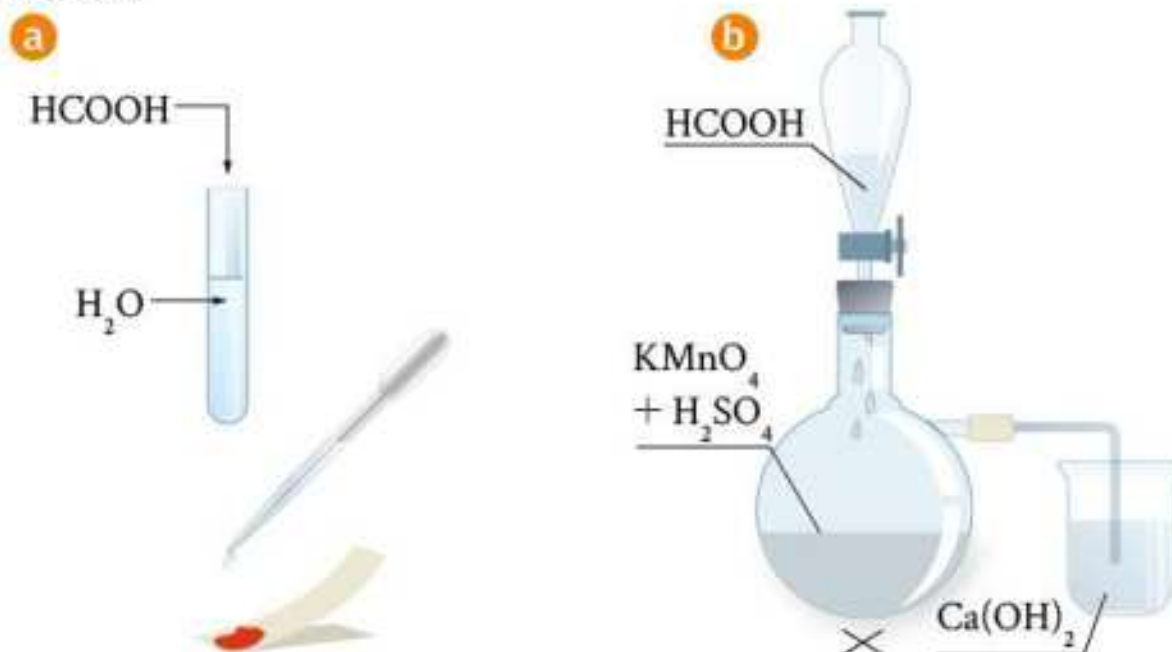
- ▶ Jednym ze składników jadu wstrzykiwanego przez czerwone mrówki jest kwas mrówkowy. Jego wnikięcie w skórę wywołuje silny ból. Kwas mrówkowy występuje w soku komórkowym włosków parzących pokrzyw. Jest wydziela-

ny także przez rosiczki – rośliny owadożerne – w celu rozpuszczenia zdobyczy. Kwas mrówkowy wyróżnia się spośród innych związków należących do kwasów karboksylowych swoimi szczególnymi właściwościami wynikającymi bezpośrednio z budowy cząsteczki.

Doświadczenie

Badanie właściwości kwasu mrówkowego (kwasu metanowego)

Schemat:



Opis:

- Określ stan skupienia i barwę kwasu mrówkowego. Zbadaj jego zapach, rozpuszczalność w wodzie i odczyn roztworu wodnego.
- Zestaw aparaturę, jak pokazano na schemacie b. Do kolby okrągłodennej z boczną rurką wlej kilka cm^3 rozcieńczonego roztworu manganianu(VII) potasu i dodaj kilka kropel roztworu kwasu siarkowego(VI). Wlej do wkraplacza kilka cm^3 stężonego roztworu kwasu mrówkowego. Teraz otwórz kran wkraplacza i delikatnie ogrzewaj kolbę z mieszaniną reakcyjną. Wydobywający się z zestawu gaz wprowadź do naczynia z wodą wapienną.

Obserwacje:

- Kwas mrówkowy jest bezbarwną cieczą o ostrym, duszącym zapachu. Z wodą tworzy jedną fazę. Pod wpływem roztworu kwasu mrówkowego uniwersalny papierek wskaźnikowy barwi się na czerwono.
- Fioletowy roztwór manganianu(VII) potasu odbarwił się, gdy wiano do niego kwas mrówkowy. Jednocześnie wydzielal się bezbarwny gaz. Pod wpływem tego gazu woda wapienna zmętniała.

właściwo-
ści kwasu
mrówko-
wego



Zestaw do utleniania kwasu mrówkowego: w kolbie znajduje się zakwaszony kwasem siarkowym(VI) roztwór manganianu(VII) potasu, w rozdzielaczu – roztwór kwasu mrówkowego, a w krystalizatorze – roztwór wody wapiennej;



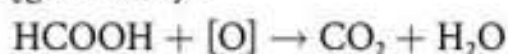
znacznie odbarwiony roztwór manganianu(VII) potasu po reakcji z kwasem mrówkowym;



woda wapienna zmętniała na skutek wydzielającego się gazu.

Wnioski:

- Kwas mrówkowy miesza się z wodą bez ograniczeń. Odczyn roztworu jest kwasowy.
- Manganian(VII) potasu w środowisku kwasowym utlenia kwas mrówkowy do dwutlenku węgla i wody.



Kwas mrówkowy jest reduktorem.

Zmętnienie wody wapiennej dowodzi, że gazowym produktem reakcji był tlenek węgla(IV):

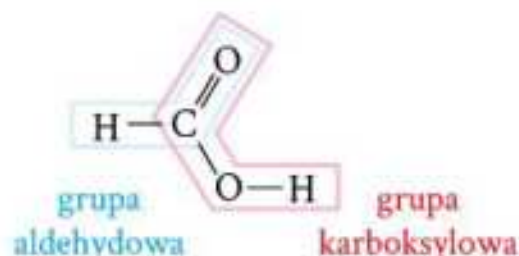


Kwas mrówkowy ma silne właściwości drażniące – w kontakcie ze skórą może powodować podrażnienia. Jako jedyny z kwasów karboksylowych ma **właściwości redukujące**.



Rys. 3.1. Kwas mrówkowy został po raz pierwszy otrzymany w 1670 r. w wyniku niszczyielskiej destylacji czerwonych mrówek

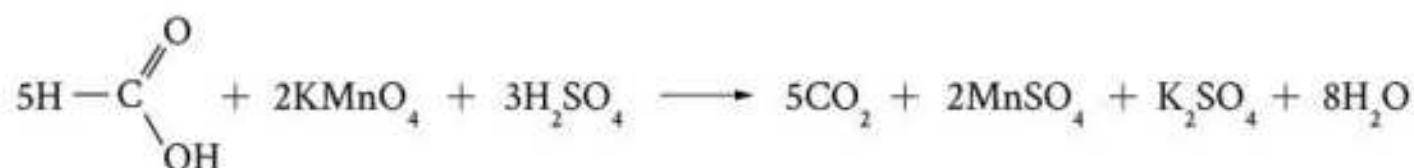
Zauważ, że kwas mrówkowy zawiera w cząsteczce grupę aldehydową (rys. 3.2.). Obecność tej grupy pozwala przewidzieć, że kwas mrówkowy ma właściwości redukujące, charakterystyczne dla związków zawierających grupę aldehydową.



Rys. 3.2. Wzór cząsteczki kwasu mrówkowego. Można w nim wyróżnić grupy karboksylową oraz aldehydową.

Gdyby wykonać podobną reakcję, w której zamiast kwasu mrówkowego użylibyśmy kwasu octowego, nie nastąpiłoby odbarwienie kwaśnego roztworu KMnO_4 , gdyż kwas octowy nie ma właściwości redukujących. Zwróć uwagę, że kwas mrówkowy zachowuje się tu w sposób wyjątkowy.

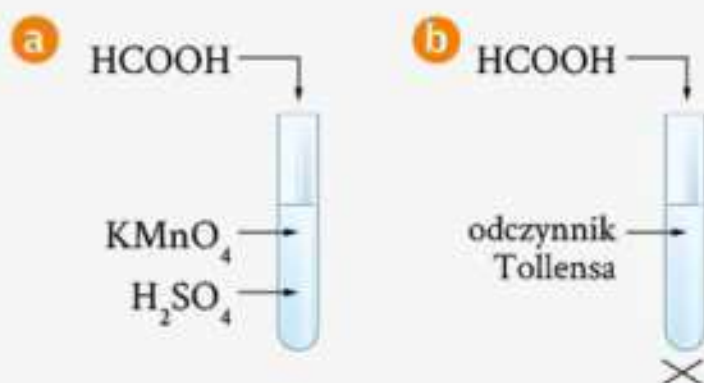
Próba Tollensa dla kwasu mrówkowego daje wynik pozytywny, ale srebro strąca się w formie czarnego osadu, zamiast tworzyć lustro srebrne (co ma miejsce w wypadku aldehydów). W reakcji z manganianem(VII) potasu w środowisku kwasowym kwas mrówkowy utlenia się do tlenku węgla(IV) i wody. Natomiast jony manganianowe(VII) redukują się do jonów manganu(II). Utlenianie kwasu mrówkowego można zapisać za pomocą równania:



Rys. 3.3. Kwas mrówkowy jest konserwantem dodawanym do soków owocowych i wędzonych ryb.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

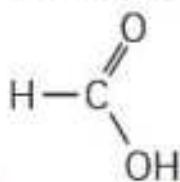
- Oceń prawdziwość zdań na temat kwasu mrówkowego. Zapisz odpowiedź w zeszycie.
 - Jest to duszący gaz.
 - Daje pozytywny wynik próby Tollensa.
 - Jego właściwości chemiczne są typowe dla rodziny kwasów karboksylowych.
 - pH jego roztworu wodnego wynosi zdecydowanie powyżej 7.
 - Jest substancją parzącą i silnie trującą.
 - Ma właściwości bakteriobójcze.
- Wyjaśnij, dlaczego kwas mrówkowy odbarwia zakwaszony roztwór manganianu(VII) potasu, a kwas octowy go nie odbarwia.
- Do wodnego roztworu zawierającego manganian(VII) potasu i kwas siarkowy(VI) wprowadzono kwas mrówkowy. Napisz w zeszycie równanie zachodzącej reakcji (użyj [O] dla reprezentowania utleniacza).
- Napisz w zeszycie, co można zaobserwować podczas doświadczenia przedstawionego na schemacie.



- Uczeń otrzymał próbki kwasu octowego, kwasu mrówkowego i propanonu. Opisz w zeszycie, jak można odróżnić te związki na podstawie reakcji ze związkami utleniającymi i wskaźnikami kwasowo-zasadowymi.

PODSUMOWANIE LEKCJI

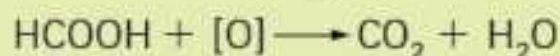
Kwas
mrówkowy



Kwas mrówkowy (kwas metanowy) – drażniący składnik jadu mrówek i pszczoł

Właściwości:

- bezbarwna ciecz
- ostry, duszący zapach
- parzący, trujący
- miesza się z wodą bez ograniczeń
- odczyn wodnego roztworu jest kwasowy
- ma właściwości redukujące, łatwo się utlenia



4. Struktura a właściwości kwasów karboksylowych

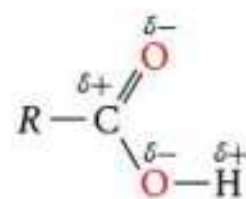
NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, dlaczego kwasy karboksylowe wykazują właściwości kwasowe;
- poznasz czynniki wpływające na moc kwasów karboksylowych;
- opisziesz właściwości fizyczne kwasów karboksylowych;
- dowiesz się, jaka jest współzależność między budową cząsteczki a właściwościami fizycznymi kwasów karboksylowych.

Najważniejszą cechą kwasów karboksylowych, wyróżniającą je spośród innych klas związków organicznych, jest ich kwasowość. Czynnikiem wpływającym na moc kwasów jest ich struktura.

4.1. Budowa grupy karboksylowej

Atomy w grupie karboksylowej są rozmieszczone jak we wzorze:



Ze względu na dużą różnicę elektroujemności atomów węgla, tlenu i wodoru grupa karboksylowa ma charakter silnie polarny. Na atomach węgla i wodoru jest cząstkowy ładunek dodatni, a na obu atomach tlenu – cząstkowy ładunek ujemny. Natomiast atom wodoru o cząstkowym ładunku dodatnim łatwo ulega odsczepieniu w formie jonu wodorowego, co nadaje kwasom karboksylowym właściwości kwasowe.

Doświadczenie

Badanie właściwości kwasowych kwasów karboksylowych

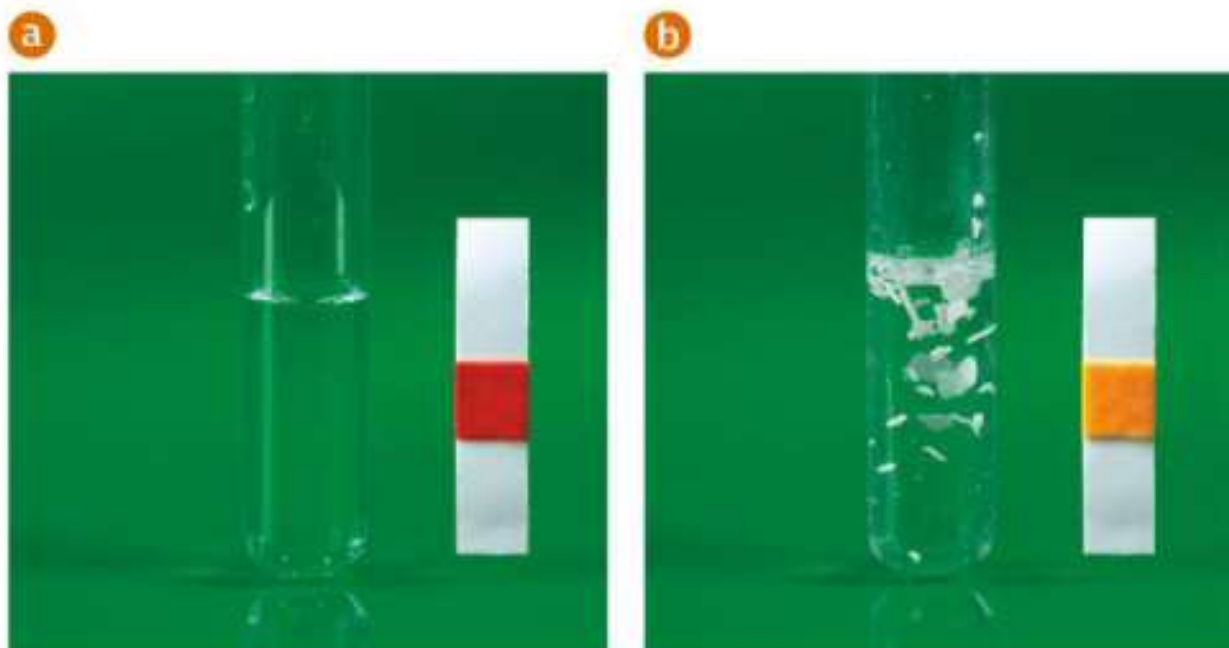
Opis:

Na uniwersalny papierek wskaźnikowy nanieś bagietką po jednej kropli badanych roztworów: kwasu octowego, kwasu cytrynowego i zawiesiny kwasu stearynowego w wodzie.

Obserwacje:

Uniwersalny papierek wskaźnikowy barwi się pod wpływem roztworu kwasu octowego i kwasu cytrynowego na kolor czerwony. Zawiesina kwasu stearynowego praktycznie nie zmienia zabarwienia papierka.





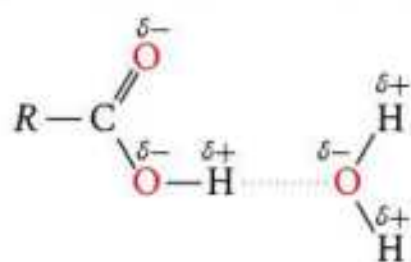
- a) Uniwersalny papierek wskaźnikowy barwi się pod wpływem roztworu kwasu octowego i kwasu cytrynowego na kolor czerwony.
- b) Zawiesina kwasu stearynowego praktycznie nie zmieniła zabarwienia uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

Wnioski:

Tylko najmocniejsze kwasy karboksylowe, takie jak kwas octowy i kwas cytrynowy, dysocjują w roztworze wodnym w takim stopniu, że barwią uniwersalny papierek wskaźnikowy na czerwono. Słabsze kwasy, na przykład kwas stearynowy, praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie. Ich stopień dysocjacji jest tak nikły, że uniwersalny papierek wskaźnikowy nie zmienia barwy.

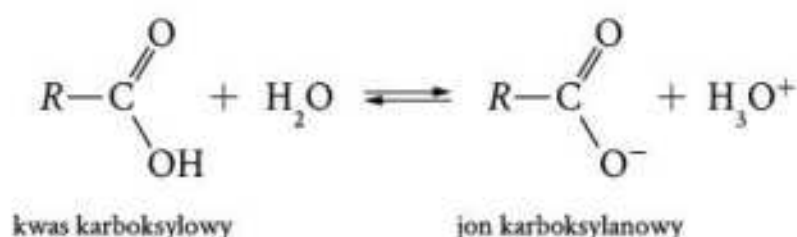
4.2. Kwasy karboksylowe – typowe słabe kwasy

Kwasy karboksylowe zawierające mniej niż sześć atomów węgla w cząsteczce są rozpuszczalne w wodzie. Jeśli taki kwas wprowadzimy do wody, wówczas atom wodoru silnie spolaryzowanego wiązania O–H w grupie karboksylowej jest przyciągany przez atom O polarnej cząsteczki H₂O (rys. 4.2.).

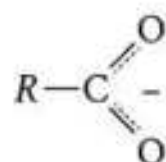


Rys. 4.2. Wiązanie O–H grupy karboksylowej jest silnie spolaryzowane, co sprzyja oddziaływaniu z polarnymi cząsteczkami wody.

W rezultacie wiązanie O–H kwasu pęka. Dysocjację kwasu karboksylowego z utworzeniem jonu karboksylanowego i jonu oksoniowego można przedstawić za pomocą równania:



Ujemny ładunek i charakter podwójnego wiązania są rozłożone na całą grupę karboksylanową. Taka delokalizacja ładunku ujemnego stabilizuje jon (sprawia, że jest on bardziej trwały).



Dlatego też równowaga reakcji dysocjacji kwasów karboksylowych jest przesunięta bardziej w prawą stronę (w kierunku tworzenia jonów) niż podobna równowaga reakcji dysocjacji w wypadku fenoli, w których podczas dysocjacji nie następuje delokalizacja ładunku. Kwasy karboksylowe są zatem silniejszymi kwasami niż fenole (tab. 4.1.).

Tab. 4.1. Porównanie stałych dysocjacji kwasu octowego i fenolu

Związek chemiczny	Stała dysocjacji K_a
kwas octowy	$1,7 \cdot 10^{-5}$
fenol	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Zgodnie z zasadą Le Chateliera, dodanie H_3O^+ (niskie pH) do środowiska reakcji sprzyja tworzeniu cząsteczek kwasu karboksylowego, a usuwanie H_3O^+ przez dodanie zasady (wysokie pH) – powstawaniu jonu karboksylanowego. Zatem pH roztworu determinuje formę, w której kwas istnieje w roztworze. Przy pH 7,4, które jest naturalnym pH płynów ustrojowych, dominuje forma karboksylanowa (kwasy są niemal całkowicie zdysocjowane). Dlatego, gdy mówimy o kwasach karboksylowych zawartych w płynach ustrojowych, wykorzystujemy nazwy jonów, na przykład kwas cytrynowy określamy jako cytrynian.

4.3. Moc kwasów karboksylowych

Miarą mocy kwasu jest **stała dysocjacji kwasu K_a** . Im większa wartość K_a , tym mocniejszy kwas. Stałą dysocjacji kwasu karboksylowego oblicza się na podstawie wyrażenia:

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

gdzie $[\text{RCOO}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ i $[\text{RCOOH}]$ oznaczają stężenia molowe (bez jednostek) jonu karboksylanowego, jonu wodorowego oraz niezdisocjowanego kwasu.

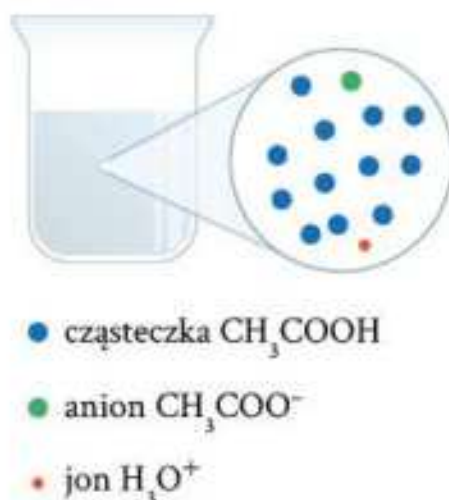
Kwas octowy w wodzie dysocjuje zgodnie z równaniem:



Wyrażenie na stałą dysocjacji tego kwasu ma więc postać:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Dla takich kwasów, jak octowy, propanowy i butanowy, stała dysocjacji K_a jest rzędu 10^{-5} (patrz tab. 4.2.). Oznacza to, że są to słabe kwasy. Zatem tylko niewielka część cząsteczek takiego kwasu dysocjuje w roztworze wodnym na jony, większość pozostaje niezdisocjowana.



Rys. 4.3. Kwas octowy jest słabym kwasem w wodzie. Występuje w roztworze głównie w postaci cząsteczek.

W szeregu homologicznym kwasów karboksylowych moc kwasów jest zbliżona do mocy kwasu octowego. Świadczy to o tym, że wpływ wydłużania się fragmentu węglowodorowego na kwasowość tych związków nie jest duży. Wyjątkiem jest tu kwas mrówkowy, który jest około 10 razy mocniejszy od kwasu octowego i dalszych homologów. Kwasy zawierające więcej niż jedną grupę karboksylową w cząsteczce są mocniejsze od kwasów z jedną grupą karboksylową. Porównaj pierwszą stałą dysocjacji K_{a1} kwasów szczawowego i cytrynowego ze stałą dysocjacji kwasu octowego (tab. 4.2.). Kwasy dikarboksylowe mają dwie stałe dysocjacji, ponieważ mogą tracić dwa jony wodorowe.

Tab. 4.2. Stałe dysocjacji niektórych kwasów karboksylowych

Nazwa kwasu	Wzór kwasu	Stała dysocjacji kwasu K_a
kwas metanowy (mrówkowy)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
kwas etanowy (octowy)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

Nazwa kwasu	Wzór kwasu	Stała dysocjacji kwasu K_a
kwas propanowy (propionowy)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
kwas butanowy (masłowy)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
kwas pentanowy (walerianowy)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
kwas etanodiowy (szczawowy)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$K_{a1} = 5,9 \cdot 10^{-4}$ $K_{a2} = 6,4 \cdot 10^{-5}$
kwas 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy (cytrynowy)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	$K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-4}$ $K_{a2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ $K_{a3} = 6,5 \cdot 10^{-7}$

Regułą jest, że moc kwasu wielokarboksylowego maleje w miarę utraty jonów wodorowych, $K_{a1} > K_{a2} > \dots$, ponieważ trudniej jest odłączyć dodatnio naładowany jon wodoru od ujemnego jonu niż od obojętnej cząsteczki.

4.4. Moc kwasu a obecność innych grup funkcyjnych

Obecność w cząsteczce grup funkcyjnych zawierających atomy o wysokiej elektroujemności, na przykład tlenu, chloru lub fluoru, zwiększa moc kwasu. Porównaj stałą dysocjacji kwasu propanowego i kwasu mlekowego (tab. 4.3.). To zwiększenie mocy kwasu jest spowodowane przyciąganiem przez elektroujemny atom wiążących par elektronowych, co sprzyja polaryzacji wiązania O-H i w konsekwencji ułatwia oderwanie jonu wodorowego.

Kwasy chlorooctowe są silniejszymi kwasami niż kwas octowy (tab. 4.3.). Dzieje się tak, ponieważ atomy chloru mają działanie ściągające elektrony, więc zmniejszają gęstość ładunku ujemnego na grupie COO^- jonu karboksylanowego, co czyni go trwalszym i przesuwa równowagę reakcji dysocjacji w prawo (w kierunku tworzenia jonów).

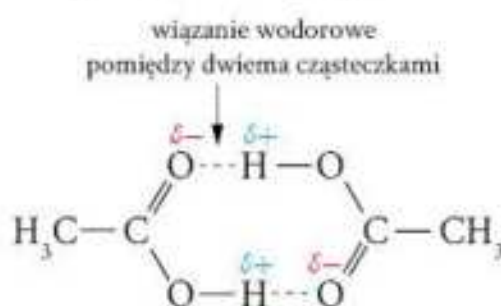
Tab. 4.3. Wpływ grupy funkcyjnej znajdującej się w cząsteczce kwasu na moc tego kwasu

Nazwa kwasu	Wzór kwasu	Stała dysocjacji kwasu K_a
kwas octowy	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
kwas propanowy (propionowy)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
kwas 2-hydroksypropanowy (mlekowy)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$
kwas chlorooctowy	CH_2ClCOOH	$1,3 \cdot 10^{-3}$
kwas dichlorooctowy	CHCl_2COOH	$5,5 \cdot 10^{-2}$
kwas trichlorooctowy	CCl_3COOH	$2,3 \cdot 10^{-1}$

Bezwodny kwas octowy jest nazywany lodowatym kwasem octowym, ponieważ jego temperatura topnienia wynosi $16,2^\circ\text{C}$. Oznacza to, że w umiarkowanie zimny dzień krzepnie, tworząc kryształy podobne do lodu.

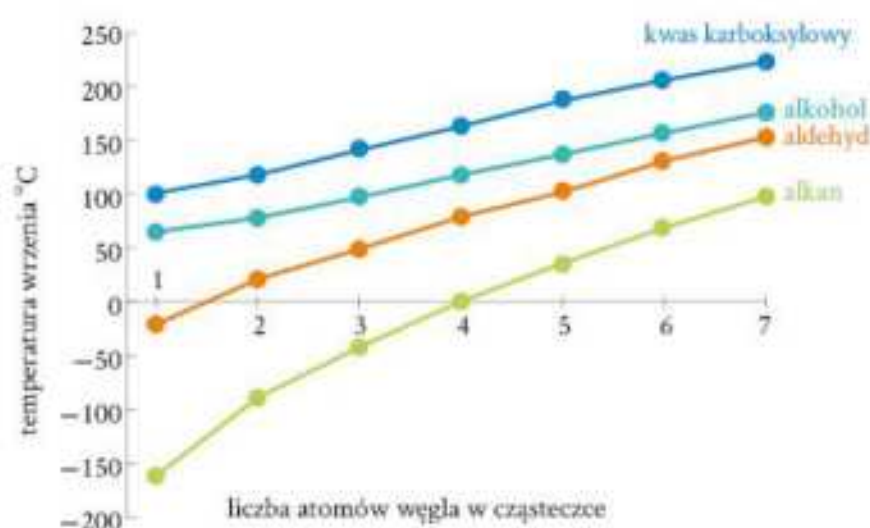
4.5. Temperatury wrzenia

Kwasy karboksylowe mają najwyższe temperatury wrzenia ze wszystkich typów związków organicznych, o których była mowa do tej pory. Tak wysokie temperatury wrzenia kwasów karboksylowych wynikają z dużej polarności cząsteczek i silnych wiązań wodorowych. W ciekłym kwasie karboksylowym dwie cząsteczki połączone dwoma wiązaniami wodorowymi mogą tworzyć dimery, co przedstawiono schematycznie na rysunku 4.4. W stanie gazowym kwasy występują głównie w formie pojedynczych cząsteczek. Do rozdzielenia dimerów potrzeba dodatkowej energii, co skutkuje tym, że temperatura wrzenia kwasu karboksylowego jest wyższa niż aldehydu i alkoholu o podobnych masach cząsteczkowych, których dimeryzacja nie dotyczy.



Rys. 4.4. Dimer, czyli para cząsteczek połączonych dwoma wiązaniami wodorowymi.

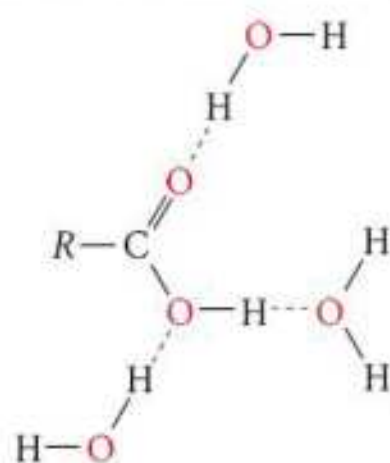
W szeregu homologicznym kwasów karboksylowych o prostych łańcuchach węglowych temperatura wrzenia wzrasta wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, gdyż siły oddziaływania między cząsteczkami wzrastają wraz ze wzrostem ich masy (rys. 4.5.).



Rys. 4.5. Temperatury wrzenia różnych grup związków. Wszystkie związki z wykresu mają proste łańcuchy węglowe.

4.6. Rozpuszczalność w wodzie

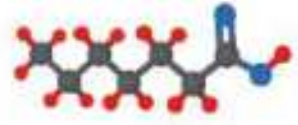
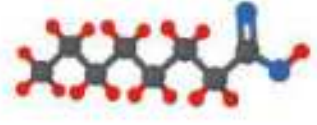
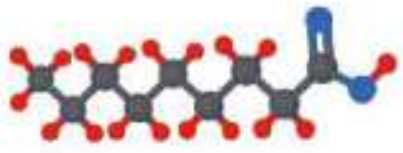
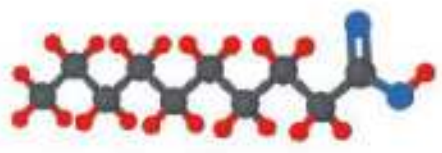
W obecności wody nie obserwuje się dimeryzacji kwasów karboksylowych. Wiązania wodorowe tworzą się między cząsteczkami wody i grupą karbonylową oraz hydroksylową pojedynczej cząsteczki kwasu (rys. 4.6.).



Rys. 4.6. Oddziaływanie grupy karboksylowej z cząsteczkami wody za pomocą wiązań wodorowych, które tworzą atom wodoru oraz jeden z atomów tlenu grupy karboksylowej.

Wiązanie wodorowe warunkuje dobrą rozpuszczalność w wodzie kwasów karboksylowych o krótkich łańcuchach. Kwasy karboksylowe do czterech atomów węgla w cząsteczce rozpuszczają się w wodzie w każdym stosunku (rys. 4.7.). Jednak rozpuszczalność gwałtownie maleje ze wzrostem części węglowodorowej cząsteczki kwasu karboksylowego. To dlatego, że cząsteczka kwasu karboksylowego składa się z dwóch części: polarnej grupy karboksylowej, która przyciąga cząsteczki wody, i niepolarnego łańcucha węglowego, który odpycha cząsteczki wody. Dłuższy łańcuch węglowodorowy mocniej odpycha cząsteczki wody i dąży do zerwania wiązań wodorowych. Silne wiązania wodorowe są zastępowane znacznie słabszymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Ze wzrostem liczby atomów węgla obecność grupy funkcyjnej ma coraz mniejszy wpływ na fizyczne właściwości związku. Dlatego kwasy karboksylowe o dużej

masie cząsteczkowej, takie jak kwas dekanowy, praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie.

Kwasy				
Rozpuszczalność g/100 g H_2O				
	kwas mrówkowy	kwas octowy	kwas propanowy	kwas butanowy
	dobrze rozpuszcza się w każdym stosunku			
				
	kwas pentanowy	kwas heksanowy	kwas heptanowy	kwas oktanowy
	5,0 g/100 g	1,1 g/100 g	0,25 g/100 g	0,07 g/100 g
				
	kwas nonanowy	kwas dekanowy		
	0,03 g/100 g	0,015 g/100 g		

Rys. 4.7. Rozpuszczalność w wodzie kwasów karboksylowych.

4.7. Stan skupienia

Kwasy karboksylowe o niskiej masie cząsteczkowej (C_1 – C_8) są cieciami. Kwasy zawierające więcej niż 9 atomów węgla w cząsteczce są woskowatymi białymi ciałami stałymi.



Rys. 4.8. Kwas stearynowy $H_3C-(CH_2)_{16}-COOH$ jest używany do produkcji świec i kredek świecowych; zmieszany z parafiną tworzy wosk, z którego wyrabia się świece.

4.8. Zapach

Wiele kwasów karboksylowych ma silny i zazwyczaj nieprzyjemny zapach. Kwas mrówkowy ma silną, drażniącą woń. Charakterystyczny smak i zapach octu są spowodowane obecnością od 6% do 10% kwasu octowego w roztworze wodnym. Ciekłe kwasy karboksylowe – od kwasu propanowego do kwasu dekanowego – również mają ostre i nieprzyjemne zapachy. Kwas butanowy znajduje się w pocie, jest on częściowo odpowiedzialny za zapach charakterystyczny dla szatni i brudnych skarpet. Zapach kwasu pentanowego jest jeszcze bardziej nieprzyjemny, bo przypomina woń obornika. Natomiast zapach kwasu heksanowego jest podobny do woni wydzielanej przez stare kozły. Jego nazwa zwyczajowa – kwas kapronowy – pochodzi od łacińskiego słowa *caper* oznaczającego kozę.



Rys. 4.9. Kwas propanowy powoduje lekko gorzki posmak wielu serów, a ich bukiet zapachowy jest zasługą kwasu butanowego występującego również w zjełczałym maśle. Stąd nazwa zwyczajowa – kwas masłowy.

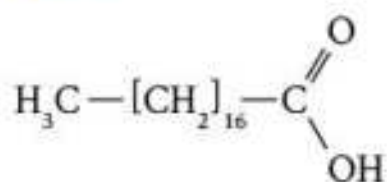
4.9. Smak

Spożywcze kwasy karboksylowe, na przykład kwas octowy, cytrynowy, jabłkowy i winowy, mają ostry smak. Kwaśny smak jogurtów, kiszonych ogórków i kiszonej kapusty jest spowodowany obecnością kwasu mlekowego.



Rys. 4.10. Kwasy karboksylowe są stosowane jako przyprawy zakwaszające.

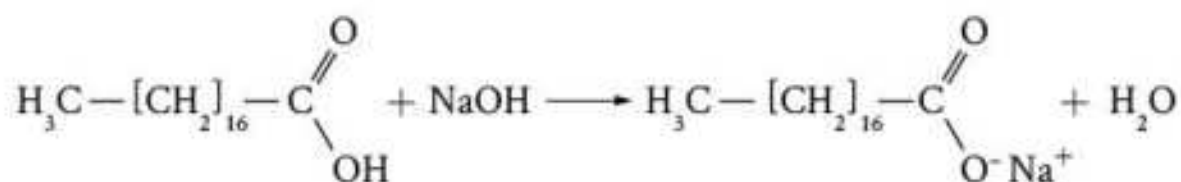
Przykład



Wyjaśnij, dlaczego kwas stearynowy, który jest trudno rozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się w 6-molowym roztworze wodorotlenku sodu.

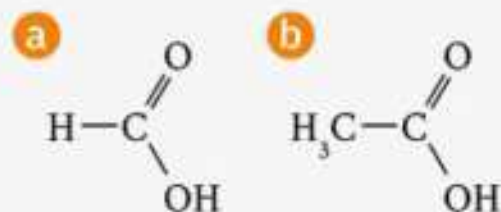
Rozwiązanie:

Kwas stearynowy reaguje z $\text{NaOH}_{(aq)}$, tworząc rozpuszczalną w wodzie sól – stearynian sodu.



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

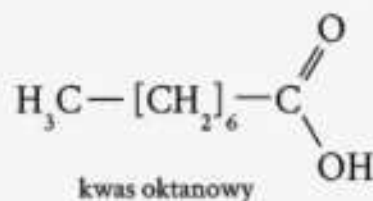
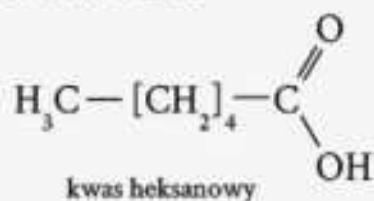
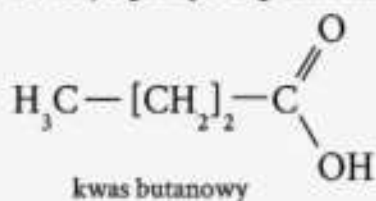
- Oceń prawdziwość zdań. Odpowiedź zapisz w zeszycie.
 - Kwasy karboksylowe podwyższają stężenie jonów H_3O^+ po wprowadzeniu ich do wody.
 - W roztworze kwasu octowego stężenie anionów octanowych jest większe od stężenia cząsteczek CH_3COOH .
 - Kwas octowy jest kwasem mocniejszym od kwasu mrówkowego.
 - Grupa karboksylowa jest silnie spolaryzowana, co sprzyja oddziaływaniu z polarnymi cząsteczkami wody.
- Zidentyfikuj grupę funkcyjną w kwasie mrówkowym, która jest odpowiedzialna za właściwości: a) kwasowe, b) redukujące.
- Napisz w zeszycie równanie reakcji zachodzącej po wprowadzeniu następujących związków do wody:



- Do naczynia z lodowatym (bezwodnym) kwasem octowym wprowadzono paleczki grafitowe urządzenia pokazanego na rysunku. Następnie małymi porcjami dolewano wodę i mieszano. Na początku żarówka nie świeciła się, ale w miarę dodawania wody zaczęła świecić i świeciła coraz mocniej. Wyjaśnij zmiany natężenia światła żarówki w zestawie.



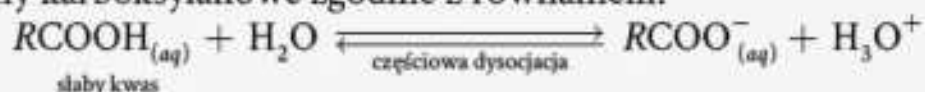
- Przyporządkuj wymienionym kwasom odpowiednie właściwości. Zapisz rozwiązanie w zeszycie.
 - ciało stałe, B. ciecz, C. tworzy dimery, D. ostry zapach, E. rozpuszcza się w wodzie bez ograniczeń, F. nie miesza się z wodąI. kwas octowy, II. kwas stearynowy
- Rozpuszczalność w wodzie kwasu heksanowego wynosi ok. $1 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ wody. Wyjaśnij, która część cząsteczki przyczynia się do dobrej rozpuszczalności w wodzie, a która ją ogranicza.
- Kwas pentanowy, heptanal i heptan-1-ol mają w przybliżeniu taką samą masę cząsteczkową. Uporządkuj w zeszycie te związki w kolejności wzrastającej temperatury wrzenia.
- Rozstrzygnij, który z następujących kwasów będzie miał:
 - najwyższą temperaturę wrzenia,
 - najlepszą rozpuszczalność w wodzie.



9. Wyjaśnij przyczynę bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie pierwszych czterech związków w szeregu homologicznym kwasów karboksylowych.
10. Wskaż, które z poniższych cieczy nie zawierają kwasu karboksylowego.
ocet winny, gazowana woda mineralna, świeżo przygotowana woda stolowa, sok winogronowy, coca-cola

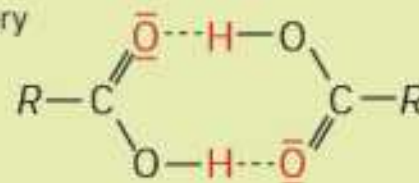
PODSUMOWANIE LEKCJI

- Wszystkie kwasy karboksylowe są słabymi kwasami.
- Jeżeli kwasy karboksylowe zawierają mniej niż sześć atomów węgla w cząsteczce, są rozpuszczalne w wodzie i tworzą kwaśne roztwory ($\text{pH} < 7$) ze względu na obecność jonów H_3O^+ .
- Kwasy karboksylowe ulegają w wodzie tylko w nieznacznym stopniu dysocjacji na jony wodorowe i jony karboksylanowe zgodnie z równaniem:

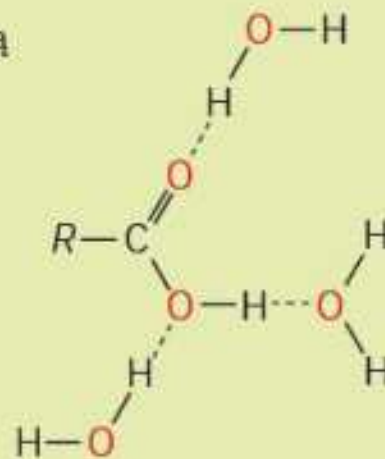


Kwasy karboksylowe

- są polarne i tworzą dimery



- z cząsteczkami wody tworzą wiązania wodorowe



- mają wysokie temperatury wrzenia

wzrost
 kwasy karboksylowe
 alkohole
 aldehydy
 temperatura wrzenia

5. Względna moc kwasów organicznych i nieorganicznych

NA TEJ LEKCJI:

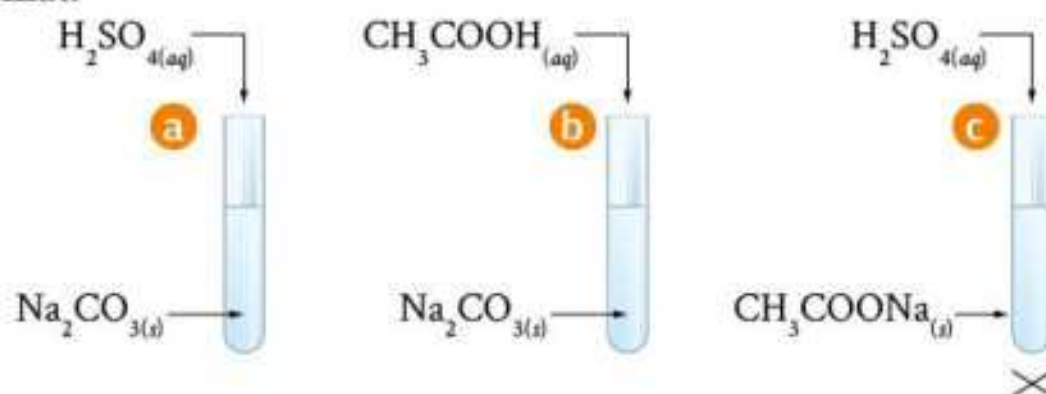
- porównasz moc wybranych kwasów na podstawie wyników doświadczenia;
- wyjaśnisz, czym kwasy karboksylowe różnią się od kwasów mineralnych.

Kwas węglowy znajduje się w bezalkoholowych napojach gazowanych, szampanie, we krwi, a nawet w deszczu. Do marynowania warzyw stosujemy ocet, który jest 5-procentowym roztworem kwasu octowego. Kwas siarkowy(VI) bywa nazywany krwią przemysłu chemicznego, ponieważ jest używany w wielu kluczowych syntezach. Kwasy H_2CO_3 , CH_3COOH i H_2SO_4 mają różną moc, co można udowodnić, przeprowadzając proste doświadczenie.

Doświadczenie

Porównanie mocy kwasu octowego, kwasu węglowego i kwasu siarkowego(VI)

Schemat:



Opis:

Przygotuj trzy probówki. Do dwóch wsyp niewielką ilość stałego węglanu sodu. Do pierwszej dodaj kilka kropli 10-procentowego roztworu kwasu siarkowego(VI), do drugiej – kilka kropli 10-procentowego roztworu kwasu octowego, a do trzeciej wsyp niewielką ilość stałego octanu sodu i następnie dodaj kilka kropli 10-procentowego roztworu kwasu siarkowego(VI). Trzecią probówkę ogrzej w płomieniu palnika i po zagotowaniu ostrożnie powąchaj jej zawartość.

Obserwacje:

Zawartość probówek a i b intensywnie się pienila. Kwas siarkowy(VI) i kwas octowy burzliwie reagują z węglanem sodu z wydzielaniem bezbarwnego gazu w postaci pęcherzyków z charakterystycznym dźwiękiem. Z probówki c wydobywał się wyraźny zapach kwasu octowego.





A

węglan wapnia
z roztworem kwasu siarkowego(VI)



B

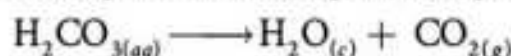
węglan wapnia
z roztworem kwasu octowego

Wnioski:

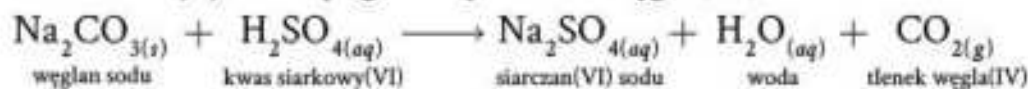
Kwas siarkowy(VI) jest kwasem mocniejszym od kwasu węglowego, ponieważ jako silniejszy wypiera kwas węglowy z węglanów – soli kwasu węglowego.



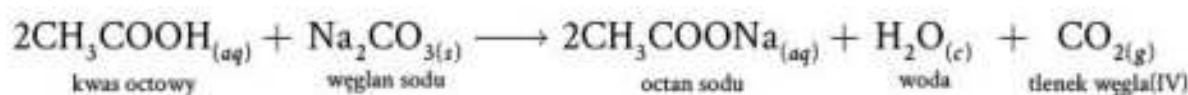
Kwas węglowy jest nietrwały i rozkłada się na wodę i tlenek węgla(IV).



Produktem reakcji jest więc gazowy tlenek węgla(IV).

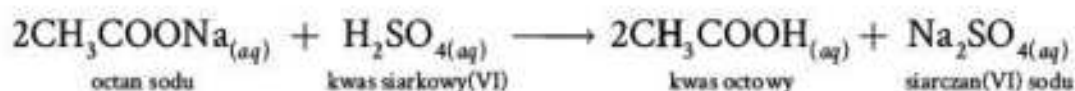


W parze kwas octowy i kwas węglowy mocniejszy jest kwas octowy, który wypiera kwas węglowy z węglanów.



Silne pienienie roztworu następuje wskutek wydzielania się tlenku węgla(IV).

Kwas siarkowy(VI) wypiera kwas octowy z octanów – soli kwasu octowego.



Na podstawie wyniku reakcji można ustalić, że kwas siarkowy(VI) jest kwasem mocniejszym od kwasu octowego.

Kwas siarkowy(VI) jest kwasem zdecydowanie silniejszym od kwasu octowego i kwasu węglowego. Chociaż kwas octowy zaliczamy do słabych kwasów, to jednak jest on kwasem mocniejszym od kwasu węglowego. Przeprowadzone doświadczenia pozwalają nam uszeregować badane kwasy według malejącej mocy: H_2SO_4 , CH_3COOH , H_2CO_3 .



Rys. 5.1. Kwasy karboksylowe znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach życia, między innymi w przemyśle spożywczym.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Ustal, jaką wspólną właściwość mają kwas octowy, kwas siarkowy(VI) i kwas węglowy.
2. Przepisz do zeszytu i uzupełnij poniższe równania lub napisz, że substancje nie reagują.
 - a) $\text{CH}_3\text{COOK}_{(aq)} + \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} \longrightarrow \dots$
 - b) $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} \longrightarrow \dots$
3. Przepisz do zeszytu i uzupełnij równania reakcji.
 - a) $\text{MgCO}_{3(s)} + \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} \longrightarrow \dots$
 - b) $\text{CH}_3\text{COONa}_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow \dots$
4. Wyjaśnij, dlaczego kwas octowy reaguje z węglanem sodu, a z siarczanem(VI) sodu nie.
5. Uszereguj podane kwasy od najmocniejszego do najslabszego.
kwas octowy, kwas azotowy(V), kwas mrówkowy, kwas węglowy
6. Wyjaśnij, co oznacza określenie *slaby kwas*.

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Względna moc kwasów można określić doświadczalnie na podstawie zdolności do wypierania reszty kwasowej z soli w roztworach.
- Kwas o większej mocy w reakcji z solą wypiera resztę kwasową pochodzącą ze słabszego kwasu, w wyniku czego powstaje słabszy kwas i sól mocniejszego kwasu.



6. Reakcje z udziałem kwasów, w których powstają sole, estry i amidy

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz właściwości chemiczne kwasów karboksylowych;
- opiszesz reakcje kwasów karboksylowych, w wyniku których powstają sole, estry i amidy;
- wykażesz podobieństwo we właściwościach chemicznych kwasów nieorganicznych i kwasów karboksylowych;
- wyjaśnisz, dlaczego wodny roztwór octanu sodu ma odczyn zasadowy.

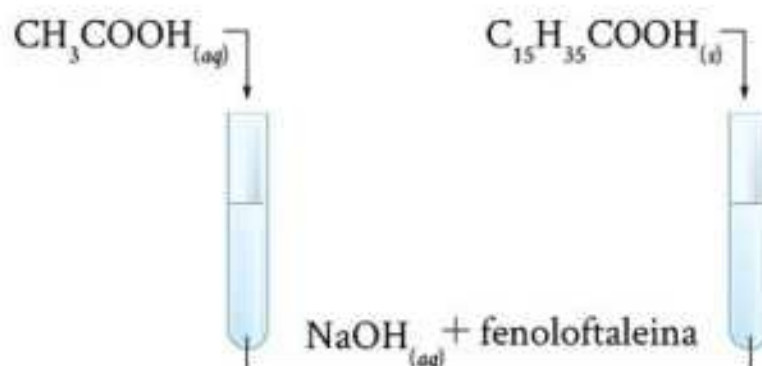
Po sparzeniu pokrzywą lub ukłuciu przez niektóre owady na skórze pojawiają się zaczerwienienia, gdyż wydzielina pokrzywy oraz jad pszczoł czy mrówek zawiera kwas mrówkowy wnikający w tkankę. Aby zneutralizować kwas, możemy podrażnione miejsce przemyć wodą wapienną ($\text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)}$) lub rozcieńczonym roztworem amoniaku ($\text{NH}_{3(aq)}$), bo mają odczyn zasadowy. Natomiast jad osy ma odczyn zasadowy, zatem miejsce użądlenia możemy przemyć octem. Kwasy karboksylowe reagują z wodorotlenkami w podobny sposób, jak kwasy nieorganiczne.

6.1. Reakcje kwasów karboksylowych, w wyniku których powstają sole

Reakcja z wodorotlenkiem metalu

Doświadczenie 1.

Otrzymywanie octanu sodu i stearynianu sodu w reakcji zobojętniania
Schemat:



Opis:

Do probówki wlej kilka cm^3 roztworu wodorotlenku sodu. Dodaj 2–3 krople roztworu fenoloftaleiny, po czym dodawaj roztwór kwasu octowego stopniowo za pomocą pipety. Wymieszaj zawartość probówki. Postępuj w ten sposób aż do momentu zmiany zabarwienia wskaźnika. Powtórz ten eksperyment, dodając małymi porcjami kwas stearynowy zamiast roztworu kwasu octowego.

Obserwacje:

Dodanie zarówno kwasu octowego, jak i kwasu stearynowego do roztworu wodorotlenku zabarwionego fenoloftaleiną powoduje zanikanie malinowego koloru roztworu.



A

roztwór wodorotlenku sodu
zabarwiony fenoloftaleiną

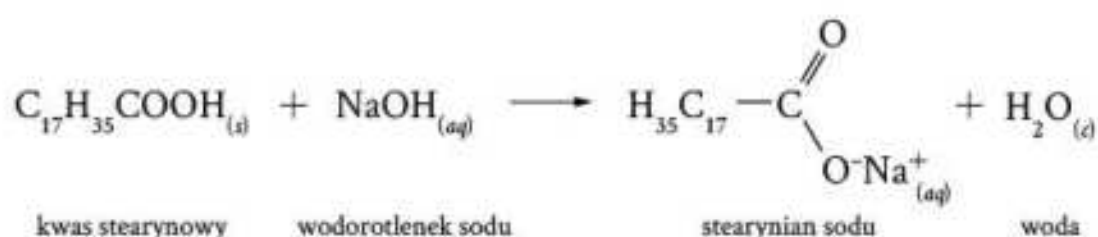
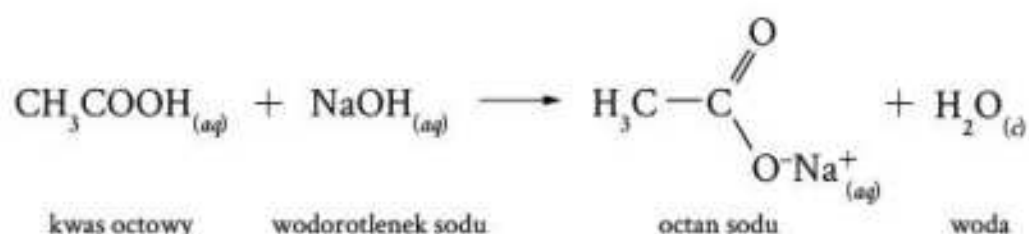


B

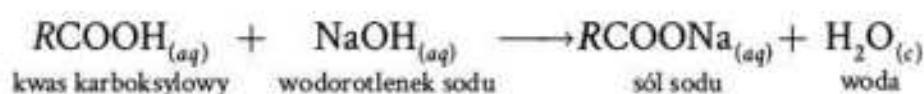
barwny roztwór wodorotlenku sodu
po dodaniu kwasu ulega odbarwieniu

Wnioski:

Kwas octowy i kwas stearynowy zobojętniają wodorotlenek sodu. Produktami obu reakcji są dobrze rozpuszczalne w wodzie sole i woda.

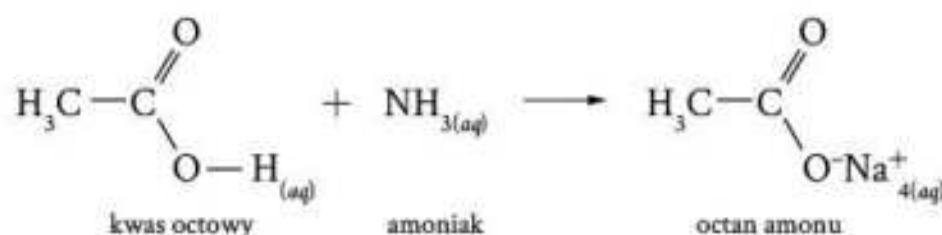


Wszystkie kwasy karboksylowe niezależnie od tego, czy są dobrze, czy trudno rozpuszczalne w wodzie, reagują z wodorotlenkiem sodu, wodorotlenkiem potasu i innymi wodorotlenkami w reakcji zobojętniania (neutralizacji) oraz tworzą sole karboksylanowe:

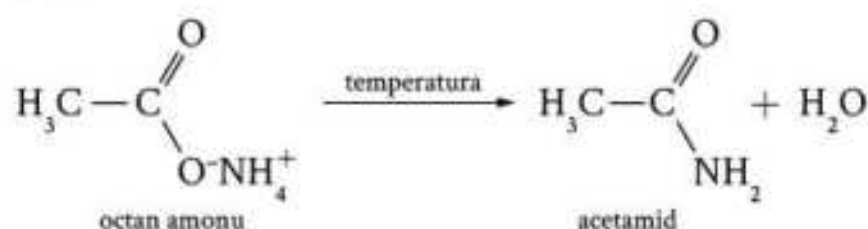


Reakcja z amoniakiem

W reakcji kwasów karboksylowych z amoniakiem powstają rozpuszczalne w wodzie sole amonowe, na przykład:

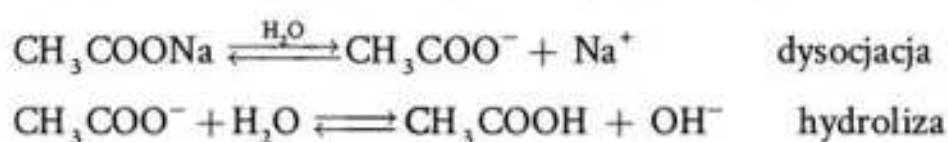


W wyniku ogrzewania soli amonowych otrzymuje się amidy (por. dział VI, temat 3.), na przykład:

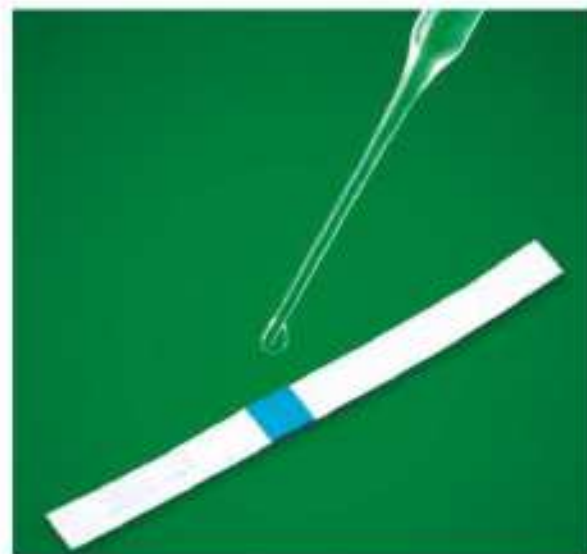


Zasadowy odczyn roztworu octanu sodu

Podczas rozpuszczania octanu sodu w wodzie roztwór staje się zasadowy (rys. 4.1.). Sól ulega dysocjacji i dostarcza jonów octanowych, które reagują z wodą w reakcji hydrolizy:



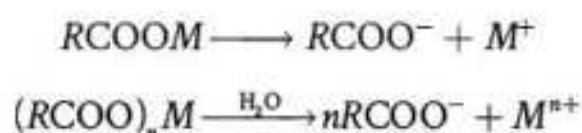
Rys. 4.1. Barwienie papierka uniwersalnego przez roztwór octanu sodu.



Sole kwasów karboksylowych

Sole kwasów karboksylowych są związkami jonowymi. W stanie stałym tworzą uporządkowany układ przestrzenny zbudowany z kationów i anionów karboksylanowych.

Sole kwasów karboksylowych są ciałami stałymi w temperaturze pokojowej i zazwyczaj są rozpuszczalne w wodzie ze względu na silne oddziaływanie z polarnym rozpuszczalnikiem. Ponieważ sole są mocnymi elektrolitami, to w roztworze wodnym dysocjują całkowicie:



gdzie n – wartościowość metalu, M – symbol metalu

$(\text{RCOO})_n\text{M}$ – sól kwasu karboksylowego, M^{n+} – kation metalu

RCOO^- – jon karboksylanowy

Uwaga

Pamiętaj, że suma ładunków dodatnich wszystkich kationów w soli musi się równać sumie ładunków ujemnych wszystkich anionów.

6.2. Nazwy soli kwasów karboksylowych

Nazwy soli kwasów tworzy się przez zamianę końcówki -owy na -(i)an.

Nazwy soli łańcuchowych kwasów dikarboksylowych (kwas -diowy) zyskują końcówkę -dionian. Nazwy przykładowych soli i ich macierzystych kwasów zebrano w tabeli 4.1.

Tab. 4.1. Pospolite sole i ich macierzyste kwasy karboksylowe

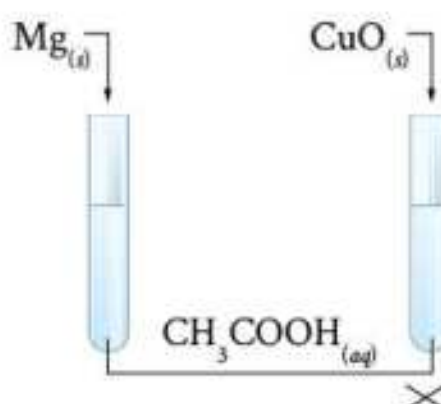
Sól	Kwas
metanian sodu (mrówczan sodu) HCOONa	kwas metanowy (kwas mrówkowy) HCOOH
etanian sodu (octan sodu) CH_3COONa	kwas etanowy (kwas octowy) CH_3COOH
propanian sodu $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$	kwas propanowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$
butanian sodu $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$	kwas butanowy $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$
pentanian sodu $\text{C}_4\text{H}_9\text{COONa}$	kwas pentanowy $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$
szczawian wapnia (etanodionian wapnia) $(\text{COO})_2\text{Ca}$	kwas szczawiowy (kwas etanodiowy) $(\text{COOH})_2$

6.3. Reakcje kwasów karboksylowych z metalami i tlenkami metali

Doświadczenie 2.

Otrzymywanie octanu magnezu i octanu miedzi(II)

Schemat:

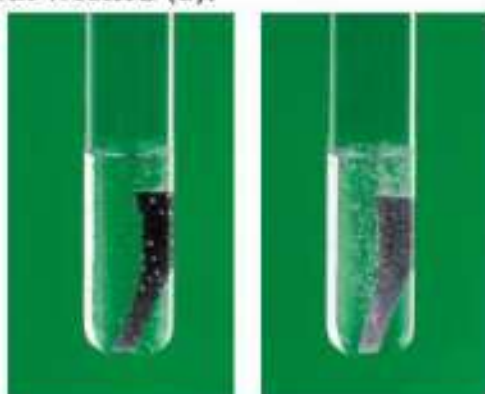


Opis:

Do dwóch probówek wlej po 5 cm^3 50-procentowego roztworu kwasu octowego. Następnie do jednej wrzuć kawałek wstążki magnezowej. Do drugiej probówki dodaj szczyptę tlenku miedzi(II) i ogrzewaj w płomieniu palnika.

Obserwacje:

Kwas octowy energicznie reaguje z magnezem z wydzieleniem bezbarwnego gazu (a). Natomiast z czarnym tlenkiem miedzi(II) daje roztwór o niebieskim zabarwieniu (b).



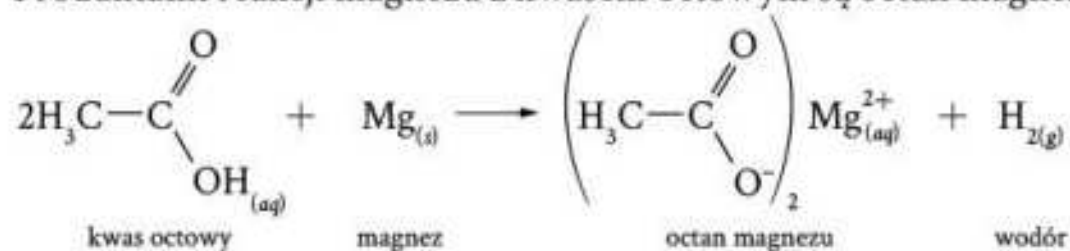
a) Wynik reakcji kwasu octowego z magnezem



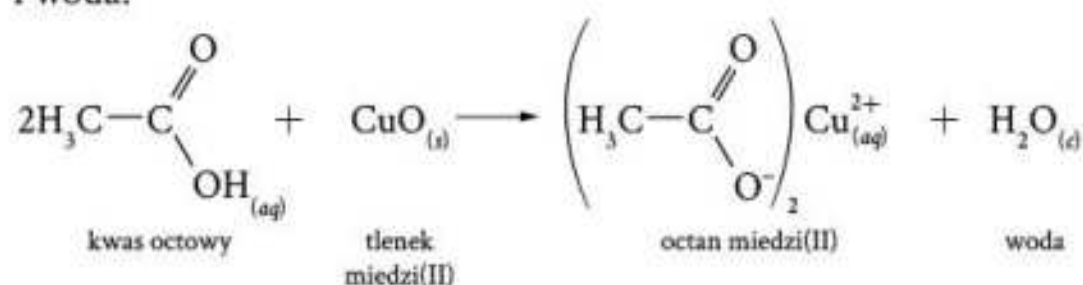
b) Wynik reakcji kwasu octowego z tlenkiem miedzi(II)

Wnioski:

Produktami reakcji magnezu z kwasem octowym są octan magnezu i wodór.



W reakcji tlenku miedzi(II) z kwasem octowym powstają octan miedzi(II) i woda.



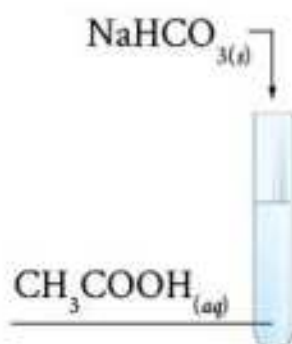
Kwasy karboksylowe, podobnie jak kwasy mineralne, reagują z aktywnymi metalami i tlenkami metali z utworzeniem soli. Zwróć uwagę, że w reakcjach tych oprócz soli produktem jest gazowy wodór lub woda.

6.4. Reakcje kwasów karboksylowych z solami słabych kwasów

Doświadczenie 3.

Reakcja kwasu octowego z wodorowęglanem sodu

Schemat:



Opis:

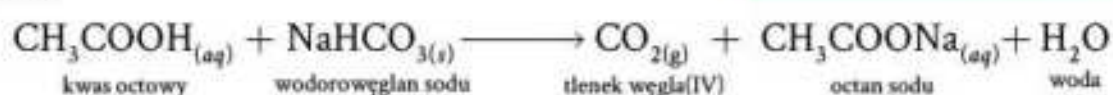
Do probówki wlej 5 cm³ 10-procentowego roztworu kwasu octowego. Następnie dodaj szczyptę stałego wodorowęglanu sodu.

Obserwacje:

W wyniku działania kwasem octowym na wodorowęglan sodu wydziela się bezbarwny gaz, co powoduje silne pienienie się roztworu.

Wnioski:

Kwas octowy reaguje z wodorowęglanem sodu. Produktami reakcji są octan sodu, tlenek węgla(IV) i woda.



Kwasy karboksylowe reagują z wodorowęglanami, tworząc rozpuszczalne w wodzie sole i kwas węglowy, który następnie rozkłada się na wodę i gaz – tlenek węgla(IV).

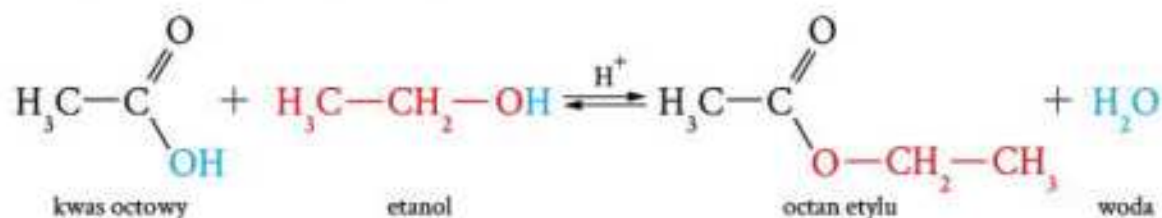
Tlenek węgla(IV) powstaje również w wyniku działania kwasem octowym na skały wapienne, takie jak wapień, marmur i kreda, których głównym składnikiem jest węglan wapnia.



Warto zauważyć, że reakcje tworzenia soli obejmują tylko atom wodoru grupy karboksylowej, który zostaje podstawiony jonem metalu. Pozostała część cząsteczki (jon karboksylanowy) nie ulega zmianie.

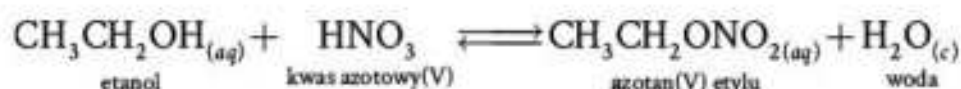
6.5. Reakcje kwasów karboksylowych z alkoholami

W reakcji kwasów karboksylowych z alkoholami powstają związki nazywane estrami. W wyniku tej reakcji podstawieniu ulega cała grupa –OH, będąca częścią grupy karboksylowej. Produktem reakcji kwasu octowego z etanolem jest octan etylu o przyjemnym zapachu:



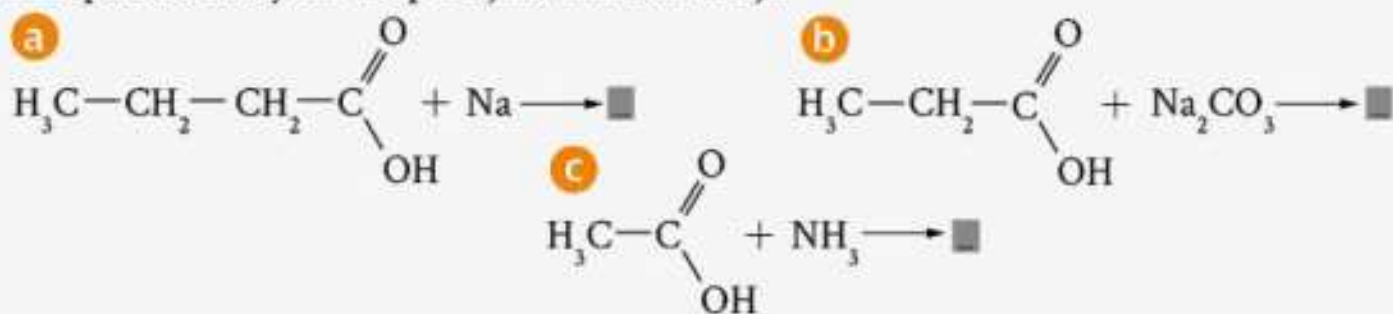
Reakcja kwasu karboksylowego z alkoholem jest nazywana **reakcją estryfikacji** (por. dział V). Niektóre tlenowe kwasy nieorganiczne, na przykład kwas siar-

kowy(VI) i kwas azotowy(V), mogą również reagować z alkoholami i tworzyć estry:

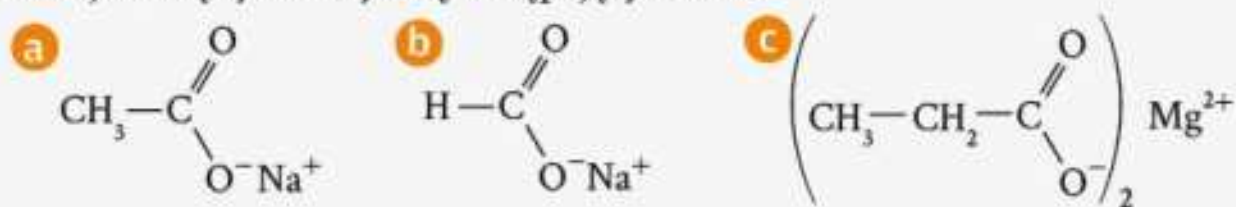


ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Przepisz zdania do zeszytu wraz z poprawnymi uzupełnieniami wybranymi z nawiasów.
Sole kwasów karboksylowych są związkami [kowalencyjnymi/jonowymi]. Między jonem karboksylanowym i jonem metalu występuje wiązanie [jonowe/kowalencyjne]. Atomy węgla w kryształach soli łączą się za pomocą wiązań [jonowych/kowalencyjnych]. Po dodaniu octanu sodu do wody pH roztworu [wzrasta/maleje/nie ulega zmianie].
- Oceń prawdziwość zdań. Zapisz odpowiedź w zeszycie.
 - Estry są organicznymi związkami powstałymi w reakcji kwasów z alkoholami.
 - W reakcji kwasu mrówkowego z węglanem sodu może powstać związek rozkładający się na gaz.
 - Jeśli substancja jest słabym kwasem, tak jak kwas octowy, to reakcja ze słabą zasadą, taką jak roztwór wodny amoniaku, nie zachodzi.
 - Podstawą tworzenia nazwy soli jest nazwa kwasu.
 - Niezależnie od tego, czy kwas karboksylowy jest rozpuszczalny w wodzie, czy też nie, jego sól sodowa zazwyczaj dobrze rozpuszcza się w wodzie.
- Przepisz do zeszytu i uzupełnij równania reakcji.



- Potasowa sól kwasu szczawiowego (kwasu etanodiowego) jest obecna w liściach pewnych warzyw, na przykład szpinaku. Zarówno kwas szczawiowy, jak i jego sole są trujące w wysokich stężeniach (zawartość kwasu szczawiowego w warzywach jest niewielka, dlatego jest on nieszkodliwy dla człowieka). Narysuj wzór półstrukturalny szczawianu monopotasu.
- Podaj nazwę systematyczną następujących soli:



PODSUMOWANIE LEKCJI

Kwasy karboksylowe reagują z:

wodorotlenkami i zasadami, np. wodorotlenkiem sodu, wodorotlenkiem potasu, roztworem amoniaku; aktywnymi metalami, np. sodem, potasem, magnezem; wodorowęglanami i węglanami, np. wodorowęglanem sodu, węglanem sodu, węglanem wapnia

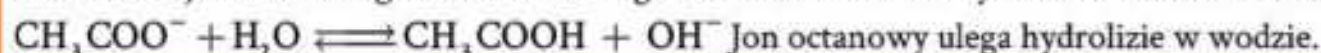
Produktem reakcji są rozpuszczalne w wodzie sole karboksylanowe, które zapisujemy: $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$, jeżeli chcemy podkreślić charakter jonowy związku, lub po prostu RCOONa . Zwróć uwagę, że nie rysuje się linii między kationem i anionem (co oznacza wiązanie kowalencyjne).

alkoholami

Produktem reakcji są estry. Reakcja ta będzie omawiana w następnym dziale.

Kwasy karboksylowe reagują w podobny sposób jak kwasy nieorganiczne.

Octan sodu jako sól słabego kwasu i mocnego wodorotlenku tworzy w wodzie roztwór zasadowy:



7. Rodzaje kwasów tłuszczowych

NA TEJ LEKCJI:

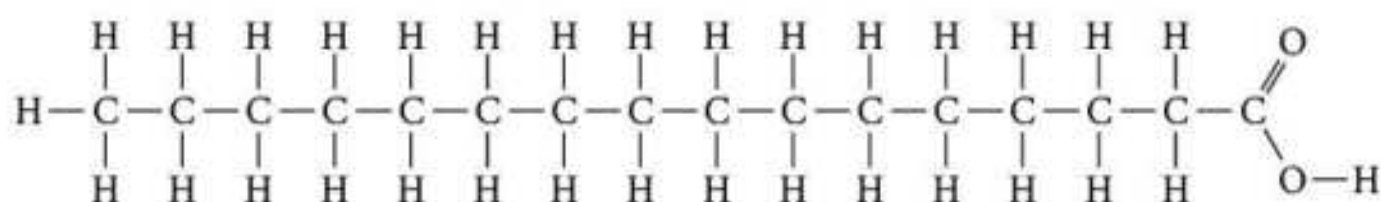
- dowiesz się, co to są kwasy tłuszczowe;
- poznasz najbardziej pospolite kwasy tłuszczowe;
- opiszysz właściwości nienasyconych kwasów tłuszczowych;
- odróżnisz nasycone kwasy tłuszczowe od nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Ludzki organizm wytwarza kwasy tłuszczowe jako produkt końcowego trawienia tłuszczów stałych i ciekłych. W organizmie człowieka odgrywają one dużą rolę. Dostarczają energii, a niektóre z nich są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania układu krążenia.

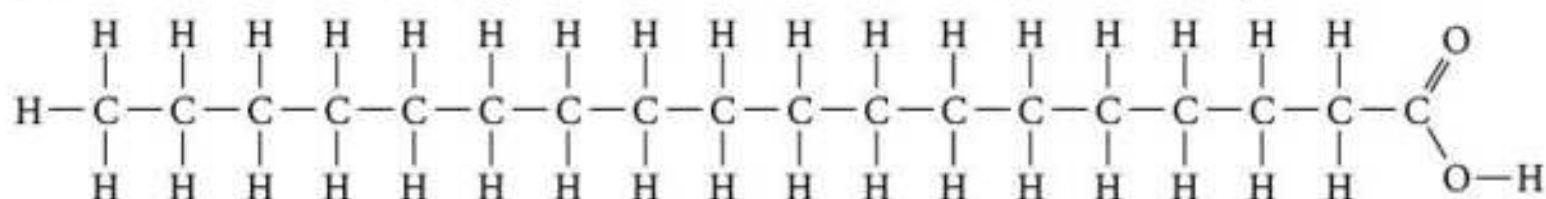
7.1. Najprostsze kwasy tłuszczowe

Kwasy karboksylowe mające przynajmniej cztery atomy węgla w cząsteczce o prostych łańcuchach węglowodorowych nazywa się kwasami tłuszczowymi. W przyrodzie nie występują one w stanie wolnym, ale w formie związanej – w komórkach zwierzęcych i roślinnych. Większość naturalnych kwasów tłuszczowych to związki o parzystej liczbie atomów węgla. Wynika to z mechanizmu biosyntezy tych związków. W prawie wszystkich naturalnych kwasach tłuszczowych liczba atomów węgla w łańcuchu wynosi od 12 do 20. Są powszechnie znane pod swoimi nazwami zwyczajowymi, pochodzącymi na ogół od źródeł

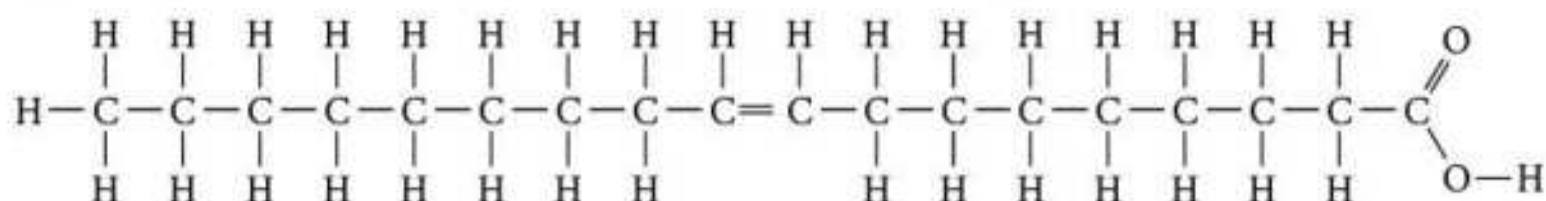
występowania tych związków. W przyrodzie odkryto ponad 800 różnych kwasów tłuszczowych. Najczęściej spotykane przedstawiono poniżej.



Kwas palmitynowy $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – nazwa systematyczna: kwas heksadekanowy – jego reszty kwasowe najczęściej wchodzi w skład tłuszczów organizmów żywych.



Kwas stearynowy $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – nazwa systematyczna: kwas oktadekanowy – jego reszty kwasowe dominują w składzie tłuszczów zwierzęcych.



Kwas oleinowy $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – nazwa systematyczna: kwas *cis*-oktadek-9-enowy – jego reszty kwasowe w dużych ilościach występują w oliwie z oliwek; jego forma *cis* jest formą naturalną.



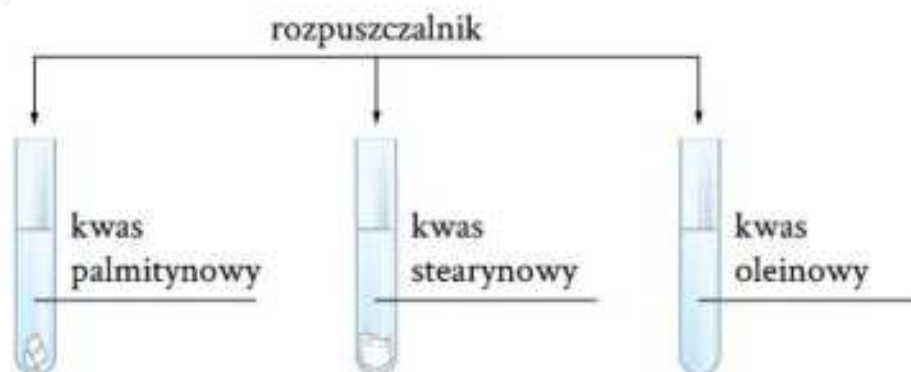
Rys. 7.1. Kwasy: a) palmitynowy, b) stearynowy, c) oleinowy.



Doświadczenie 1.

Badanie właściwości fizycznych wyższych kwasów tłuszczowych

Schemat:



Opis:

Niewielkie ilości kwasów stearynowego, palmitynowego i oleinowego umieść w probówkach. Określ ich stan skupienia, barwę i zapach. Wlej 10 cm^3 wody do każdej probówki, a następnie wstrząśnij nią i określ rozpuszczalność kwasu w wodzie. Powtórz eksperyment z użyciem benzyny zamiast wody.

Nazwa kwasu	Stan skupienia	Barwa	Zapach	Rozpuszczalność w wodzie	Rozpuszczalność w benzynie
kwas palmitynowy	stały	biała	słaby	praktycznie nierozpuszczalny	dobrze rozpuszczalny
kwas stearynowy	stały	biała	słaby	praktycznie nierozpuszczalny	dobrze rozpuszczalny
kwas oleinowy	ciekły	jasnożółta	specyficzny	praktycznie nierozpuszczalny	dobrze rozpuszczalny

Wnioski:

Wyższe kwasy karboksylowe są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie, natomiast mieszają się z niepolarnym rozpuszczalnikiem, np. benzyną. Świadczy to o niepolarnym charakterze kwasów tłuszczowych.

7.2. Nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe

Nazwy *kwasy nasycone* i *kwasy nienasycone* brzmią znajomo, gdyż odnoszą się do budowy grupy węglowodorowej. Nasycone kwasy tłuszczowe zawierają wyłącznie pojedyncze wiązania C–C w łańcuchu węglowodorowym. Nienasycone kwasy tłuszczowe (jedno- i wielonienasycone) mają co najmniej jedno podwójne wiązanie C=C w łańcuchu. Przyjrzyj się wzorom strukturalnym kwasów karboksylowych przedstawionych na stronie 235 i wskaż kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone.

Obecność wiązania nienasyconego można łatwo ustalić na podstawie wyników reakcji przyłączenia.

Doświadczenie 2.



Badanie zachowania się kwasu oleinowego wobec wody bromowej

Schemat:

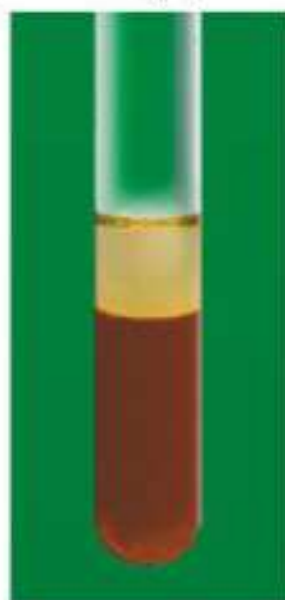


Opis:

Do probówki zawierającej 5 cm³ kwasu oleinowego wlej 1 cm³ wody bromowej. Probówkę zamknij korkiem i wstrząsaj nią przez chwilę.

Obserwacje:

Kwas oleinowy reaguje z wodą bromową, powodując jej odbarwienie. Dodatkowo w probówce pojawił się osad.



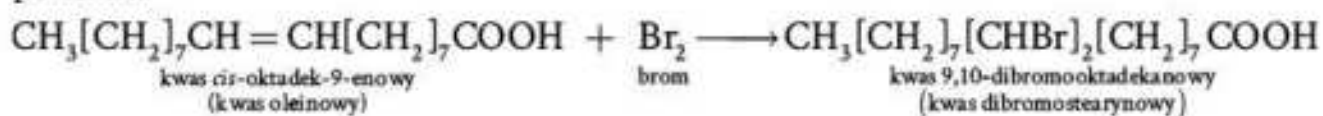
A
kwas oleinowy
(górną warstwę)
woda bromowa
(dolną warstwę)



B
osad otrzymanego produktu
(górną warstwę)
odbarwienie wody bromowej
(dolną warstwę)

Wnioski:

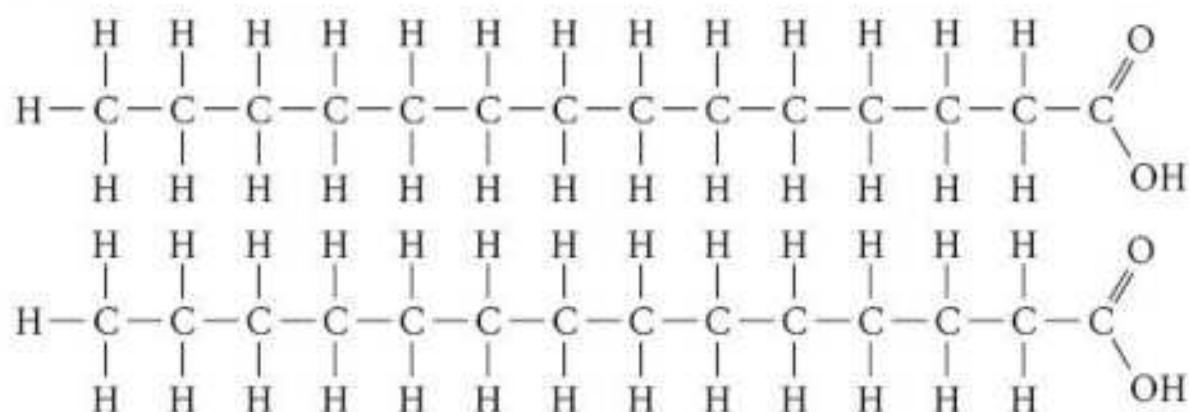
Kwas oleinowy ulega reakcji addycji typowej dla związków zawierających podwójne wiązanie C=C. Po przyłączeniu bromu przekształca się w stały produkt.



Nienasycone kwasy tłuszczowe wykazują właściwości charakterystyczne dla węglowodorów nienasyconych. Biorą udział w reakcjach addycji. Odbarwiają wodę bromową (nasycone kwasy tłuszczowe nie odbarwiają wody bromowej).

Różnice między właściwościami fizycznymi nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych

Nasycone kwasy tłuszczowe są w temperaturze pokojowej białymi ciałami stałymi, ponieważ regularny kształt łańcuchów węglowodorowych pozwala im cząsteczkom ściśle przylegać do siebie (rys. 7.2.). Takie ułożenie pozwala na istnienie silnych oddziaływań między cząsteczkami. Do rozdzielenia cząsteczek potrzeba dużo energii, stąd temperatury topnienia tych substancji są stosunkowo wysokie.



Rys. 7.2. Proste łańcuchy węglowodorowe ściśle do siebie przylegają.

Bliższe spojrzenie na kwasy tłuszczowe

Poszczególne kwasy tłuszczowe mają zróżnicowany wpływ na zdrowie ludzi. Spożycie nasyconych kwasów tłuszczowych należałoby ograniczyć. Natomiast spożycie niektórych nienasyconych kwasów tłuszczowych może pomóc w utrzymaniu dobrego zdrowia przez zmniejszenie ryzyka wielu chorób, takich jak choroby serca, nowotwory, choroby autoimmunologiczne czy depresja.



Tłuszcze pochodzenia zwierzęcego są bogate w nasycone kwasy tłuszczowe. Mają niekorzystne działanie na rozwój chorób układu sercowo-naczyniowego. Należy dążyć do ograniczenia ich spożycia.

$C_{11}H_{23}COOH$	kwasy dodekanowy (kwasy laurynowy)
$C_{15}H_{31}COOH$	kwasy heksadekanowy (kwasy palmitynowy)
$C_{17}H_{35}COOH$	kwasy oktadekanowy (kwasy stearynowy)

Rys. 7.3. Wpływ zawartych w diecie kwasów tłuszczowych na zdrowie człowieka.

Nienasycone kwasy tłuszczowe pochodzące ze źródeł naturalnych występują w konfiguracji *cis*, a wiązania podwójne są zawsze oddzielone od siebie przez grupę CH_2 . W temperaturze pokojowej z reguły są ciekłe i bezbarwne. Częsteczka zawierająca podwójne wiązanie *cis* zakłóca ściśle przyleganie łańcuchów węglowodorowych. Częsteczki mogą stykać się ze sobą tylko pewnymi fragmentami (rys. 7.4.). W rezultacie potrzeba mniej energii do ich stopienia.

Im większy stopień nienasycenia kwasu tłuszczowego, tym niższa jest jego temperatura topnienia, ponieważ każde podwójne wiązanie wprowadza zaburzenie w ułożeniu cząsteczek kwasów tłuszczowych.



Rys. 7.4. Każde podwójne wiązanie *cis* powoduje załamanie łańcucha, co zakłóca ściśle przyleganie do siebie cząsteczek nienasyconych kwasów karboksylowych.

Przykład

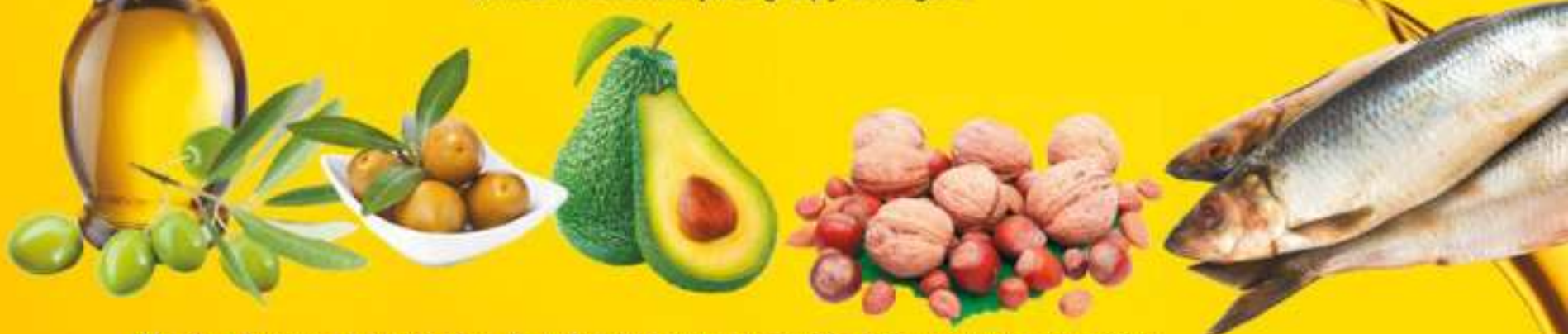
Dane są dwie próbki: kwasu heksanowego (kapronowego) i kwasu heksa-2,4-dienowego (sorbowego), który jest stosowany jako konserwant produktów spożywczych i kosmetycznych, ponieważ przeciwdziała rozwojowi drożdży i pleśni. Opisz, w jaki sposób odróżnisz te związki.

Rozwiązanie: Do każdego związku należy dodać wodę bromową. Tylko kwas sorbowy, który ma podwójne wiązania $\text{C}=\text{C}$, spowoduje jej odbarwienie.

Organizm ludzki jest zdolny do wprowadzenia podwójnego wiązania *cis* do łańcuchów kwasów tłuszczowych. Jednak nigdy nie jest ono dalej usytuowane od grupy karboksylowej niż przy C_9 . Dlatego nie jesteśmy w stanie syntetyzować kwasu linolowego oraz kwasu linolenowego, ponieważ mają one podwójne wiązania przy C_{12} i C_{15} . Te kwasy muszą być dostarczone z pożywieniem. Z tego powodu nazywamy je Niezbędnymi Nienasyconymi Kwasami Tłuszczowymi (NNKT).

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ kwas – *cis,cis*-oktadek-9,12-dienowy (kwas linolowy), z grupy omega-6

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ kwas – *cis,cis,cis*-oktadek-9,12,15-trienowy (kwas linolenowy), z grupy omega-3

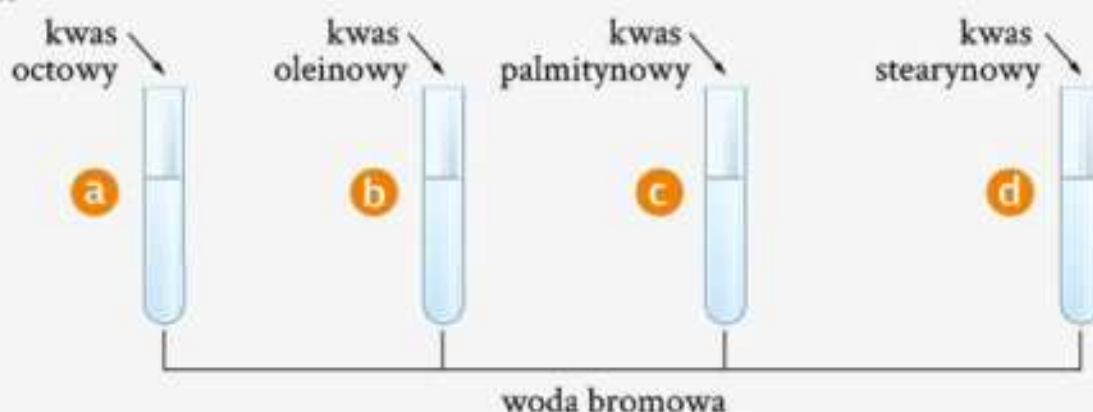


Obydwa kwasy są niezbędne dla właściwego rozwoju i funkcjonowania organizmu. Zmniejszają ryzyko chorób sercowo-naczyniowych, są też potrzebne do tworzenia ważnych związków (np. prostaglandyn). NNKT w produktach spożywczych są obecne pod nazwą kwasy omega-3, omega-6 (notacja omega oznacza położenie ostatniego wiązania podwójnego, licząc od końca łańcucha węglowego). Oleje roślinne i tłuszcze zwierząt morskich i oceanicznych są bogate w reszty kwasów tłuszczowych. Część z nich należy do grupy NNKT.

Rys. 7.5. Niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

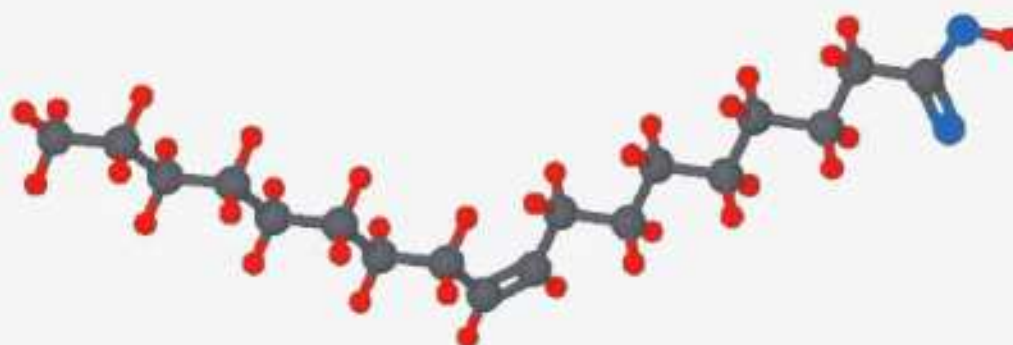
1. Wymień przykład kwasu tłuszczowego, którego reszta kwasowa wchodzi w skład tłuszczów spożywanych przez wegetarian.
2. Wymień przykład kwasu tłuszczowego, którego reszta kwasowa znajduje się w stałych tłuszczach zwierzęcych. Narysuj w zeszycie jego wzór półstrukturalny.
3. Oceń prawdziwość zdań. Odpowiedź zapisz w zeszycie.
 - A. Kwasy tłuszczowe mają wzór ogólny $R-COOH$.
 - B. Nasycone kwasy tłuszczowe odbarwiają roztwór manganianu(VII) potasu.
 - C. Najwięcej nienasyconych reszt kwasów tłuszczowych znajduje się w tłuszczach zwierzęcych.
 - D. Ogólnie nienasycone kwasy tłuszczowe mają niższe temperatury topnienia niż nasycone kwasy tłuszczowe z taką samą liczbą atomów węgla.
 - E. Aby zmniejszyć ryzyko chorób krążenia, należy ograniczyć spożycie tłustych ryb.
4. Napisz w zeszycie równanie reakcji kwasu oktadek-9-enowego (oleinowego) z bromem.
5. Spośród poniższych stwierdzeń wskaż te, które charakteryzują niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe.
 - A. Są uważane za tzw. dobre tłuszcze.
 - B. Nie są syntezowane przez nasze organizmy.
 - C. Zawierają wyłącznie pojedyncze wiązania $C-C$.
 - D. Zawierają jedno lub więcej nienasyconych wiązań $C=C$.
 - E. Występują w olejach roślinnych i olejach z ryb.
 - F. Znajdują się w tłustych kawałkach czerwonego mięsa, w śmietanie, maśle.
6. Przygotowano cztery probówki z wodą bromową, do których wprowadzono następujące substancje:



Wskaż probówkę/ probówki, w której/ których nastąpiło odbarwienie roztworu.

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Kwasy tłuszczowe to kwasy karboksylowe o długich, prostych łańcuchach:
 - są nierozpuszczalne w wodzie,
 - rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach, np. w benzynie.
- Nasycone kwasy tłuszczowe:
 - zawierają wyłącznie wiązania pojedyncze C–C,
 - nie reagują z wodą bromową,
 - są białymi ciałami stałymi.Przykłady:
 - kwas palmitynowy $C_{15}H_{31}COOH$,
 - kwas stearynowy $C_{17}H_{35}COOH$.
- Nienasycone kwasy tłuszczowe:
 - mają jedno lub więcej wiązań podwójnych $C=C$ w łańcuchu,
 - reagują z wodą bromową, powodując jej odbarwienie,
 - w temperaturze pokojowej w większości są bezbarwnymi cieciami.Przykład:
 - kwas oleinowy $C_{17}H_{33}COOH$.



8. Sole kwasów karboksylowych i środki piorące

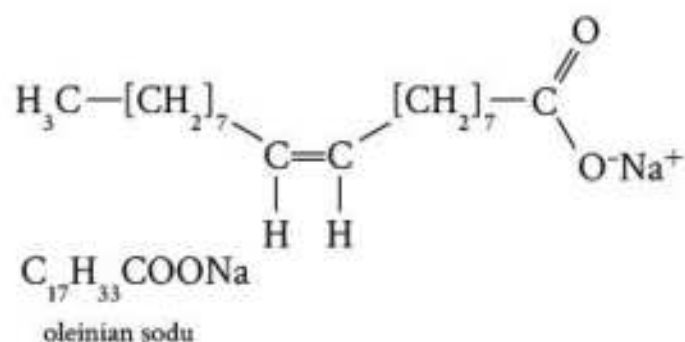
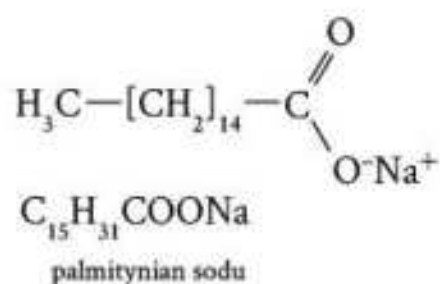
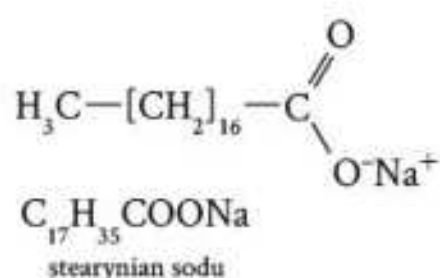
NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, co to są mydła;
- poznasz mechanizm usuwania brudu za pomocą środków powierzchniowo czynnych;
- odkryjesz wpływ twardości wody na powstawanie związków trudno rozpuszczalnych;
- wyjaśnisz, jak zmienia się wartość pH, gdy rozpuszczamy mydło w wodzie.

Po pracy w ogrodzie ręce zabrudzone ziemią możesz łatwo umyć wodą. Ale po zjedzeniu chipsów żadna ilość wody nie usunie tłuszczu z dłoni. Woda i tłuszcz nie mieszają się ze sobą. Większość zabrudzeń pojawiających się na skórze i na ubraniach zawiera tłuszcz. Dlatego tak trudno usunąć brud samą wodą. Do mycia i prania są potrzebne mydła, które wzmacniają czyszczącą siłę wody.

8.1. Co to są mydła?

Mydła były używane już w starożytności. Do dzisiaj stosujemy je w dużych ilościach głównie do mycia ciała. Twarde mydła są mieszaninami soli sodowych różnych naturalnie występujących wyższych kwasów tłuszczowych, takich jak przedstawione na rysunku 8.1.

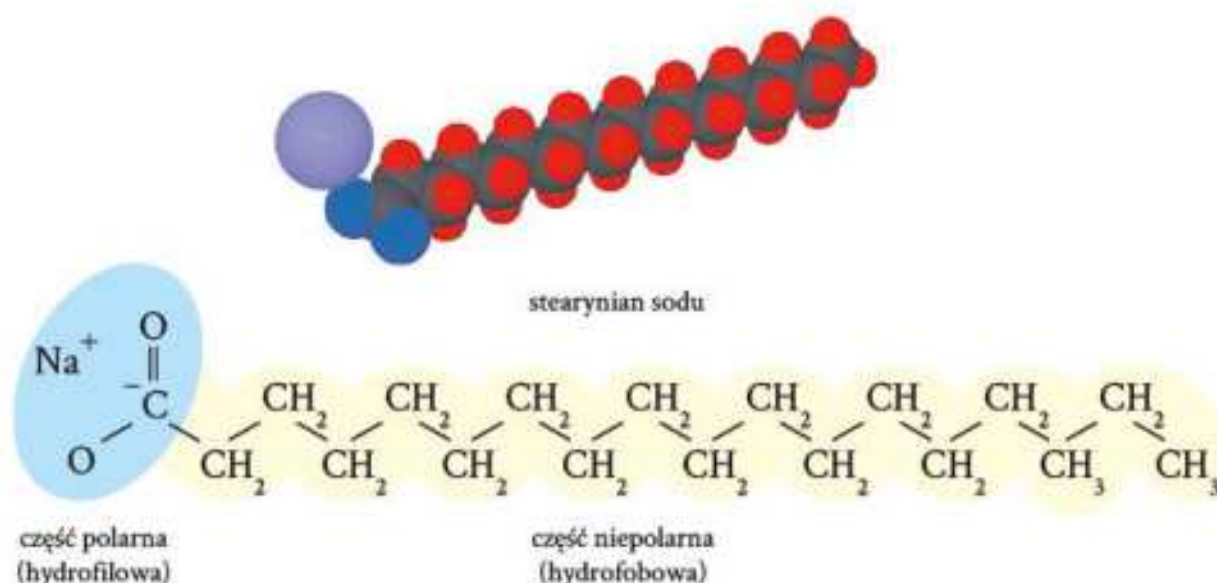


Jeżeli zastosujemy sól potasową, to otrzymamy mydło szare, maziste. Unikalne właściwości mydła określa rodzaj kwasu tłuszczowego i długość łańcucha węglowodorowego. Olej kokosowy jest źródłem kwasu laurynowego (o 12 atomach węgla w cząsteczce), który może być przekształcony w laurynian sodu $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$. Takie mydło jest bardzo dobrze rozpuszczalne i łatwo się pieni nawet w wodzie morskiej. Kwasy tłuszczowe zawierające 10 lub mniej atomów węgla nie są stosowane w mydlach, gdyż działają drażniąco na skórę i mają nieprzyjemne zapachy. Mydło kosmetyczne zawiera dodatek substancji pielęgnujących skórę, zapachowych i konserwujących oraz barwników.

Rys. 8.1. Wzory soli wybranych kwasów tłuszczowych.

8.2. Mechanizm działania mydła

Długolącuchową sól kwasu karboksylowego, taką jak stearynian sodu, można podzielić na dwie części (rys. 8.1.). Krótka część jonowa zawiera polarną grupę karboksylanową ($-\text{COO}^-$) związaną z kationem sodu. Grupa ta jest hydrofilowa, czyli przyciąga wodę.

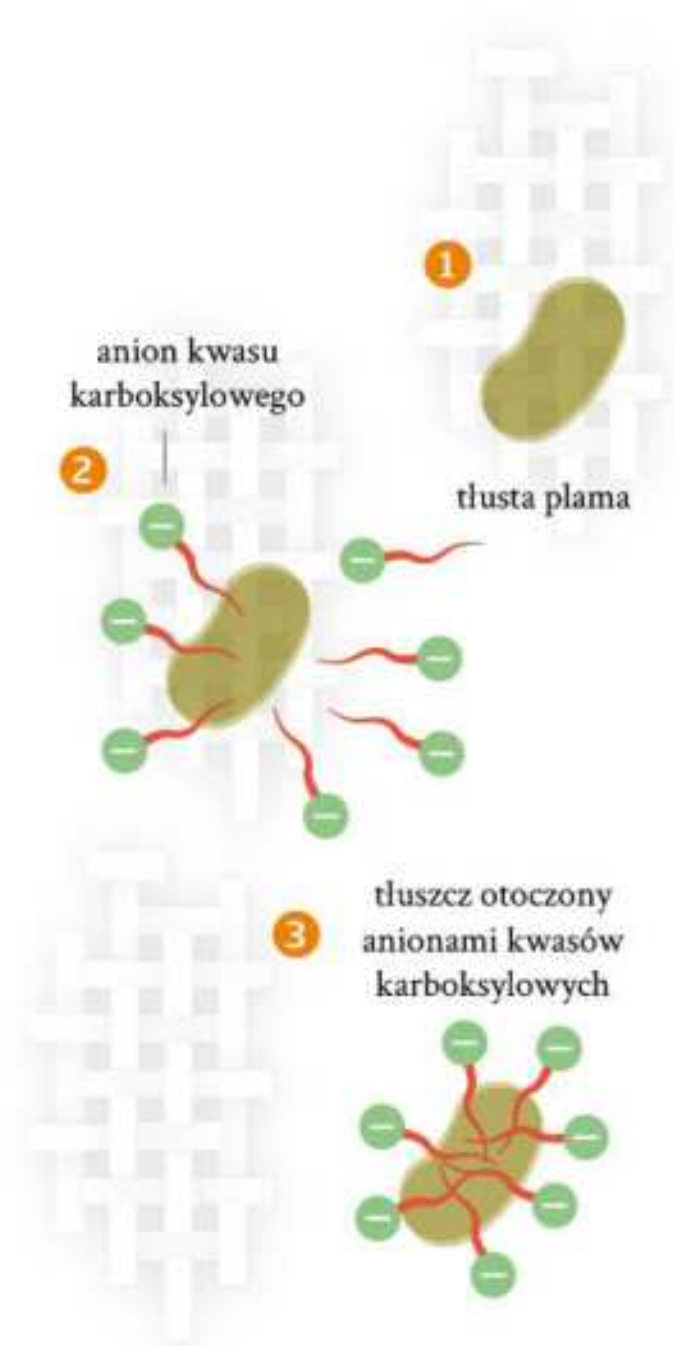


Rys. 8.1. Różne właściwości poszczególnych części anionu kwasu karboksylowego.

Cały łańcuch węglowodorowy jest niepolarny, czyli hydrofobowy – odpycha wodę. Kiedy do wody doda się mydło, hydrofobowy łańcuch węglowodorowy wnika w kroplę tłuszczu i się w niej rozpuszcza. Hydrofilowa grupa anionu pozostaje na jego powierzchni i umożliwia rozpuszczenie tłuszczu z mydłem w wodzie. Przedstawiono to schematycznie na rysunku 8.2.

Te różne właściwości poszczególnych części anionu kwasu karboksylowego powodują, że mydło tworzy „pomost” między polarnymi cząsteczkami wody i niepolarnymi cząsteczkami tłuszczu. Działanie mechaniczne – pocieranie lub potrząsanie – odrywa brud i tłuszcz z tkaniny. Nadmiar wody wypłukuje je, pozostawiając tkaninę czystą.

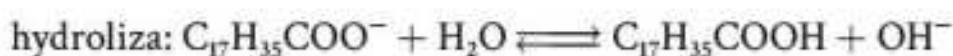
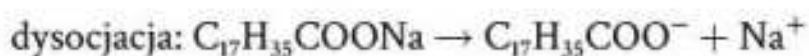
Rys. 8.2. Działanie myjące mydła (brud jest mieszaniną różnych substancji chemicznych, takich jak białka, tłuszcze i sadza; ma charakter tłuszczu).



8.3. Odczyn wodnego roztworu mydła

Jak zmienia się wartość pH, gdy rozpuszczamy mydło w wodzie? Stearynian sodu dostarcza jonów stearynianowych, które reagują z wodą w reakcji hydrolizy, wytwarzając jony wodorotlenkowe. Możemy się spodziewać, że pH roztworu mydła będzie większe od 7.

W roztworze stearynianu sodu zachodzą reakcje:



Rys. 8.3. Działanie roztworu mydła na uniwersalny papierek wskaźnikowy. Mydła jako sole słabych kwasów i mocnych zasad ulegają w wodzie hydrolizie anionowej.

Przykład

Ustal, czy pH wodnych roztworów podanych niżej związków jest większe, mniejsze czy równe 7. Jeśli $\text{pH} > 7$ lub $\text{pH} < 7$, napisz reakcje uzasadniające odpowiedź.

kwas propionowy, etanol, stearynian potasu, metanal, propanon

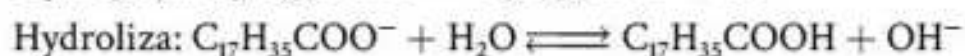
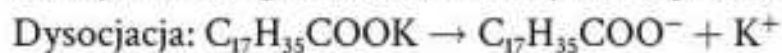
Rozwiązanie:

Roztwory wodne etanolu, metanal i propanonu mają odczyn obojętny. Związki te praktycznie nie ulegają dysocjacji w tych roztworach.

Odczyn wodnego roztworu kwasu propionowego jest kwasowy, $\text{pH} < 7$.



Odczyn wodnego roztworu stearynianu potasu jest zasadowy, $\text{pH} > 7$.





Woda, która jest bogata w sole wapnia, magnezu oraz żelaza, jest nazywana twardą wodą. Natomiast woda miękka jest prawie wolna od tych mineralów.

W wodzie twardej mydło jest mniej efektywne. Jony wapnia i magnezu obecne w wodzie wodociągowej powodują wytrącanie się aktywnych jonów kwasów karboksylowych w postaci trudno rozpuszczalnych soli. To powoduje straty mydła, powstawanie osadu w naczyniu i szarzenie pranej tkaniny.



Mydło daje obfitą pianę w miękkiej wodzie, stearynian sodu – typowe mydło.



Zasadowy odczyn wodnych roztworów mydła może powodować podrażnienie skóry i uszkadzać pewne włókna, np. wełnę.

Obecnie do prania zamiast mydła w gospodarstwach domowych i w przemyśle używa się syntetycznych substancji nazywanych detergentami (łac. *detergo* – prać). Ich sole Ca^{2+} i Mg^{2+} są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż mydła, ale niektóre z nich mogą wywoływać uczulenia. Z reguły detergenty są droższe od mydeł, jednak ich jakość, w przeciwieństwie do mydeł, nie pogarsza się z wiekiem, są bardzo stabilne.



Detergenty są używane w proszkach do prania, mleczkach do czyszczenia, płynach do kąpieli czy szamponach – ich produkcja stanowi dziś jedną z podstawowych gałęzi przemysłu chemicznego.

Obecnie detergenty ulegają biodegradacji, czyli mogą być rozłożone przez mikroorganizmy. Jednak mogą one ułatwiać przenikanie substancji toksycznych do wody i utrudniać dostęp tlenu, co jest ich kolejną wadą.

Rys. 8.4. Wady i zalety używania mydła.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Wyjaśnij, co to są mydła. Podaj ich wzór ogólny i skład chemiczny.
2. Wytlumacz, jak zmienia się stężenie jonów OH^- w wodzie po dodaniu mydła.
3. Opisz mechanizm usuwania brudu przez mydła.
4. W dawniejszych czasach ludzie używali różnych metod prania ubrań. Zazwyczaj po dodaniu mydła bili ubrania na płycie kamiennej albo uderzali je lopatkami. Obecnie tkaniny pierze się z mydłem lub detergentami w pralce. Wyjaśnij, dlaczego mechaniczne potrząsanie jest niezbędne do uzyskania czystego ubrania.

5. Korzystając z literatury dostępnej w bibliotece lub w internecie, wyjaśnij znaczenie poniższego symbolu, który znajduje się na opakowaniach wielu detergentów w Polsce.
6. Wyjaśnij, dlaczego mydło nie jest skutecznym środkiem czyszczącym w twardej wodzie.



PODSUMOWANIE LEKCJI

- Mydła są sodowymi (lub potasowymi) solami wyższych kwasów tłuszczowych, takimi jak stearynian sodu $C_{17}H_{35}COONa$.
- Zdolność mydła do usuwania brudu wynika z budowy jego cząsteczek. Hydrofilowa grupa anionu rozpuszcza się w wodzie, a hydrofobowy łańcuch węglowodorowy rozpuszcza się w tłuszczu. Dlatego mydło może równocześnie wiązać się z substancją tłustą i pozostawać w roztworze wodnym.



- Różne właściwości poszczególnych części mydła
Mydła jako sole mocnych zasad i słabych kwasów tworzą roztwory zasadowe. Jon stearynianowy w wodzie ulega hydrolizie:



9. Hydroksykwasy

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę hydroksykwasów;
- dowiesz się, gdzie w naturze występują najważniejsze 2-hydroksykwasy;
- odkryjesz zastosowania kwasu mlekowego i kwasu salicylowego.

Kwas mlekowy i kwas salicylowy są naturalnymi związkami znanymi od wieków. Przez tysiące lat ludzie w celu zachowania świeżości żywności i pasz stosowali fermentację mlekową, która jest procesem naturalnym. Kwas salicylowy jest znany ze swej skuteczności w łagodzeniu bólu i obniżaniu gorączki.

9.1. Jakie związki nazywamy hydroksy kwasami?

Hydroksy kwasy są związkami organicznymi zawierającymi w cząsteczce dwa typy grup funkcyjnych: grupę hydroksylową –OH i grupę karboksylową –COOH. Najbardziej znane hydroksy kwasy są przedstawione w tabeli 9.1.

Tab. 9.1. Wzory i nazwy systematyczne (w nawiasach zwyczajowe) najbardziej znanych hydroksy kwasów

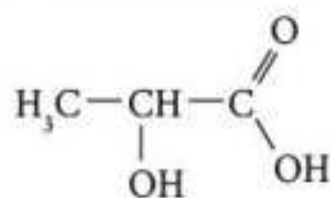
Nazwa kwasu	Wzór ogólny	Wzór grupowy
kwas hydroksyetanowy	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$	
kwas 2-hydroksypropanowy (kwas mlekowy)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	
kwas 2,3-dihydroksybutanodiowy (kwas winowy)	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	
kwas hydroksybutanodiowy (kwas jabłkowy)	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	
kwas 2-hydroksy-1,2,3-propanotrikarboksylowy (kwas cytrynowy)	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	
kwas 2-hydroksybenzoesowy (salicylowy)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	

9.1. Kwas mlekowy – naturalny produkt

Kwas mlekowy powstaje w procesie fermentacji mlekowej cukrów przebiegającej szczególnie efektywnie w temperaturze 40°C. Fermentację prowadzą bakterie mlekowe *Lactobacillus*.



Kwas mlekowy i bakterie mlekowe zapobiegają rozwojowi bakterii gnilnych. Jednocześnie ich działalność doprowadza do zmiany właściwości smakowo-zapachowych produktu, który kwaśnieje. Kwaśny smak jogurtów, kiszonych ogórków i kiszonej kapusty jest spowodowany obecnością kwasu mlekowego.



Rys. 9.1. Kwas mlekowy $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ lub $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCOOH}$.

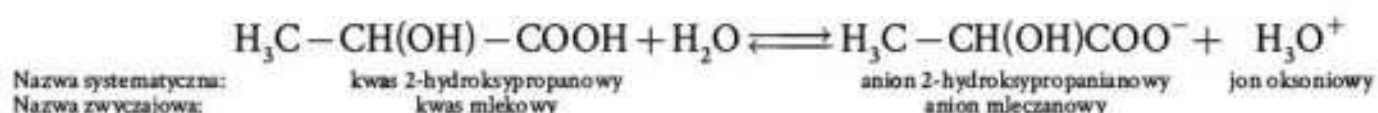


Kwas mlekowy zawiera dwa typy grup funkcyjnych – karboksylową i hydroksylową (rys. 9.1.), jest więc hydroksykwasm. Jego nazwa systematyczna to kwas 2-hydroksypropanowy.

Rys. 9.2. Świeże sery powstają w wyniku fermentacji mlekowej.

Właściwości kwasu mlekowego:

- w temperaturze pokojowej to lepka, bezbarwna ciecz (syrop),
- łagodny kwaśny smak,
- dobrze rozpuszcza się w wodzie i w etanolu,
- słaby kwas, co oznacza, że tylko częściowo dysocjuje w wodzie:



Kwas mlekowy jest produkowany przez ludzki organizm. Powstaje w mięśniach podczas wysiłku fizycznego, co powoduje uczucie zmęczenia, które trwa, aż organizm przetworzy kwas w wodę i tlenek węgla(IV).



Rys. 9.3. 2-hydroksykwas są nazywane kwasami owocowymi (występują w wielu owocach). Wchodzą w skład kosmetyków i są reklamowane jako ich aktywne składniki. Działają złuszcząco oraz rozjaśniają i nawilżają naskórek.

9.2. Kwas mlekowy w organizmie człowieka

Kwas mlekowy znajduje się w organizmach ludzi i zwierząt. Podczas wysiłku fizycznego w mięśniach następuje spalanie glukozy i wydzielana jest energia pożytkowana na ruch. Gdy do mięśni jest dostarczana wystarczająca ilość tlenu, glukoza jest spalana całkowicie, a kwas mlekowy powstający jako produkt przejściowy jest szybko metabolizowany do CO_2 i H_2O . Gdy zaopatrzenie w tlen jest niewystarczające, kwas mlekowy gromadzi się w mięśniach, co powoduje objawy zmęczenia i ból. Z mięśni kwas mlekowy jest usuwany przez krew i ponownie przetwarzany w wątrobie do glukozy.



Rys. 9.4. Podczas wysiłku fizycznego w mięśniach powstaje kwas mlekowy.

9.3. Zastosowanie kwasu mlekowego

Kwas mlekowy jest szeroko stosowany w produktach spożywczych. Jest dużo mniej toksyczny od octu, więc warzywa kiszone fermentacyjnie są zdrowsze od warzyw konserwowanych zalewą octową.



W cukierkach, gumach owocowych i innych wyrobach cukierniczych łagodny w smaku kwas mlekowy poprawia konsystencję i wydłuża okres trwałości produktu.

Ze względu na łagodny smak jest stosowany jako regulator kwasowości w napojach i sokach owocowych, a także w lekarstwach.

Kwas mlekowy może być używany jako środek konserwujący w sałatkach i sosach. Sprawia, że produkty o łagodniejszym smaku zachowują stabilność i bezpieczeństwo mikrobiologiczne.

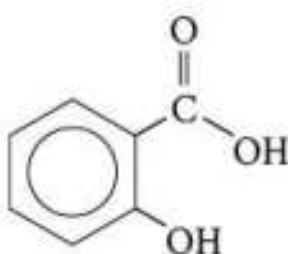
Znajduje zastosowanie w przemyśle garbarskim i tekstylnym.

Ponieważ kwas mlekowy ma prozdrowotne właściwości, jest stosowany jako dodatek do żywności i wody pitnej dla zwierząt. Kwas ten zwiększa wydajność mleczną i rzeźną zwierząt gospodarskich.

Rys. 9.5. Przykłady zastosowania kwasu mlekowego.

9.4. Kwas salicylowy – naturalny produkt

Rośliny od dawna są wykorzystywane w zwalczaniu chorób. Nawet dzisiaj, choć jest wiele leków produkowanych na drodze syntezy, do produkcji niektórych stosuje się rośliny. W czasach starożytnych napar z kory wierzby był używany do łagodzenia bólu i obniżania gorączki. Lecznicze właściwości rośliny ta zawdzięcza obecności kwasu salicylowego. Dzisiaj kwas salicylowy wytwarza się syntetycznie i wykorzystuje w celach leczniczych i kosmetycznych.



Rys. 9.6. Kwas salicylowy $C_7H_6O_3$ lub $C_6H_4(OH)COOH$.

Kwas salicylowy zawiera dwie grupy funkcyjne – karboksylową i hydroksylową, które są przyłączone do pierścienia benzenowego w pozycji 1,2 (rys. 9.6.). Jego nazwa systematyczna to kwas 2-hydroksybenzoesowy.

Właściwości kwasu salicylowego:

- w temperaturze pokojowej jest to białe, krystaliczne ciało stałe,
- ma gorzki smak,
- słabo rozpuszcza się w wodzie, bardzo dobrze rozpuszcza się w etanolu i w tłuszczach (dzięki czemu ma zdolność przenikania przez warstwę łojową i wnikania w głąb skóry),
- roztwór wodny ma umiarkowanie kwasowy odczyn,
- działa drażniąco na skórę i oczy,
- w dużych ilościach może być toksyczny.

Kwas salicylowy wykazuje działanie:

- bakteriostatyczne – hamuje rozwój mikroorganizmów,
- grzybobójcze – niszczy grzyby, hamując ich zdolność do wzrostu i rozmnażania,
- złuszczone – pomaga usuwać z powierzchni skóry martwe komórki, dzięki czemu skóra jest bardziej miękka.



Rys. 9.7. Przykłady zastosowania kwasu salicylowego.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Wskaż, które z podanych kwasów nie są jadalne.
kwas węglowy, kwas mlekowy, kwas azotowy(V), kwas siarkowy(VI), kwas palmitynowy, kwas octowy
- Głównym składnikiem występującym naturalnie w kwaśnym mleku jest kwas hydroksykarboksylowy o sumarycznym wzorze $C_3H_6O_3$.
a) Narysuj w zeszycie wzór strukturalny tego kwasu i nazwij jego grupy funkcyjne.
b) Podaj jego nazwę zwyczajową i systematyczną.
- Narysuj w zeszycie wzór półstrukturalny kwasu hydroksykarboksylowego o sumarycznym wzorze $C_7O_6O_2$, którego naturalnym źródłem jest kora wierzby.
- Połącz ze sobą odpowiednie nazwy zwyczajowe i systematyczne związków. Rozwiązanie zapisz w zeszycie.

Nazwa zwyczajowa	Nazwa systematyczna
A. kwas mrówkowy	I. kwas 2-hydroksypropanowy
B. kwas salicylowy	II. kwas heksadekanowy
C. kwas palmitynowy	III. kwas metanowy
D. kwas mlekowy	IV. kwas 2-hydroksybenzenokarboksylowy

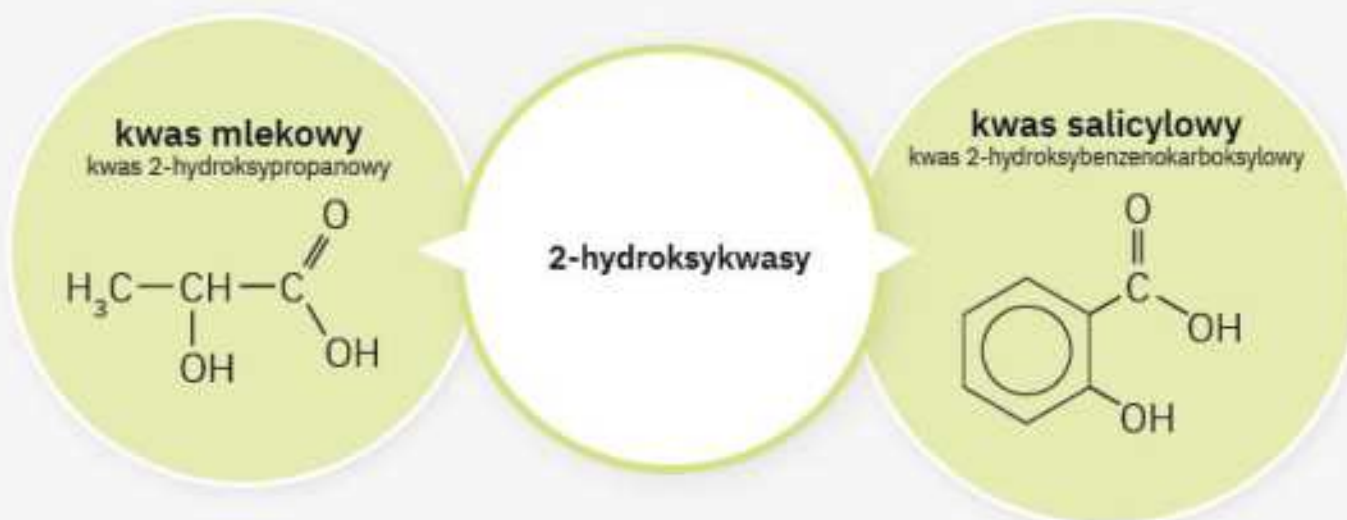
5. Napisz w zeszycie równanie reakcji dysocjacji elektrolitycznej kwasu mlekowego.
6. Połącz opisy z odpowiednimi związkami występującymi w przyrodzie. Zapisz odpowiedzi w zeszycie.

Opis	Związek
A. Wykazuje właściwości antyseptyczne.	I. kwas cytrynowy
B. Powstaje w beztlenowym procesie fermentacji.	II. kwas salicylowy
C. Wykryto go w liściach pokrzywy.	III. kwas stearynowy
D. Dominuje w tłuszczach zwierzęcych.	IV. kwas mlekowy
E. Odpowiada za kwaśny smak owoców cytrusowych.	V. kwas mrówkowy

7. Przyporządkuj wymienionym związkom odpowiednie informacje. Odpowiedzi zapisz w zeszycie.

Związek	Informacja
A. kwas mlekowy	I. Powstaje w wyniku utleniania etanolu.
B. kwas mrówkowy	II. Odbarwia wodę bromową.
C. kwas octowy	III. Jego sól sodowa dobrze się pieni.
D. kwas salicylowy	IV. Powstaje w mięśniach w trakcie intensywnego wysiłku fizycznego.
E. kwas palmitynowy	V. Zawiera dwie grupy funkcyjne – karboksylową i hydroksylową – przyłączone do pierścienia benzenowego w pozycji 1,2.
F. kwas oleinowy	VI. Ma właściwości redukujące.

PODSUMOWANIE LEKCJI



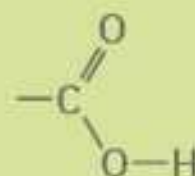
- W beztlenowym procesie fermentacji bakterie kwasu mlekowego przekształcają cukier w kwas mlekowy. Kwas mlekowy jest szeroko stosowany w produktach spożywczych, takich jak pieczywo, napoje, produkty mięsne, słodczyce, produkty mleczne, sałatki, sosy, dania gotowe itp. Jest naturalnym, skutecznym środkiem konserwującym o niskim pH. Jest używany do regulacji kwasowości.
- Naturalnym źródłem kwasu salicylowego jest wierzba. Jest stosowany do celów leczniczych i kosmetycznych.

Podsumowanie przed sprawdzianem

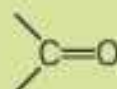
Kwasy karboksylowe

Struktura

Kwasy karboksylowe $R-COOH$
zawierają grupę karboksylową:



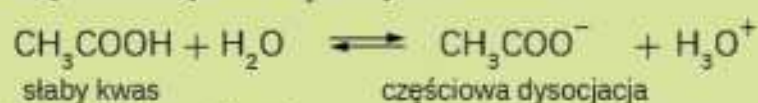
- grupa karboksylowa jest kombinacją grup karbonylowej i hydroksylowej –OH
- obie grupy leżą tak blisko, że wpływają na siebie nawzajem i wytwarzają nowe właściwości



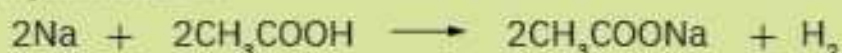
Reakcje

- z woda

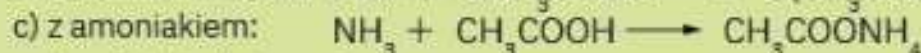
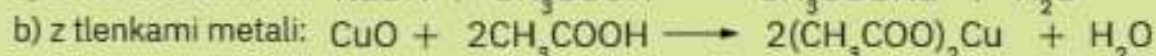
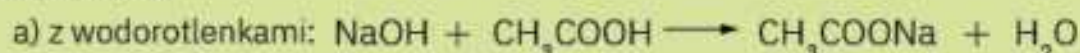
Kwasy karboksylowe są słabymi kwasami.



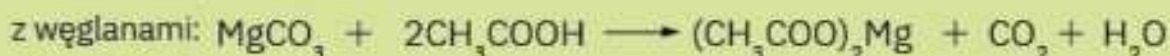
- z aktywnymi metalami



- z zasadami



- z solami słabych kwasów

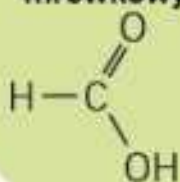


- z alkoholami:



Kwasy karboksylowe reagują z alkoholami, w wyniku czego powstają estry kwasów karboksylowych.

Kwas
mrówkowy



Kwas mrówkowy wykazuje właściwości redukujące, ponieważ zawiera w cząsteczce grupę aldehydową.

Właściwości fizyczne

Temperatury wrzenia: są znacznie wyższe niż innych związków o porównywalnej masie cząsteczkowej.

Rozpuszczalność: tylko kwasy o krótkich łańcuchach są rozpuszczalne w wodzie, ponieważ ich cząsteczki oddziałują z wodą za pośrednictwem wiązań wodorowych.

Metody otrzymywania

- utlenianie pierwszorzędowych alkoholi i aldehydów za pomocą silnych utleniaczy, takich jak manganian(VII) potasu w zakwaszonym roztworze

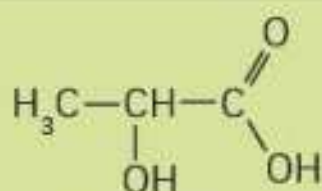
Mydła

Sole sodowe (lub potasowe) wyższych kwasów tłuszczowych, np. $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$, ułatwiają mycie i pranie. Ich roztwory wodne są zasadowe.

Hydroksykwasy

Zawierają w cząsteczce dwa typy grup funkcyjnych: grupę hydroksylową $-OH$ i grupę karboksylową $-COOH$

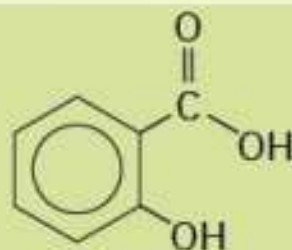
Kwas mlekowy



kwas 2-hydroksypropionowy

Występuje w kwaśnym mleku, serze i kiszonkach. Powstaje w procesie fermentacji mlekowej cukrów. Jest naturalnym środkiem konserwującym.

Kwas salicylowy



kwas 2-hydroksybenzoesowy

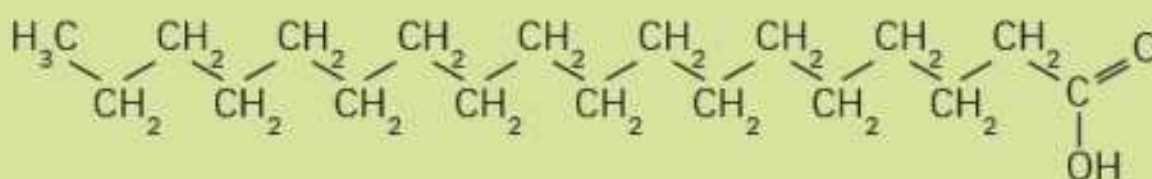
Środek dezynfekcyjny oraz związek wyjściowy w syntezie leków (aspiryny), barwników i środków zapachowych.

Kwasy tłuszczowe

nasycone

Zawierają długi, prosty łańcuch węglowodorowy: np. **kwas stearynowy**

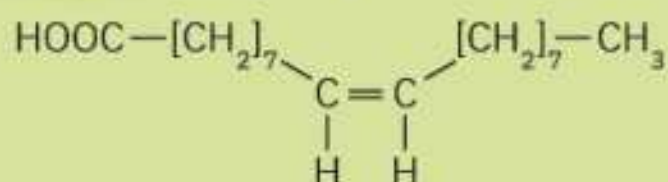
- zawierają wyłącznie pojedyncze wiązania $C-C$ w łańcuchu
- nie reagują z wodą bromową



nienasycone

np. **kwas oleinowy**

- mają jedno lub więcej wiązań podwójnych $C=C$ w łańcuchu
- reagują z wodą bromową, powodując jej odbarwienie



Ważne!

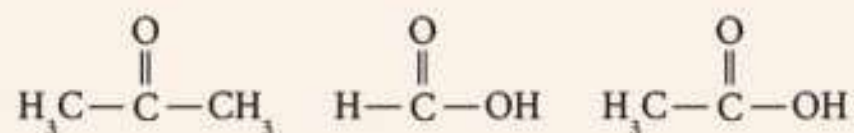
Po zapoznaniu się z tym działem zdobędziesz następujące umiejętności:

- wskazywanie grupy karboksylowej i reszty kwasowej we wzorach kwasów karboksylowych (alifatycznych i aromatycznych); rysowanie wzorów strukturalnych i półstrukturalnych izomerycznych kwasów karboksylowych o podanym wzorze sumarycznym;
- wyciąganie wniosków o redukujących właściwościach kwasu mrówkowego na podstawie obserwacji wyników doświadczenia (reakcja kwasu mrówkowego z manganianem(VII) potasu w obecności kwasu siarkowego(VI)); wyjaśnianie przyczyny tych właściwości;
- zapisywanie równania reakcji otrzymywania kwasów karboksylowych z alkoholi i aldehydów;
- pisanie równań dysocjacji elektrolitycznej prostych kwasów karboksylowych i nazywanie powstających w tych reakcjach jonów;
- zapisywanie równań reakcji (których produktami są sole i estry) z udziałem kwasów karboksylowych;
- projektowanie i przeprowadzanie doświadczeń pozwalających otrzymywać sole kwasów karboksylowych (w reakcjach kwasów z metalami, tlenkami metali, wodorotlenkami metali i solami słabych kwasów);
- projektowanie i przeprowadzanie doświadczenia, którego wynik wykaże podobieństwo właściwości chemicznych kwasów nieorganicznych i kwasów karboksylowych;
- projektowanie doświadczalnego sposobu odróżnienia nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych;
- projektowanie i przeprowadzanie doświadczenia, którego wynik dowodzi, że kwas octowy jest kwasem słabszym od kwasu siarkowego(VI) i mocniejszym od kwasu węglowego;
- wytłumaczenie, dlaczego wodny roztwór octanu sodu i mydła ma odczyn zasadowy; ilustrowanie tych wyjaśnień odpowiednimi równaniami reakcji;
- opisywanie budowy dwufunkcyjnych pochodnych węglowodorów na przykładzie kwasu mlekowego i salicylowego, występowania i zastosowania tych kwasów.

Sprawdź, czy umiesz!

1. Monokarboksylowy kwas *X* znajdujący się w mleku zwierząt zawiera 62,1% węgla, 27,6% tlenu i 10,3% wodoru. Do zobojętnienia 0,20 g kwasu *X* potrzeba 17,2 cm³ 0,1 mol/dm³ roztworu wodorotlenku sodu. Podaj wzory kwasu *X*: empiryczny i rzeczywisty. Narysuj w zeszycie wzór strukturalny kwasu *X*, którego łańcuch węglowy jest prosty.

2. Trzy probówki zawierają w nieznanej kolejności następujące związki:

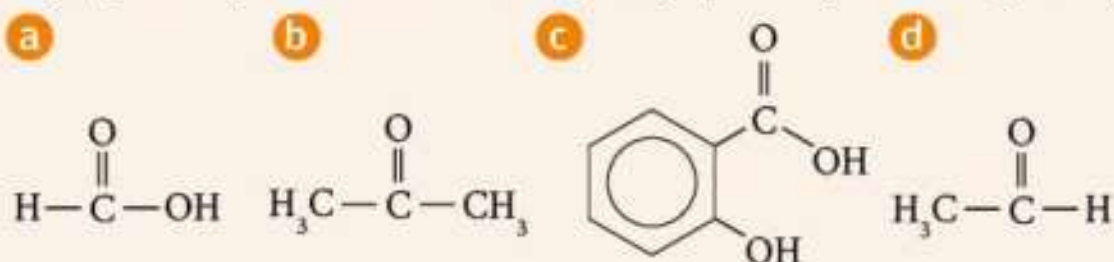


Przeprowadzono dwie próby identyfikacyjne. Kroplę każdego związku naniesiono na zwilżony wodą uniwersalny papierek wskaźnikowy. Zmiana barwy papierka nastąpiła pod wpływem związku znajdującego się w probówkach I i III. Następnie do każdej probówki dodano roztwór manganianu(VII) potasu z kroplą kwasu siarkowego(VI) i zawartość ogrzano. Tylko w probówce I zaobserwowano zmiany – roztwór się odbarwił i wydzielaly się pęcherzyki bezbarwnego gazu.

a) Ustal, jakie związki znajdowały się w probówkach I, II i III.

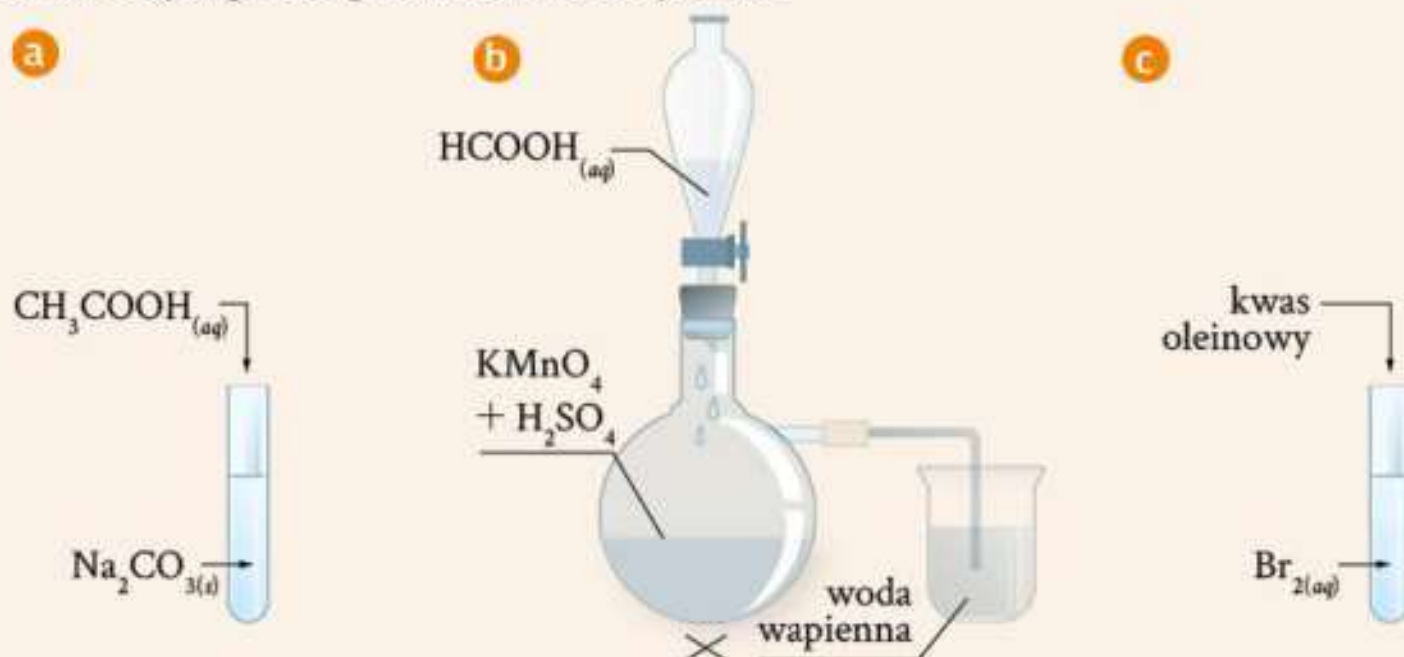
b) Podaj, jaki związek stanowił gazowy produkt reakcji w probówce I.

3. Podczas reakcji związku X z węglanem sodu wydzielą się CO_2 . Z odczynnikiem Tollensa związek X powoduje wytrącenie się osadu srebra. Wskaż, który z poniższych może być związkiem X.



4. Wyjaśnij, dlaczego kwas stearynowy, który jest trudno rozpuszczalny w wodzie, będzie się rozpuszczał w 6-molowym roztworze wodorotlenku sodu.

5. W celu zbadania właściwości niektórych kwasów karboksylowych przeprowadzono doświadczenia, których przebieg zilustrowano na rysunku.



Określ, jakie zmiany zaobserwowano w poszczególnych naczyniach reakcyjnych. Stosując wzory półstrukturalne, zapisz równania reakcji zachodzących w doświadczeniu a, b i c (możesz użyć symbolu [O] do przedstawienia czynnika utleniającego).

6. Pod wpływem kwasowego roztworu manganianu(VII) potasu kwas etanodiowy utlenia się do tlenku węgla (IV) i wody.
- Napisz połówkowe równanie reakcji utleniania kwasu etanodiowego.
 - Napisz połówkowe równanie reakcji redukcji jonów manganianu(VII) potasu w środowisku kwasowym.
 - Wykorzystując oba połówkowe równania otrzymane w punktach a) i b), ułóż sumaryczne równanie reakcji kwasu etanodiowego z manganianu(VII) potasu w środowisku kwaśnym w formie jonowej.
7. Poniżej podano przybliżone temperatury wrzenia kilku nierozgałęzionych kwasów karboksylowych.

Kwas karboksylowy	Temperatura wrzenia
kwas metanowy	101°C
kwas etanowy	118°C
kwas butanowy	163°C
kwas pentanowy	186°C
kwas heptanowy	223°C

Narysuj w zeszycie wykres zależności temperatury wrzenia kwasów karboksylowych od liczby atomów węgla w cząsteczce. Na podstawie wykresu określ temperatury wrzenia kwasu propanowego i kwasu heksanowego.

8. Dane są związki: etanol, fenol i kwas octowy. Wszystkie zawierają grupę $-OH$. Ustal, który z podanych związków reaguje z:
- $NaHCO_{3(s)}$,
 - $NaOH_{(aq)}$, ale nie z $NaHCO_{3(s)}$,
 - $Na_{(s)}$, ale nie z $NaHCO_{3(s)}$ ani z $NaOH_{(aq)}$.
- Napisz w zeszycie równania dla reakcji a), b) i c), stosując wzory półstrukturalne.
9. Zaprojektuj doświadczenie, którego wynik wskaże podobieństwo we właściwościach chemicznych kwasów nieorganicznych i kwasów karboksylowych.
- Wybierz odczynniki spośród podanych poniżej.
 $Mg_{(s)}$, $Cu_{(s)}$, $CuO_{(s)}$, $KOH_{(aq)}$, $Br_{2(aq)}$, $KMnO_{4(aq)}$, $CH_3COOH_{(aq)}$,
fenoloftaleina
 - Sporządź schemat doświadczenia.
 - Napisz, co można zaobserwować.
 - Sformułuj wnioski.
10. Zbadano odczyn wodnych roztworów kwasu octowego i octanu sodu za pomocą uniwersalnych papierków wskaźnikowych.
- Określ zabarwienie uniwersalnego papierka wskaźnikowego w podanych roztworach.
 - Ułóż równania reakcji decydujących o odczynie roztworów kwasu octowego i octanu sodu.

11. Dane są cztery roztwory:

Roztwór W $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$

Roztwór X $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$

Roztwór Y $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$

Roztwór Z $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$

Oceń prawdziwość poniższych zdań o pH tych roztworów. Przepisz tabelę do zeszytu i uzupełnij ją, wpisując P, jeśli zdanie jest prawdziwe, lub F, jeśli jest fałszywe.

Zdanie		P/F
1.	pH roztworu W jest wyższe niż pH roztworu X.	
2.	pH roztworu Y jest wyższe niż pH roztworu W.	
3.	pH roztworu Z jest wyższe niż pH roztworu Y.	

12. Wskaż, które substancje reagują, tworząc kwas propanowy jako jeden z produktów.

a) $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ z MnO_4^- , H^+

b) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ z $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H^+

c) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ z $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H^+

d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ z HCl



Estry są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Występują w świecie roślin i zwierząt. Są podstawowymi składnikami substancji zapachowych kwiatów i owoców. Pod względem chemicznym estrami są również tłuszcze występujące w komórkach tłuszczowych zwierząt i roślin. Stanowią jedną z ważnych rezerw energetycznych organizmu. Tłuszcze roślinne spotykamy głównie w nasionach roślin oleistych, owocach i kielkach. Natomiast w organizmach zwierzęcych stanowią one specjalną tkankę, która wypełnia prawie całkowicie komórki (np. słonina) lub przerasta tkankę mięśniową. Estrem jest także znana od ponad stu lat aspiryna, wszechstronnie wykorzystywana, tania i skuteczna w walce z bólem. Pozwala obniżyć gorączkę towarzyszącą przeziębieniu i grypie. Aspiryna wciąż zaskakuje nowymi, nieznanymi dotąd możliwościami. Estry azotanów(V), takie jak nitrogliceryna (nazwa używana powszechnie), znane są ze swych właściwości wybuchowych. Niektóre estry odgrywają ważną rolę w komunikacji owadów, inne znajdują się w tłustej, trującej wydzielinie termitów.

W tym dziale poznasz właściwości estrów oraz ich liczne i ważne zastosowania.

V Estry i tłuszcze



▶ Budowa i nazewnictwo estrów kwasów karboksylowych

▶ Otrzymywanie estrów

▶ Estry kwasów nieorganicznych i hydrokys kwasów

▶ Właściwości estrów

▶ Zastosowania estrów

▶ Tłuszcze. Właściwości i zastosowania

▶ Rodzaje tłuszczów

▶ Tłuszcze spożywcze. Utwardzanie tłuszczów

1. Budowa i nazewnictwo estrów kwasów karboksylowych

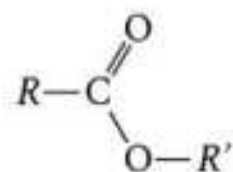
NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę estrów;
- nauczysz się nazywać estry na podstawie wzoru chemicznego;
- dowiesz się, jak przedstawiać wzory sumaryczne i strukturalne estrów na podstawie ich nazwy;
- odkryjesz, jakiego typu izomeria występuje w estrach.

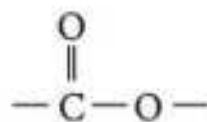
Prosty ester – octan etylu – jest wykorzystywany w entomologii do chwytania i badania owadów. Owady łapie się do słoja zawierającego pary octanu etylu, które szybko zabijają zebrane (zazwyczaj dorosłe) owady, bez niszczenia ich. Octan etylu nie jest higroskopijny, więc utrzymuje ciało owadów w wystarczającej miękkości, aby umożliwić prawidłowy montaż kolekcji.

1.1. Budowa estrów

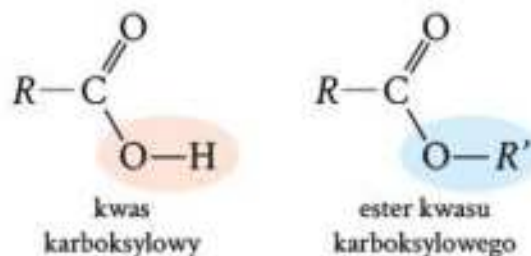
budowa estrów ▶ **Ester** jest związkiem o wzorze:



przy czym reszty R i R' mogą być zarówno grupami alkilowymi, jak i aryłowymi, i nie muszą być takie same. Grupa estrowa to:



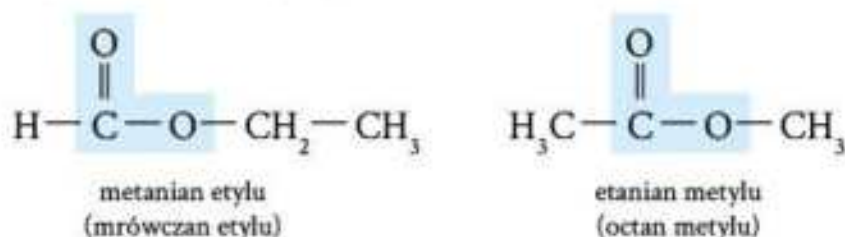
Estry możemy uważać za pochodne kwasów karboksylowych, w których grupę $-\text{OH}$ grupy karboksylowej zastąpiono grupą $-\text{OR}'$.



przykłady estrów ▶ Najprostszy ester – metanian metylu (mrówczan metylu) – ma dwa atomy węgla w cząsteczce i atom wodoru przyłączony do atomu węgla estrowej grupy funkcyjnej. Zauważ, że dwa atomy węgla obecne w cząsteczce tego estru nie są związane ze sobą.



Ester o trzech atomach węgla w cząsteczce to metanian etylu (mrówczan etylu) lub etanian metylu (octan metylu).



Najprostszym aromatycznym estrem jest benzoesan metylu (ester metylowy kwasu benzoesowego). Jego struktura pochodzi od kwasu benzoesowego, który jest najprostszym kwasem aromatycznym.



Woski, które są estrami, powstały z długolącuchowych kwasów karboksylowych i alkoholi o długich, nierozgałęzionych łańcuchach, przy czym liczby atomów węgla w obu łańcuchach są parzyste. Na przykład воск pszczeli zawiera ester o wzorze: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{30}\text{H}_{61}$.



Rys. 1.1. Większość wosków to estry. Dobrze znanym estrem jest воск pszczeli – wydzielina gruczołów odwłokowych pszczoły, z której te owady budują plastry. Innym popularnym woskiem jest wydzielina z wełny owczej, zwana lanoliną, wykorzystywana do otrzymywania kremów i maści. Wiele gatunków roślin wytwarza woski na powierzchni liści i owoców.

1.2. Nomenklatura systematyczna estrów

nazewnictwo
estrów

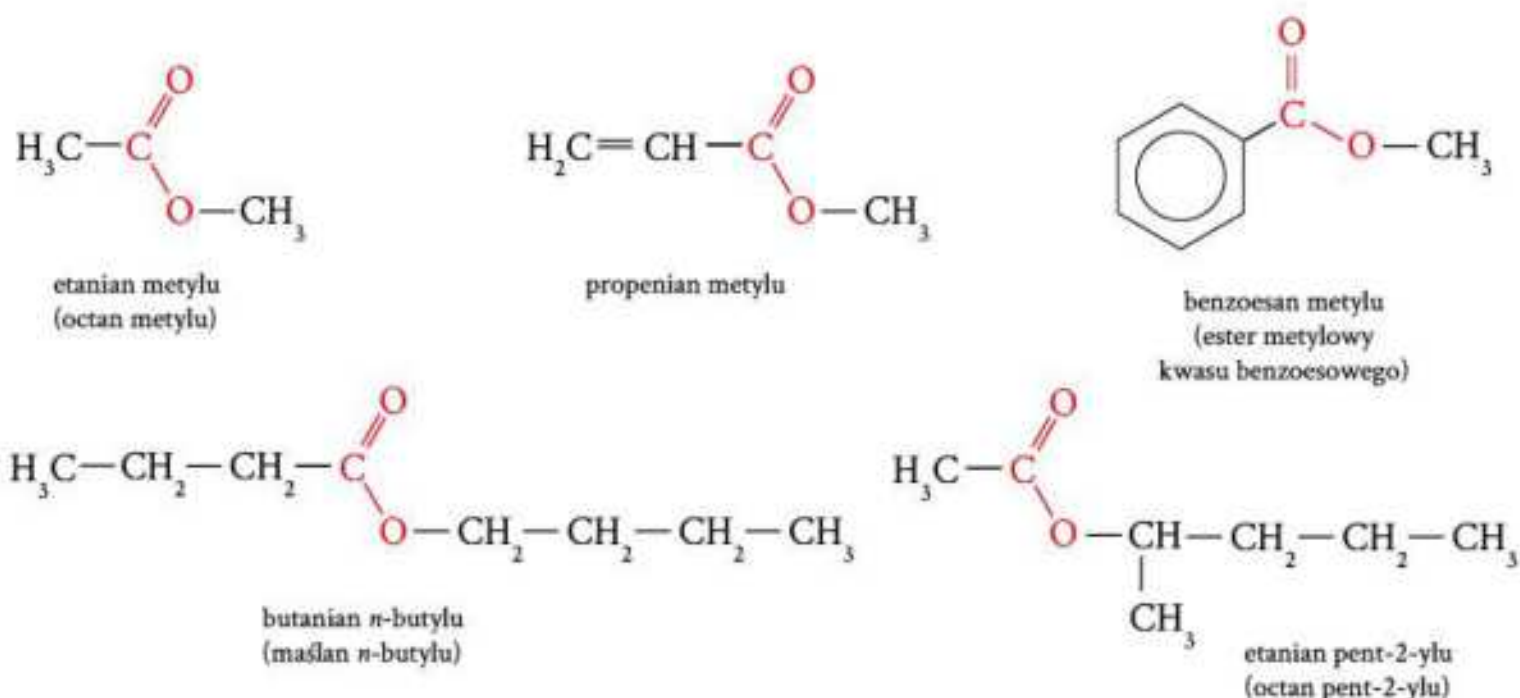
► Poniższy schemat opisuje procedurę nazywania estrów.

1. Policz liczbę atomów węgla w części pochodzącej od kwasu karboksylowego i ustal nazwę kwasu.



2. Odrzuć słowo *kwas*, a końcówkę -owy zamień na -ian (tak samo jak w nazwie soli).
3. Podaj nazwę (w dopełniaczu) grupy alkilowej lub arylowej wprowadzonej w miejsce atomu wodoru.
4. W przypadku estrów zawierających podstawniki wymienia się je w kolejności alfabetycznej.

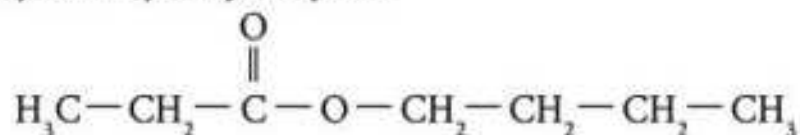
Przykłady nazewnictwa estrów podano na rys. 1.2.



Rys. 1.2. Wzory i nazwy przykładowych estrów.

Przykład 1.

Podaj nazwę systematyczną związku:



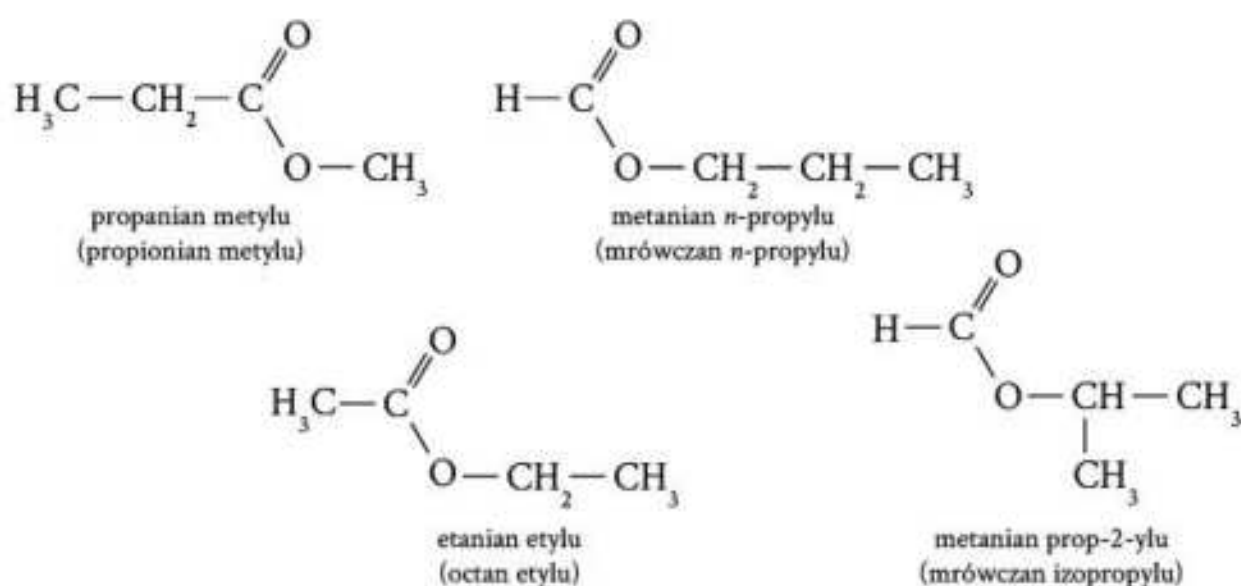
Rozwiązanie:

Grupą funkcyjną jest grupa estrowa. Składnik kwasowy brzmi *propanowy*, po zmianie końcówki -owy na -ian otrzymujemy *propanian*. Grupa alkilowa to *n*-butyl, w dopełniaczu – *butylu*. Kompletna nazwa: propanian *n*-butylu.



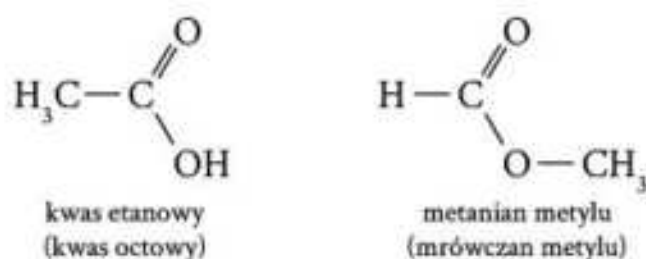
1.3. Izomeria estrów

Estry mają dużą liczbę izomerów strukturalnych. Dla wzoru $C_4H_8O_2$ istnieją  izomeria estrów cztery izomery (rys. 1.3.).



Rys. 1.3. Przykład izomerii strukturalnej estrów.

Estry są izomerami grupy funkcyjnej (metamerami) w stosunku do kwasów karboksylowych o takiej samej liczbie atomów węgla i takiej samej liczbie wiązań π . Na przykład kwas karboksylowy o dwóch atomach węgla (kwas octowy) i ester o dwóch atomach węgla (mrówczan metylu) mają jednakowy wzór sumaryczny $C_2H_4O_2$.

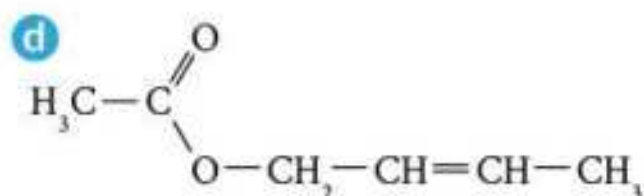
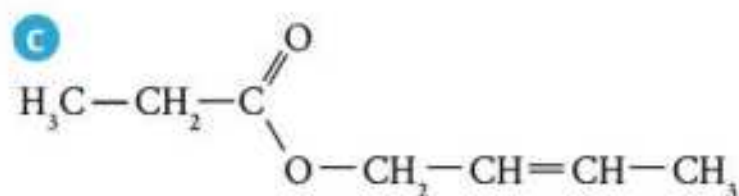
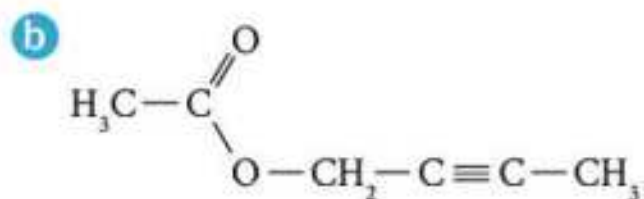
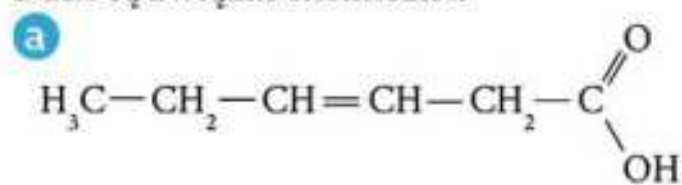


Izomeria grup funkcyjnych (metameria) – różny sposób połączenia atomów determinujący występowanie związków o różnych grupach funkcyjnych, np. kwas karboksylowy, ester.

 **izomeria grup funkcyjnych (metameria)**

Przykład 2.

Dane są związki chemiczne:



Ustal, które związki są izomerami względem siebie.

Rozwiązanie:

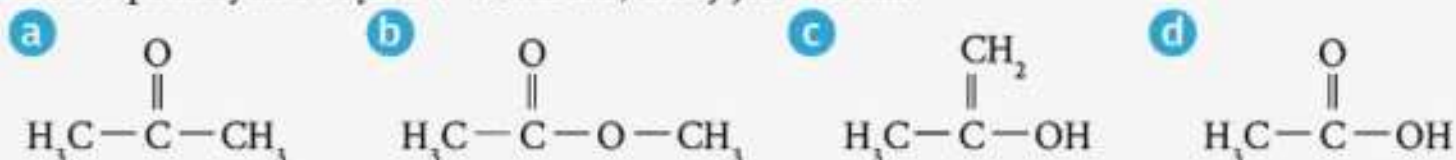
Ustalamy wzory sumaryczne podanych związków:

a) $C_6H_{10}O_2$, b) $C_6H_8O_2$, c) $C_7H_{12}O_2$, d) $C_6H_{10}O_2$

Związki chemiczne a) i d) mają ten sam wzór sumaryczny i różną budowę cząsteczek, zatem są względem siebie izomerami.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Wśród podanych związków wskaż ten, który jest estrem.

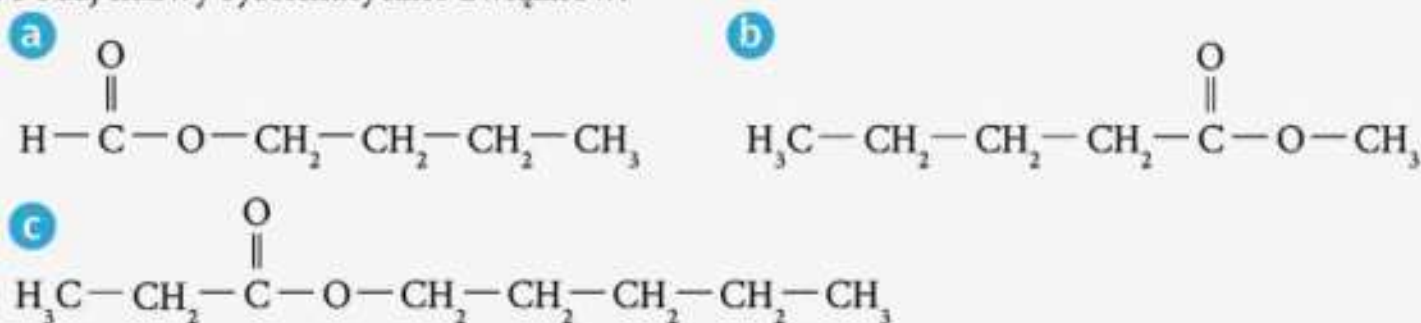


2. Narysuj w zeszycie wzór strukturalny octanu 3-metylobut-1-ylu, który jest głównym składnikiem zapachu banana oraz feromonem alarmowym pszczoły miodnej.

3. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne podanych estrów.

- a) 3-etylopentanian propylu
- b) octan cykloheksylu
- c) benzoesan etylu

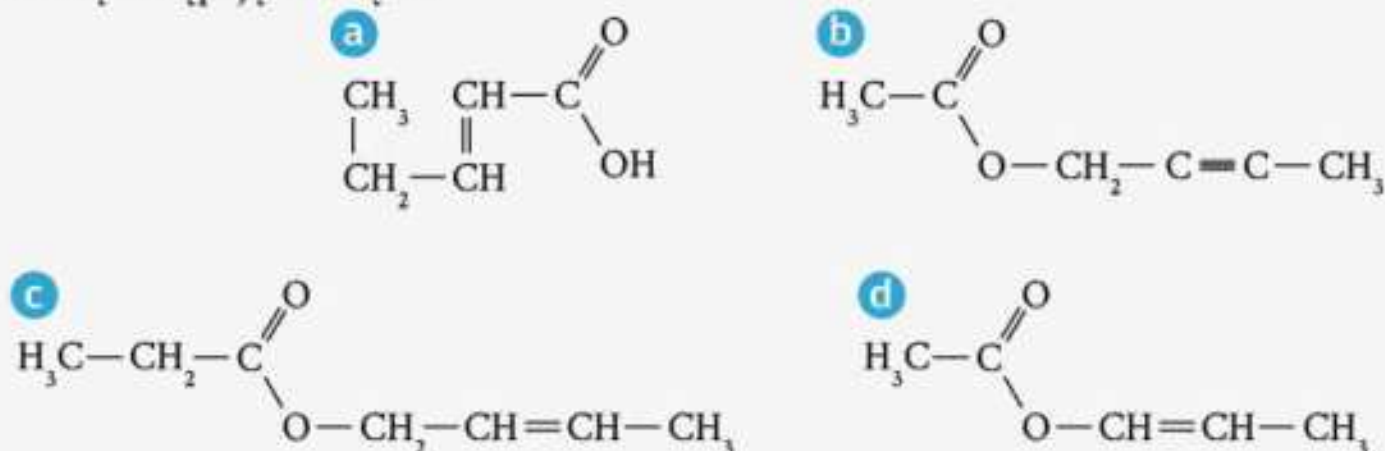
4. Podaj nazwy systematyczne związków:



5. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne i podaj nazwy systematyczne czterech izomerycznych estrów metylowych o sześciu atomach węgla w cząsteczce.

6. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne i podaj nazwy wszystkich izomerycznych estrów o wzorze sumarycznym $C_3H_6O_2$.

7. Dane są następujące związki:



Ustal, które związki są izomerami względem siebie.

PODSUMOWANIE LEKCJI

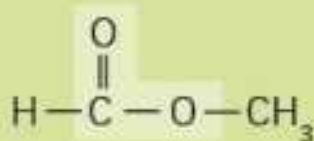


Estry kwasów karboksylowych są związkami chemicznymi zawierającymi grupę estrową.

R, R' – reszty alkilowe lub aryłowe

Estry mają te same wzory sumaryczne co kwasy karboksylowe, ale ich roztwory wodne mają odczyn obojętny.

Wywodzą się z nazw zwyczajowych i systematycznych kwasów karboksylowych i alkoholi. Pierwszy człon (dotyczy ugrupowania RCOO estru) jest taki jak nazwa anionu danego kwasu karboksylowego, np. etanian (octan), drugi człon podaje nazwę grupy R' w dopełniaczu.



nazwa systematyczna: metanian metylu

nazwa zwyczajowa: mrówczan metylu

nazwa opisowa: ester metylowy kwasu mrówkowego

2. Otrzymywanie estrów

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, jak przebiega reakcja kwasu octowego z etanolem w obecności mocnego kwasu;
- zapiszesz równania reakcji alkoholi z kwasami karboksylowymi;
- wyjaśnisz, co to jest reakcja estryfikacji.

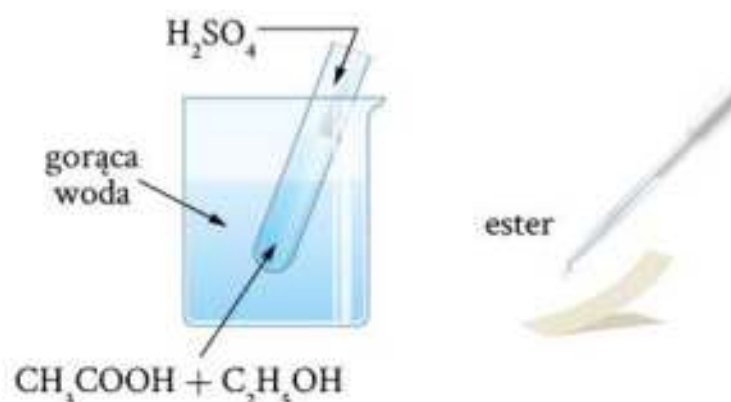
Octan etylu jest najczęściej występującym estrem w winie. Nie ma w tym nic dziwnego, ponieważ jest on produktem reakcji etanolu powstającego podczas fermentacji i kwasu octowego, który tworzy się w wyniku działania tlenu.



Doświadczenie

Reakcja kwasu octowego z etanolem

Schemat:



Opis:

Do probówki wlej około 5 cm^3 bezwodnego kwasu octowego i 5 cm^3 etanolu. Ostrożnie dodaj kilka kropli stężonego kwasu siarkowego(VI). Probówkę umieść w gorącej łaźni wodnej. Ponieważ substrat i produkt są łatwopalne, nie ogrzewaj probówki palnikiem. Po ogrzewaniu przez około 5 minut przelej zawartość probówki do zlewki z roztworem wodorowęglanu sodu. Zbadaj właściwości fizyczne, odczyn i zapach produktu.

Komentarz:

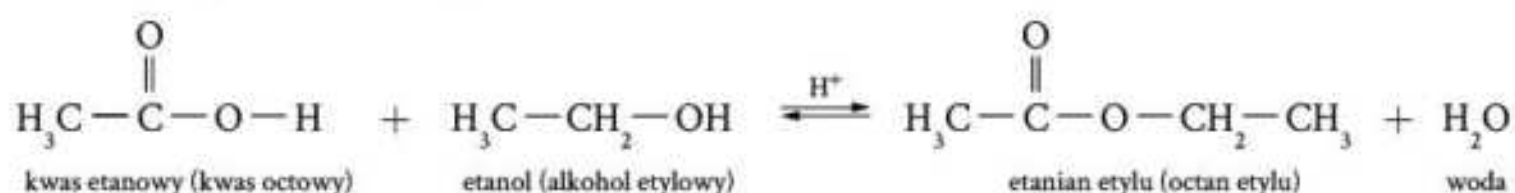
Ponieważ reakcja estryfikacji jest powolna i odwracalna, to jej wydajność jest niska. Nie uzyskujemy zbyt dużo estru w czasie kilku minut. Zapach produktu organicznego jest często maskowany lub zniekształcony przez zapach nieprzereagowanego kwasu octowego. Zatem prostym sposobem wykrywania zapachu estru jest przelanie mieszaniny reakcyjnej do roztworu z wodorowęglanem sodu, z którym reaguje nieprzereagowany kwas, dając bezwoną sól – octan sodu, tlenek węgla(IV) i wodę.

Obserwacje:

Po wlaniu zawartości probówki do roztworu wodorowęglanu sodu były widoczne pęcherzyki gazu. Na powierzchni zebrała się warstwa bezbarwnej, niemieszającej się z wodą, pachnącej cieczy, która naniesiona na zwilżony wodą uniwersalny papierek wskaźnikowy nie zmieniła jego zabarwienia.

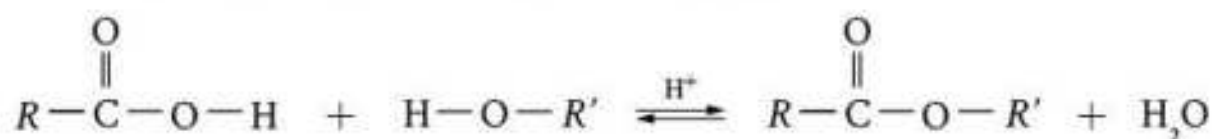
Wnioski:

W wyniku reakcji kwasu octowego z etanolem w obecności kwasu siarkowego(VI) powstał ester – etanian etylu, który zwyczajowo jest nazywany octanem etylu.

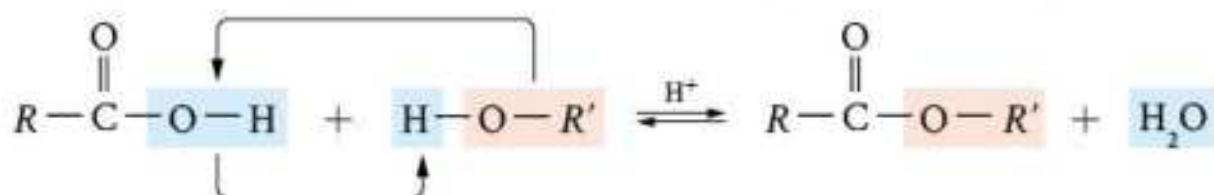


Otrzymany ester ma mniejszą gęstość od wody. Jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie i ma tendencję do tworzenia cienkiej warstwy na jej powierzchni. Jego odczyn jest obojętny.

Estry otrzymuje się w reakcji estryfikacji. W tego typu reakcji kwasy reagują z alkoholami. Ponieważ powstawanie estru przebiega bardzo powoli, to reakcję prowadzi się w podwyższonej temperaturze w obecności mocnego, stężonego kwasu mineralnego (np. H_2SO_4) odgrywającego rolę katalizatora. Ogólne równanie reakcji estryfikacji można zapisać następująco:



Reakcja estryfikacji jest przykładem reakcji kondensacji. Kondensacja prowadzi do połączenia dwóch cząsteczek z wydzieleniem małej cząsteczki. W estryfikacji łączą się dwie cząsteczki w wyniku usunięcia grupy $-\text{OH}$ pochodzącej z kwasu i atomu wodoru pochodzącego z alkoholu. Powstaje cząsteczka estru. Utworzona mała cząsteczka wody jest eliminowana i stanowi produkt uboczny:



Reakcja estryfikacji jest odwracalna. Wydajność tworzenia estru można zwiększyć, stosując nadmiar jednego z reagentów, oczywiście tego tańszego, lub usuwając ze środowiska reakcji w miarę tworzenia jeden z jej produktów, w tym przypadku wodę. Dlatego rola kwasu siarkowego(VI) polega tu nie tylko na zwiększeniu szybkości reakcji, lecz także na wiązaniu wody. W reakcji ustala się stan równowagi chemicznej, więc w jej zapisie stosuje się symbol „ $\rightleftharpoons$ ”.

Reakcja estryfikacji – bezpośrednia reakcja między kwasem karboksylowym i alkoholem (lub fenolem), której produktami są ester i woda.

Kondensacja – reakcja, w której dwie cząsteczki łączą się, tworząc jedną, większą od nich cząsteczkę, a mała cząsteczka zostaje wyeliminowana.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

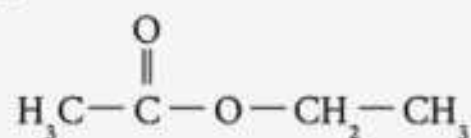
1. Przepisz tekst do zeszytu i uzupełnij zdania.

W reakcji kwasu mrówkowego i etanolu w temperaturze ok. 100°C powstaje ..., pachnąca ciecz o zapachu truskawek. Drugim produktem reakcji jest Reakcja ta nosi nazwę Ze względu na swą powolność reakcja wymaga obecności niewielkiej ilości mocnego kwasu odgrywającego rolę

2. Oceń prawdziwość zdań. Zapisz odpowiedź w zeszycie.

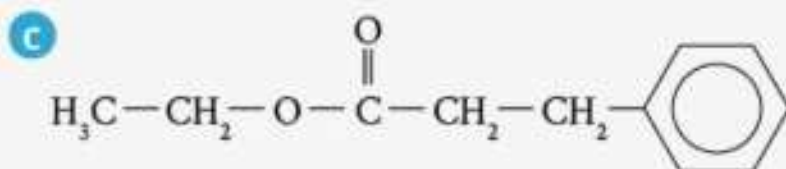
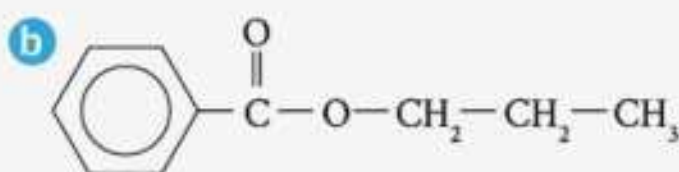
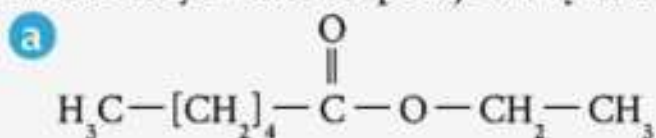
- A. Reakcja estryfikacji jest reakcją równowagową.
- B. Reakcja estryfikacji jest przykładem reakcji kondensacji.
- C. W celu uzyskania możliwie dużej wydajności estru wskazane jest dodanie wody.
- D. Stężony kwas siarkowy(VI) wiąże wodę powstającą w reakcji estryfikacji, a jednocześnie jony wodoru przyspieszają ustalenie się stanu równowagi reakcji estryfikacji.

3. Dany jest związek A o wzorze:



Mając do dyspozycji etanol i dowolne odczynniki nieorganiczne, wykonaj polecenia w zeszycie.

- a) Opisz, w jaki sposób można otrzymać związek A.
 - b) Napisz równania reakcji prowadzących do otrzymania związku A.
 - c) Podaj nazwę systematyczną związku A.
4. Podaj nazwę kwasu karboksylowego i alkoholu (w tej kolejności), z których powstały poniższe estry. Na końcu podaj nazwę estru.

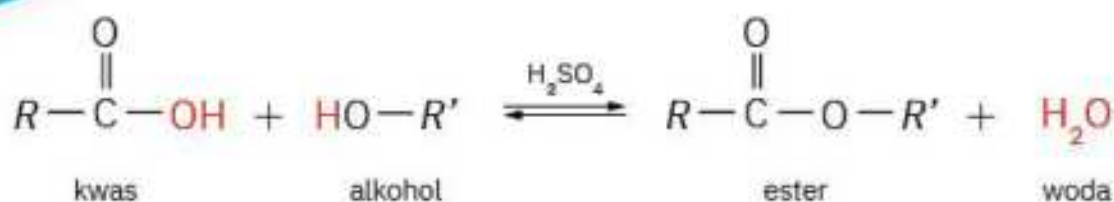


PODSUMOWANIE LEKCJI

Estry są produktami reakcji między kwasami karboksylowymi i alkoholami.

Estryfikacja:

- to reakcja chemiczna pomiędzy kwasem i alkoholem, której produktami są ester i woda,
- przebiega w obecności mocnego, stężonego kwasu (np. H_2SO_4), odgrywającego rolę katalizatora,
- jest reakcją odwracalną,
- to reakcja powolna, jej wydajność jest niska.



3. Estry kwasów nieorganicznych i hydroksykwasów

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz estry tlenowych kwasów nieorganicznych;
- wymienisz zastosowania estrów kwasów nieorganicznych;
- dowiesz się, co to są laktydy i laktony;
- opisziesz reakcję tworzenia poliestru.

Składnikiem dynamitu – materiału wybuchowego – jest nitrogliceryna. Nitrogliceryna połączona z innymi substancjami może być podawana w formie tabletek w chorobach układu krążenia. Taki lek jest natychmiast wchłaniany do krwiobiegu, a następnie trafia do mięśnia sercowego, w którym rozszerza naczynia krwionośne.



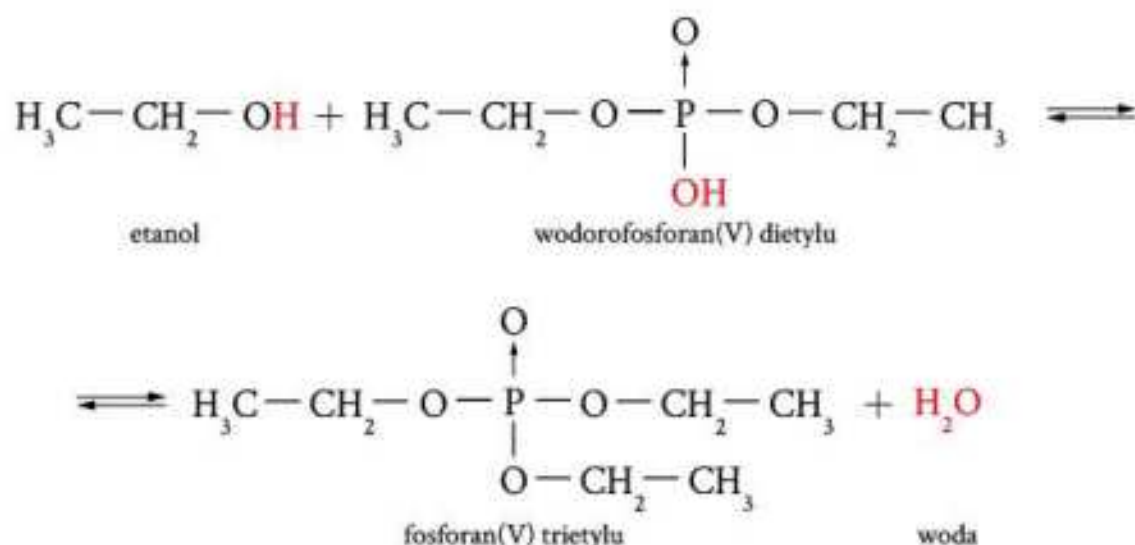
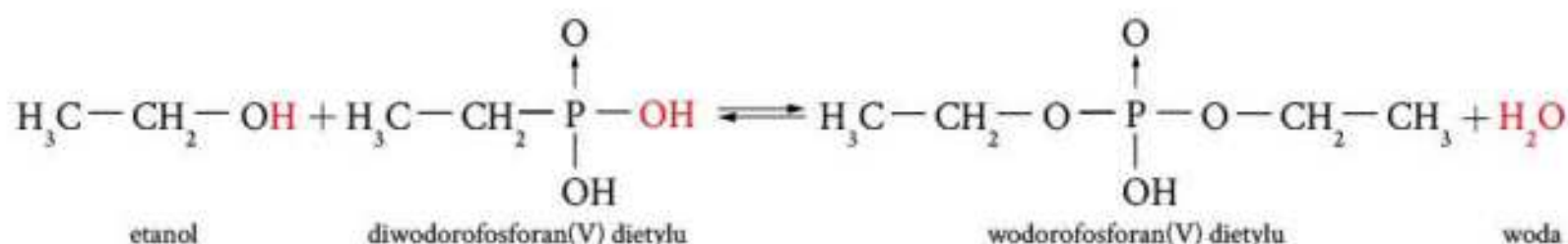
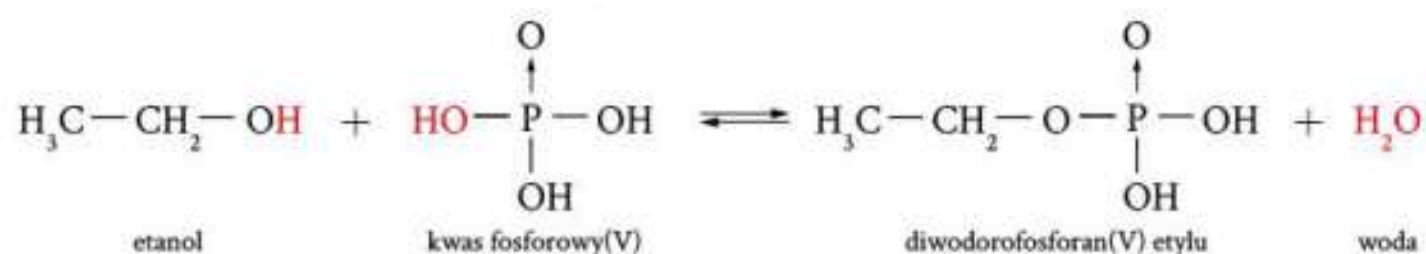
Rys. 3.1. Dynamit jest stosowany głównie w górnictwie, przemyśle wydobywczym, w rozbiórkach budynków i konstrukcji budowlanych. Do niedawna miał też zastosowanie militarne. Jednak niestabilny charakter triazotanu(V) glicerolu spowodował, że wycofuje się go z zastosowań wojskowych.

3.1. Estry kwasów nieorganicznych

Komponentem kwasowym estrów są nie tylko kwasy karboksylowe, lecz także tlenowe kwasy nieorganiczne, takie jak: kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V), kwas fosforowy(V). W żywych komórkach poza licznymi estrami kwasów karboksylowych powszechnie występują estry kwasu fosforowego(V) biorące udział w skomplikowanych procesach biochemicznych. Także kwasy nukleino-

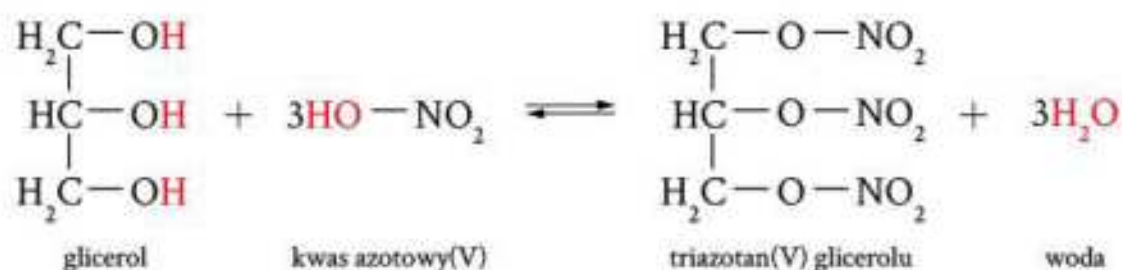
estry kwasu
fosforowego(V)

kach powtarzające się ugrupowania estrowe kwasu fosforowego(V). W jednej cząsteczce kwasu fosforowego(V) można wyróżnić trzy grupy –OH, więc kwas ten może reagować nie tylko z jedną cząsteczką alkoholu, lecz także z dwoma lub trzema cząsteczkami, tworząc następujące estry:



estry alkoholi poli-
hydroksylowych

▶ Zwróć uwagę, że dla estrów alkoholi polihydroksylowych najpierw zapisujemy wzór fragmentu pochodzącego od alkoholu, a następnie wzór fragmentu pochodzącego od kwasu.



estry kwasu
azotowego
sole sodowe
wodorosiarczanów(VI)
alkoholi

▶ Estry kwasu azotowego są często nietrwałe. Triazotan(V) glicerolu ma silnie wybuchowe właściwości. Wykorzystuje się go do wytwarzania dynamitu. Z kolei sole sodowe wodorosiarczanów(VI) alkoholi o długich łańcuchach węglowych: $\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_n-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}^-\text{Na}^+$ $n = 10$ do 20 stosuje się często w produkcji różnego rodzaju detergentów, szamponów, środków kąpielowych i preparatów

do higieny jamy ustnej i zębów. Estry kwasu siarkowego(VI) są wykorzystywane do wytwarzania barwników i leków. Siarczan(VI) dimetylu, najbardziej znany ester kwasu siarkowego, to ważny półprodukt w syntezie organicznej, który jest także niebezpieczną trucizną.

estry kwasu siarkowego(VI)

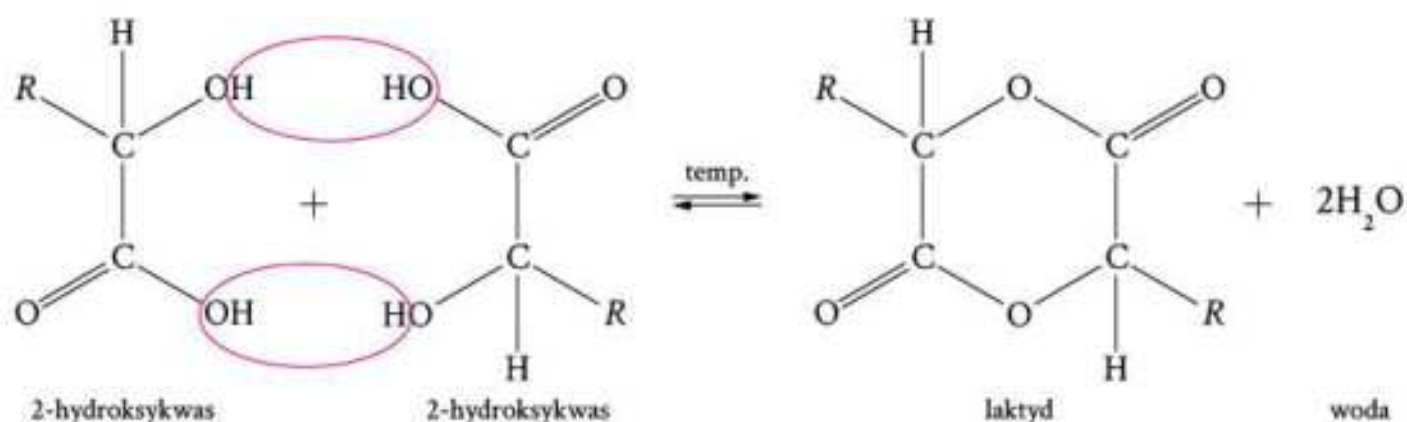
Rys. 3.2. Estry kwasu siarkowego(VI) stosuje się jako detergenty w proszkach do prania, płynach do mycia naczyń, mydłach w płynie, szamponach i innych środkach czystości.



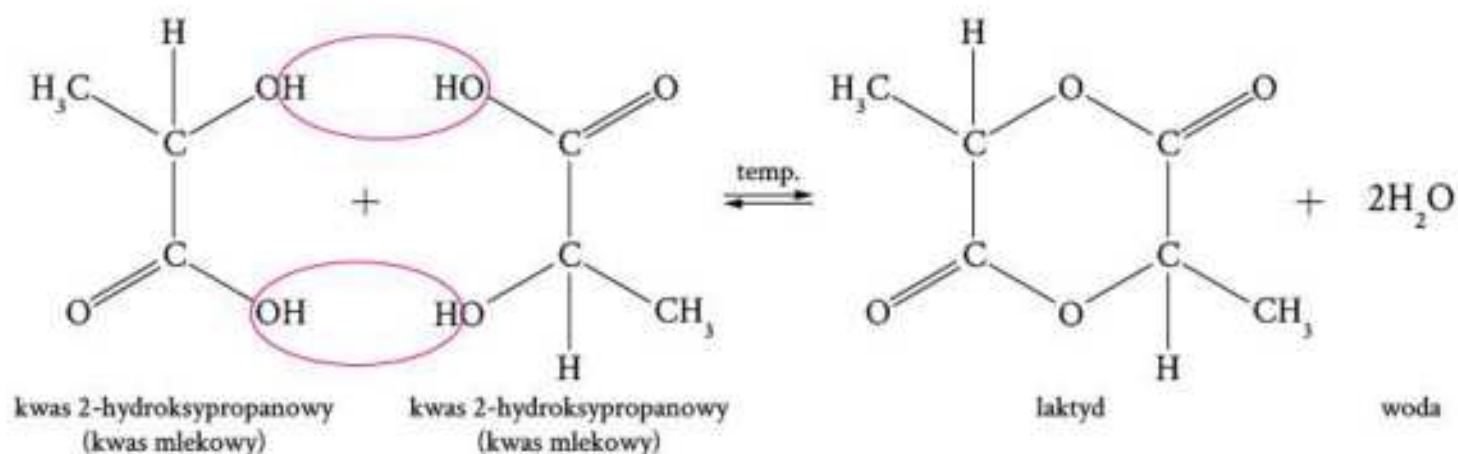
3.2. Laktydy

Ogrzewanie 2-hydroksykwasów karboksylowych prowadzi do wzajemnej estryfikacji dwóch cząsteczek i wydzielenia się dwóch cząsteczek wody. Utworzone estry mają budowę cykliczną i są nazywane laktydami. Cząsteczka laktydu zawiera dwie grupy estrowe. Związki te łatwo ulegają hydrolizie podczas ogrzewania z wodą i w wyniku tej reakcji odtwarzają wyjściowy kwas.

laktydy



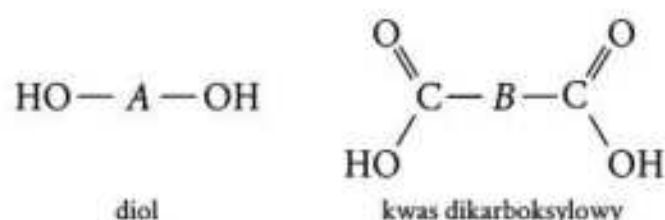
Przykładem laktydu jest produkt estryfikacji kwasu mlekowego (kwasu 2-hydroksypropanowego).



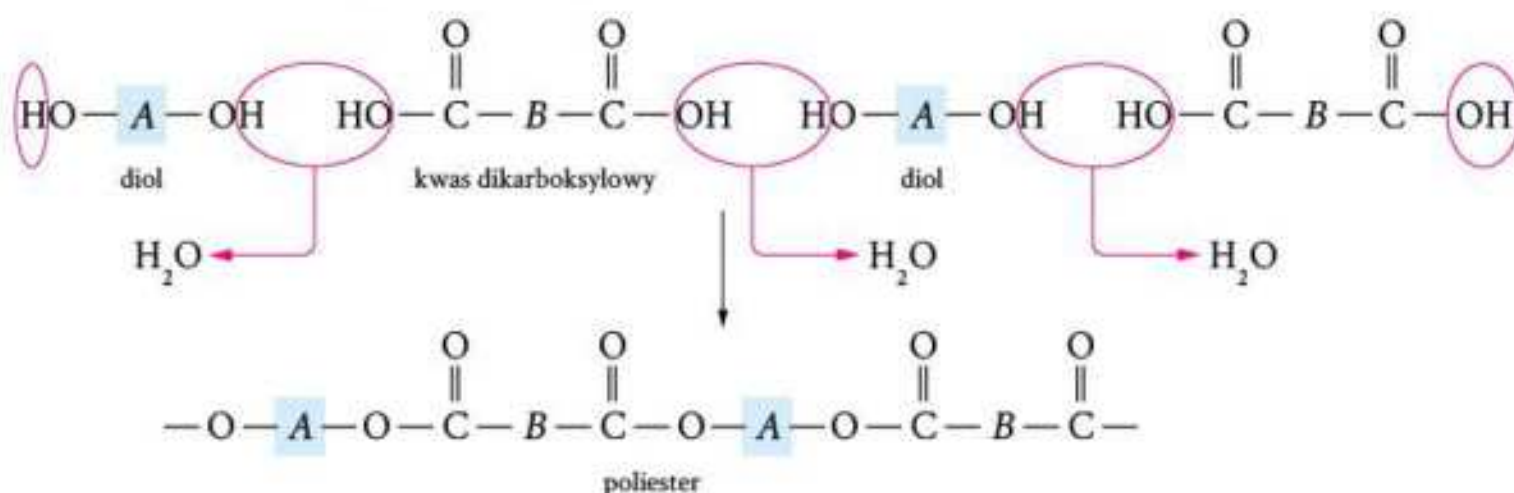
Laktydy są wykorzystywane w procesie polimeryzacji do produkcji polilaktydów – biodegradowalnych polimerów syntetycznych.

3.3. Poliestry

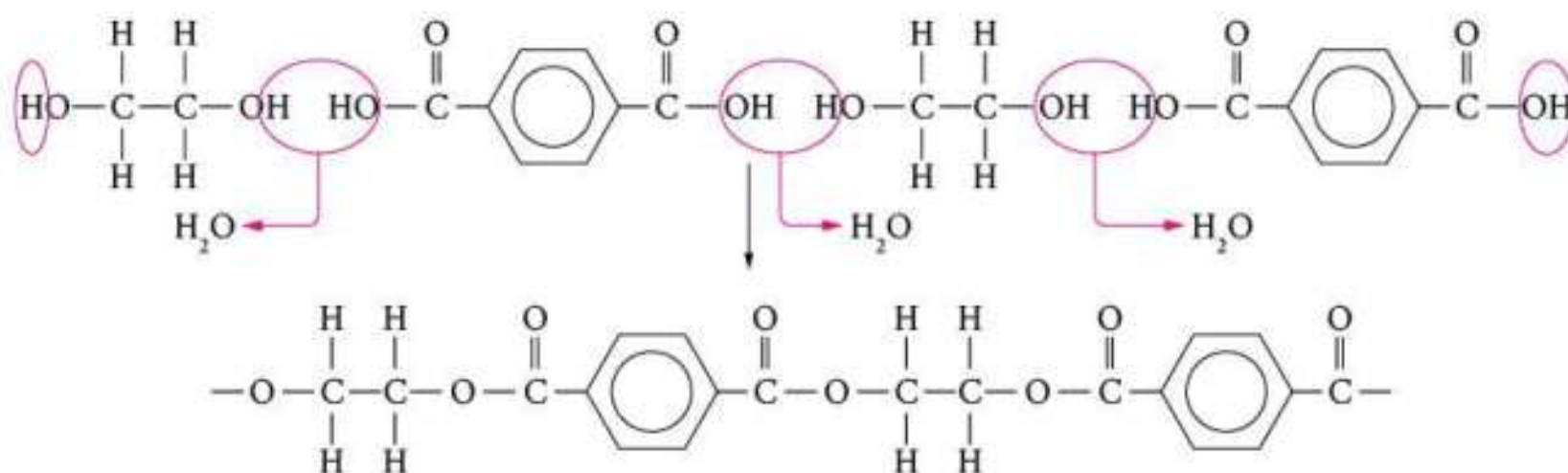
Poliester jest polimerem, w którym monomery są połączone między sobą wiązaniami estrowymi $-\text{COO}-$. Do wytworzenia poliestru stosuje się diole – alkohole, które mają dwie grupy $-\text{OH}$, i kwas dikarboksylowy – czyli taki, który ma dwie grupy karboksylowe $-\text{COOH}$.



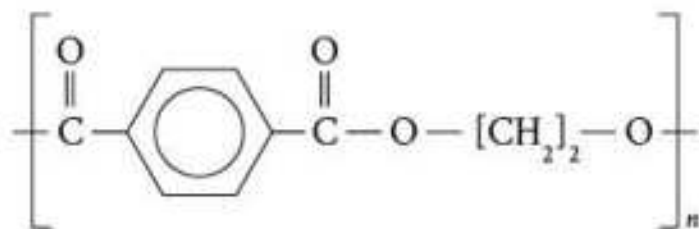
Litery A i B reprezentują różne grupy organiczne, często $-\text{CH}_2-$. Grupy funkcyjne na końcach każdej cząsteczki reagują i tworzą łańcuch. Diole i kwasy dikarboksylowe reagują ze sobą, a w efekcie powstaje poliester i zostają wyeliminowane cząsteczki wody:



Polimer o nazwie poli(tereftalan etylu) (w skrócie PET) jest poliestrem otrzymywanym z glikolu etylenowego (etano-1,2-diolu) i kwasu tereftalowego (kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego). Reakcja przebiega w obecności katalizatora zgodnie ze schematem:



Powtarzającym się fragmentem w łańcuchu poli(tereftalanu etylu) jest



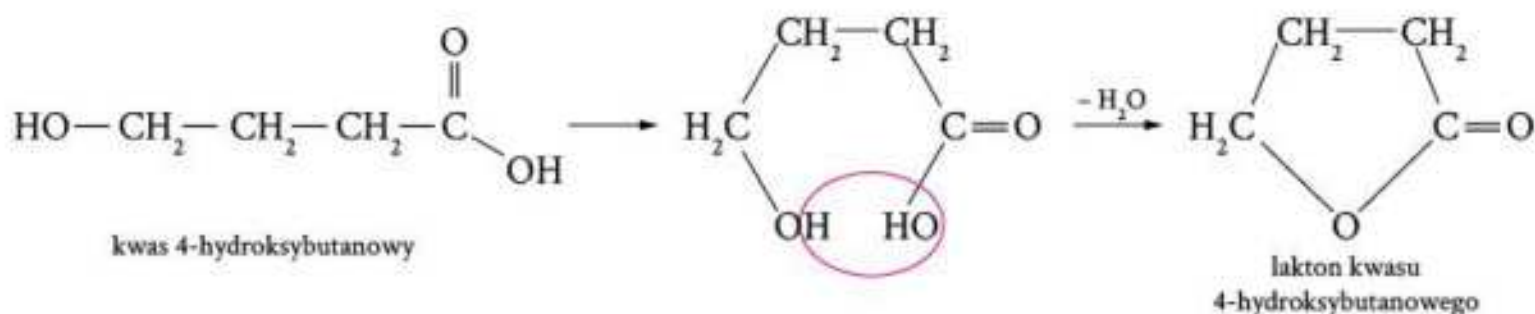
Rys. 3.3. Poliestry są szeroko stosowane do produkcji ubrań.



3.4. Laktony

Laktony powstają w wyniku wewnątrzcząsteczkowej estryfikacji z odpowiednich hydroksykwasów. W tym przypadku grupy $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$, które łączą się i tworzą wodę, są częścią tej samej cząsteczki. Najłatwiejsze do syntezy są pięcio- i sześcioczłonowe laktony, ale wiele większych znajduje się w naturze.

• laktony



Laktony w znacznym stopniu nadają smak owocom oraz niesfermentowanym i sfermentowanym produktom mlecznym, dlatego są stosowane jako aromaty.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Narysuj w zeszycie wzór strukturalny fosforanu(V) trimetylu.
- Połącz podane związki z ich zastosowaniami. Rozwiązanie zapisz w zeszycie.

	Związek	Zastosowanie
A	$\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$ $ \$ $\text{HC}-\text{O}-\text{NO}_2$ $ \$ $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$	I. substrat w syntezie organicznej II. detergent stosowany do wyrobu środków piorących III. silny środek wybuchowy i składnik leków skutecznych w chorobach układu krążenia
B	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	
C	$\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}_2]_{11}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}^-\text{Na}^+$	

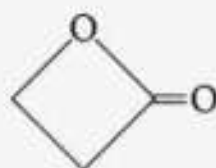
- Wymień dwa czynniki, które przyspieszają estryfikację.
- Podaj nazwę związku: $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_3$.

5. W poniższej tabeli podano wartości stałych równowagi reakcji tworzenia estrów kwasu octowego i różnych alkoholi.

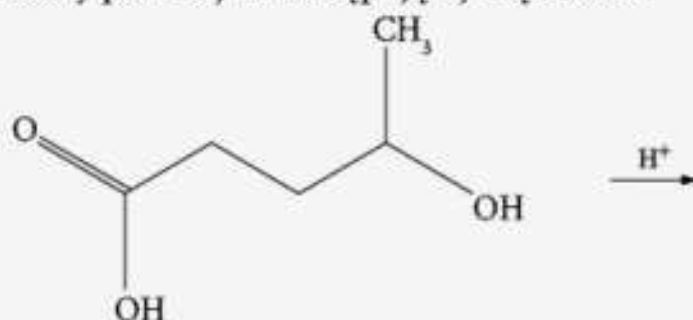
ROH	K
metanol	5,24
propan-1-ol	4,07
propan-2-ol	2,35
2-metylopropan-2-ol	0,0049

Na podstawie informacji podanych w tabeli oceń łatwość otrzymywania estrów z alkoholi o różnej rzędowości.

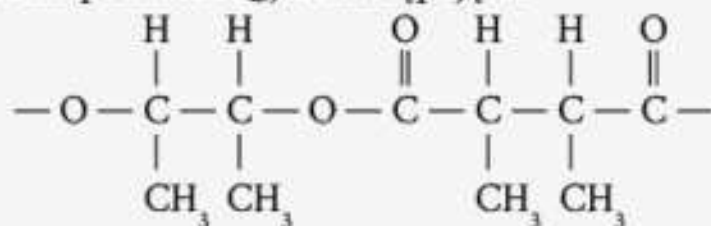
6. Podaj nazwę związku o wzorze:



7. Narysuj wzór laktonu, który powstaje z następującej cząsteczki:



8. Powtarzająca się jednostka polimeru Q jest następująca:



Narysuj wzory strukturalne i podaj nazwy dwóch związków chemicznych, które reagują ze sobą i tworzą polimer Q.

PODSUMOWANIE LEKCJI

- W reakcji estryfikacji mogą brać udział tylko takie kwasy nieorganiczne, w których atom wodoru jest związany z atomem tlenu. Nie może to być kwas beztlenowy, np. kwas solny. Przykład:



Estry kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI) mają duże znaczenie przemysłowe. Estry kwasu fosforowego(V) są niezbędne do życia.

- Laktydy to cykliczne estry, które są wynikiem wzajemnej estryfikacji 2-hydroksykwasów karboksylowych.
- Laktony to estry wewnątrzcząsteczkowe należące do tej samej cząsteczki.
- Poliestry są polimerami, które w głównym łańcuchu zawierają estrową grupę funkcyjną. Powszechnie stosowanym poliestrem jest poli(tereftalan etylu) (PET).

Monomer 1	Monomer 2	Poliester
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ kwasy dikarboksylowe	$\text{HO}-\text{B}-\text{OH}$ diol	$\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{A}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{B}-\text{O} \right]_n$

4. Właściwości estrów

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz odwracalną reakcję rozpadu estru pod wpływem wody i przy zastosowaniu kwasu jako katalizatora;
- odkryjesz, na czym polega hydroliza estrów w środowisku zasadowym.

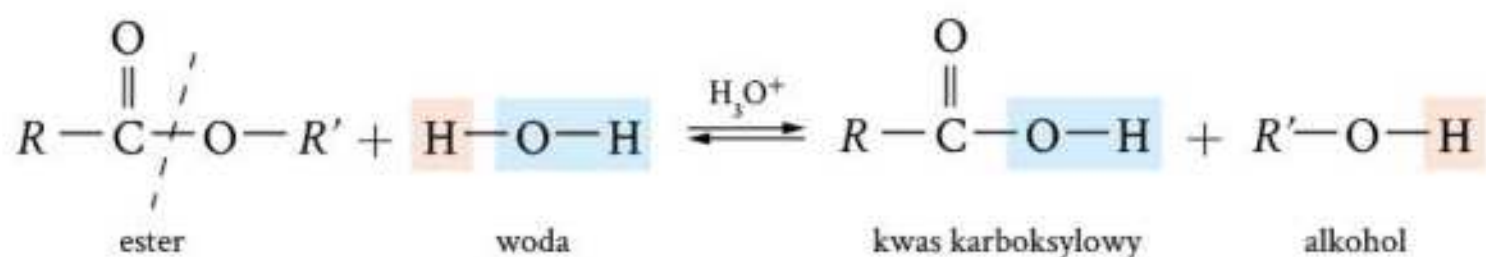
Chociaż niektóre estry kwasu octowego i masłowego mają intensywny, przyjemny zapach, to w przemyśle kosmetycznym coraz rzadziej się je stosuje. Dzieje się tak dlatego, że łatwo ulegają rozkładowi w kontakcie z wilgocią na skórze ciała, co powoduje powstawanie nieprzyjemnie pachnących kwasów alifatycznych.

Najważniejszą reakcją estrów jest reakcja prowadząca do rozerwania pojedynczego wiązania węgiel-tlen (które łączy część pochodzącą od kwasu i część pochodzącą od alkoholu w cząsteczce estru) i przyłączenia fragmentu cząsteczki wody. Ta reakcja nazywana jest hydrolizą lub zmydleniem – w zależności od warunków, w jakich zachodzi. W środowisku obojętnym estry bardzo wolno reagują z wodą, więc reakcję najczęściej przeprowadza się w obecności mocnego kwasu lub mocnej zasady jako katalizatora i w podwyższonej temperaturze.

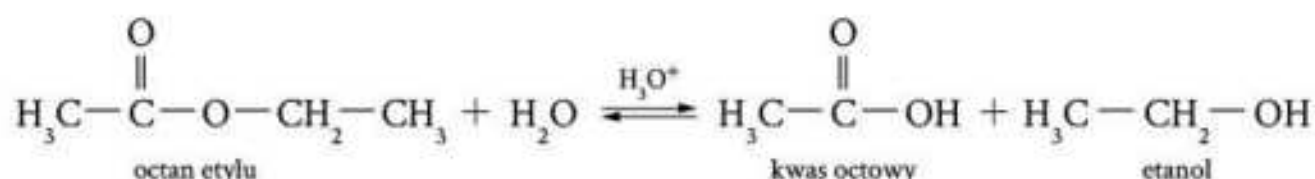
Hydroliza estrów w środowisku kwasowym

W reakcji estru z wodą odtwarza się kwas i alkohol, z których dany ester powstał. Reakcja jest powolna, dlatego do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się niewielką ilość kwasu siarkowego(VI), który odgrywa rolę katalizatora.

hydroliza estrów
w środowisku
kwasowym



Poniższa reakcja jest prostym przykładem hydrolizy w środowisku o odczynie kwasowym:

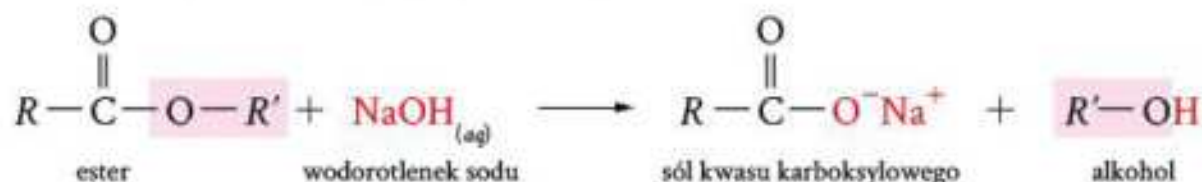


Zwróć uwagę, że hydroliza kwasowa estrów jest reakcją odwracalną. Odwrotna do niej jest reakcja estryfikacji. Aby nastąpiła hydroliza estru, w środowisku reakcji musi się znajdować w nadmiarze woda. Można więc mieszać ester z rozcieńczonym kwasem. Zastosowanie nadmiaru wody przesuną równowagę w kierunku produktów: kwasu i alkoholu.

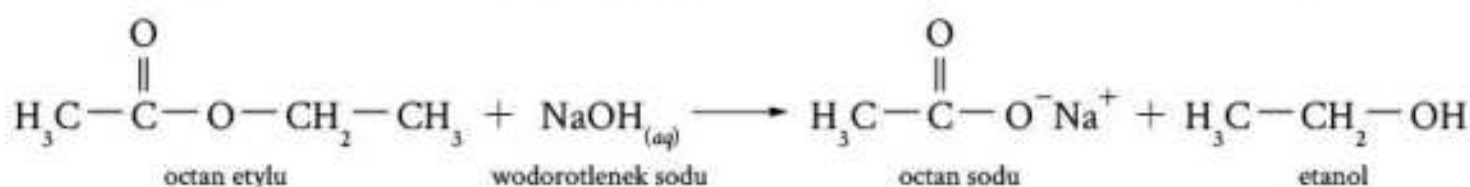
Hydroliza zasadowa estrów

hydroliza zasadowa estrów

► Estrы łatwo ulegają hydrolizie w reakcji z gorącym wodnym roztworem mocnej zasady, na przykład $\text{NaOH}_{(aq)}$ czy $\text{KOH}_{(aq)}$.



Hydroliza octanu etylu przy użyciu roztworu wodorotlenku sodu ma postać:



W obecności zasady produktem reakcji jest sól kwasu karboksylowego oraz alkohol. Nie jest więc możliwa reakcja odwrótne. Zatem ten rodzaj hydrolizy jest reakcją nieodwracalną. Zasada katalizuje reakcję, a także przesuną jej równowagę w prawo (reaguje z powstającym kwasem), co zwiększa jej wydajność. Hydroliza estrów w obecności alkaliów nazywana jest zwyczajowo **zmydleniem**, gdyż jest wykorzystywana do wytwarzania mydła z tłuszczów stałych i olejów. W praktyce jest stosowana również do otrzymywania specyficznych kwasów i alkoholi z estrów naturalnych, na przykład z wosków czy tłuszczów.

zmydlenie ► **Zmydlenie** – hydroliza estrów w obecności alkaliów; reakcja ta jest wykorzystywana do wytwarzania mydła z tłuszczów.

Zauważ, że w obu przypadkach hydrolizy estrów otrzymuje się dwa rodzaje organicznych produktów z jednej cząsteczki estru. Jest to charakterystyczna cecha estrów.

Przykład

Organiczny związek A, który nie przejawia właściwości ani kwasowych, ani zasadowych, ma wzór sumaryczny $C_5H_{10}O_2$. Podczas ogrzewania związku A w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) powstają dwa organiczne produkty B i C. Wzór sumaryczny związku B to $C_2H_4O_2$. Roztwór związku C po rozpuszczeniu w wodzie wykazuje odczyn obojętny. Ponadto związek C można utlenić do związku będącego najprostszym przedstawicielem ketonów alifatycznych. Narysuj wzory strukturalne związków A, B i C.

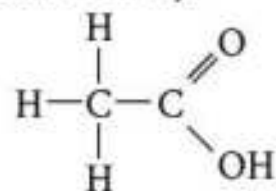
Rozwiązanie:

Związek A jest estrem, ponieważ:

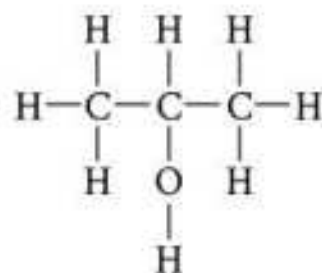
- a) nie ma właściwości ani kwasowych, ani zasadowych,
- b) powstają dwa organiczne produkty reakcji ogrzewania w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI).

Produktem hydrolizy estru jest kwas i alkohol. Związek C jest alkoholem, ponieważ ma odczyn obojętny w wodzie.

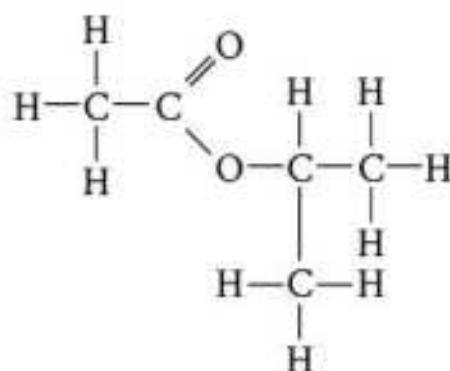
Zatem związek B to kwas – kwas octowy:



Najprostszym przedstawicielem ketonów alifatycznych jest propanon, który powstaje w wyniku utleniania alkoholu II rzędu. Zatem związek C to propan-2-ol:



Wzór związku A:

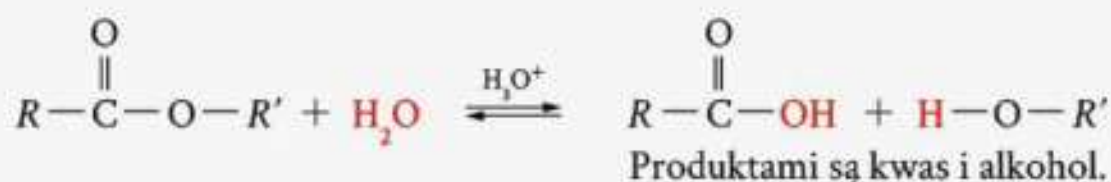


ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

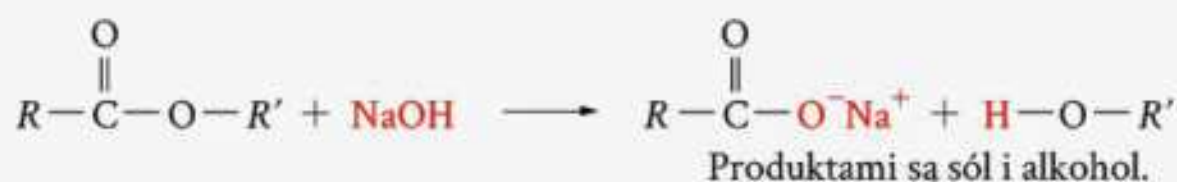
- Oceń prawdziwość zdań. Odpowiedź zapisz w zeszycie.
 - Hydroliza estrów przebiega efektywnie tylko w obecności kwasów.
 - Po chwili od wprowadzenia wody z niewielką ilością mocnego kwasu do mrówczanu etylu można wyczuć zapach octu.
 - Zasadowa hydroliza estrów jest reakcją nieodwracalną.
 - W środowisku obojętnym ester nie reaguje z wodą.
- Ustal, które z następujących substratów mogą reagować, dając dwa organiczne produkty.
 - kwas siarkowy(VI) i metanol
 - octan metylu i roztwór wodorotlenku sodu
 - mrówczan etylu i rozcieńczony kwas siarkowy(VI)
 - kwas octowy i propan-1-ol
- Podaj nazwy organicznych produktów reakcji propanianu metylu z:
 - wodą i kwasowym katalizatorem,
 - z roztworem NaOH.
- Posługując się wzorami półstrukturalnymi, napisz w zeszycie równanie reakcji między:
 - 2-metylopropanianem etylu i $\text{NaOH}_{(aq)}$,
 - benzoesanem 1-propylu i $\text{KOH}_{(aq)}$.
- Wskaż ester, którego jednym z produktów hydrolizy jest alkohol o dwóch atomach węgla.
 - mrówczan metylu
 - mrówczan 1-propylu
 - propanian etylu
 - octan metylu
- Przeanalizuj reakcję estryfikacji i hydrolizy estrów i określ ważną różnicę dotyczącą warunków prowadzenia tych reakcji.
- Wskaż, który z następujących związków nie jest ani substratem, ani produktem w reakcji zmydlania estru.
 - mocna zasada
 - alkohol
 - sól kwasu karboksylowego
 - kwas karboksylowy

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Estry w wodzie ulegają hydrolizie:
 - reakcja wymaga obecności katalizatora – mocnego kwasu lub mocnej zasady,
 - można ją prowadzić w podwyższonej temperaturze.
- **Hydroliza kwasowa:** ester reaguje z wodą w obecności mocnego kwasu jako katalizatora.



- **Hydroliza zasadowa (zmydlenie):** ester reaguje z gorącym roztworem mocnej zasady (NaOH lub KOH).



5. Zastosowania estrów

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, gdzie występują estry;
- poznasz znaczenie estrów w gospodarce i organizmach żywych.

Jak wytłumaczyć to, że na opakowaniach niektórych wyrobów cukierniczych pojawiają się nazwy napojów alkoholowych, na przykład „rumowe pralinki”, ale mogą je bez obaw jeść małe dzieci i kierowcy pojazdów mechanicznych? Słodyczne często są sztucznie aromatyzowane, co oznacza, że cała gama zapachów i smaków jest wynikiem mieszania syntetycznie otrzymanych estrów, a nie produktów naturalnych. Zapach i smak rumu pochodzą od lotnego estru – mrówczanu etylu.

5.1. Substancje smakowe i zapachowe

Estry nadają kwiatom, owocom i ziołom przyjemny zapach. Naturalna kompozycja zapachowa jest wynikiem oddziaływania na zmysł węchu mieszaniny wielu związków, w której jeden z nich jest dominujący. Na przykład w naturalnym aromacie bananów naliczono 350 składników (nie tylko estry). Jednak na charakterystyczny zapach tego owocu wpływa zaledwie kilka procent jego składników, a wśród nich najważniejszy jest octan 3-metylobutylu. Przykłady estrów mających właściwości zapachowe podano w tabeli 5.1. ♦ zapach estrów

Tab. 5.1. Przykłady zapachowych estrów

Nazwa	Wzór półstrukturalny	Zapach lub występowanie
mrówczan etylu	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	rum, cytryny, truskawki
maślan <i>n</i> -butylu	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	ananas
octan oktylu	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O}-[\text{CH}_2]_7-\text{CH}_3 \end{array}$	pomarańcze
octan benzylu	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	jaśmin
benzoesan etylu	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	poziomki



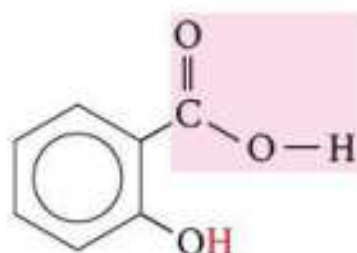
Rys. 5.1. Syntetyczne aromaty wywołują odczucia podobne do naturalnego zapachu owoców i przypraw.

Sztuczne koncentraty zapachowe wytwarza się przez mieszanie ze sobą różnych estrów. Przypominają one aromat naturalny i są składnikami zapachowymi stosowanymi w produktach spożywczych, na przykład w lodach, napojach (niezawierających naturalnych soków), galaretkach, wyrobach cukierniczych, a także w lekarstwach. Estrы zapachowe można znaleźć również w preparatach kosmetycznych, mydlach, balsamach, perfumach i chemii gospodarczej.

5.2. Lekarstwa

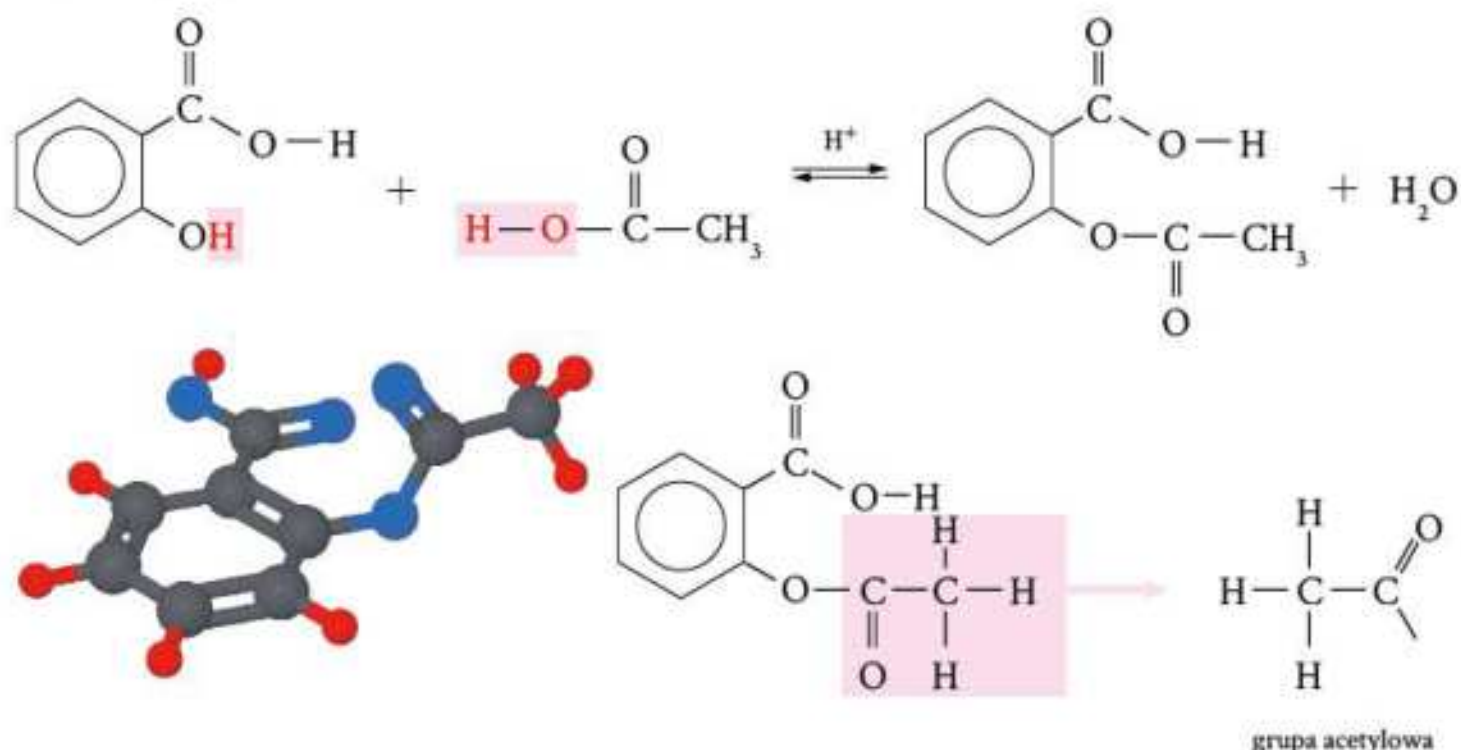
przykłady leczniczych właściwości wybranych estrów

- ▶ Mimo że kwas salicylowy (kwas 2-hydroksybenzenokarboksylowy) zawarty w korze wierzby skutecznie obniża gorączkę i działa przeciwbólowo, nie może być bezpośrednio wykorzystany w leczeniu, ponieważ działa drażniąco na usta, gardło i żołądek.



Rys. 5.2. Kwas 2-hydroksybenzenokarboksylowy (kwas salicylowy).

Znaczne zmniejszenie opisanych skutków ubocznych osiągnięto dzięki przekształceniu tego kwasu w ester. Zwróć uwagę, że kwas salicylowy ma grupę hydroksylową i grupę karboksylową, więc może tworzyć estry na dwa sposoby – gdy występuje w roli kwasu lub w roli fenolu. Reakcja kwasu octowego z grupą hydroksylową kwasu salicylowego prowadzi do otrzymania kwasu acetylosalicylowego (rys. 5.3.), który w 1899 roku został wprowadzony na rynek jako aspiryna.



Rys. 5.3. Model i wzór strukturalny kwasu acetylosalicylowego (aspiryny). Grupa acetylowa powstaje po oderwaniu grupy hydroksylowej –OH, może więc być uważana za pochodną kwasu salicylowego zawierającą grupę acetylową.

Aspiryna była pierwszym lekiem uzyskanym w sposób syntetyczny, a nie wyizolowanym z surowców występujących w przyrodzie. Zsyntetyzował ją niemiecki chemik Felix Hoffmann w 1897 roku. Syntezę aspiryny uważa się za początek przemysłu farmaceutycznego. Nazwa handlowa polskiego leku będącego kwasem acetylosalicylowym to Polopiryna S. W sprzedaży są także farmaceutyki, takie jak: Asprocol, Calcipiryna, Cardiopirin, Coffepirine, Etopiryna, w których występuje ten kwas z różnymi dodatkami.



Rys. 5.4. Obecnie aspiryna jest stosowana codziennie przez miliony ludzi ze względu na działanie przeciwkrzepliwe. Małe dawki kwasu acetylosalicylowego są stosowane w profilaktyce udarów mózgu i zawałów serca.

5.3. Rozpuszczalniki

Wiele estrów otrzymuje się syntetycznie i używa jako rozpuszczalniki do farb i lakierów. Szeroko stosowanym rozpuszczalnikiem jest octan etylu ze względu na niskie koszty produkcji, małą toksyczność i przyjemny, owocowy zapach. Octan etylu jest dodawany do lakierów do paznokci. Ich składniki dobrze roz-

estry jako rozpuszczalniki do farb i lakierów



puszczają się w estrze, który wyparowuje w powietrzu. Popularny rozpuszczalnik „nitro” zawiera głównie octany alkoholi o trzech, czterech i pięciu atomach węgla w cząsteczce.

Rys. 5.5. Estry są stosowane jako rozpuszczalniki organiczne o średniej polarności.

5.4. Plastyfikatory

estry jako
plastyfikatory

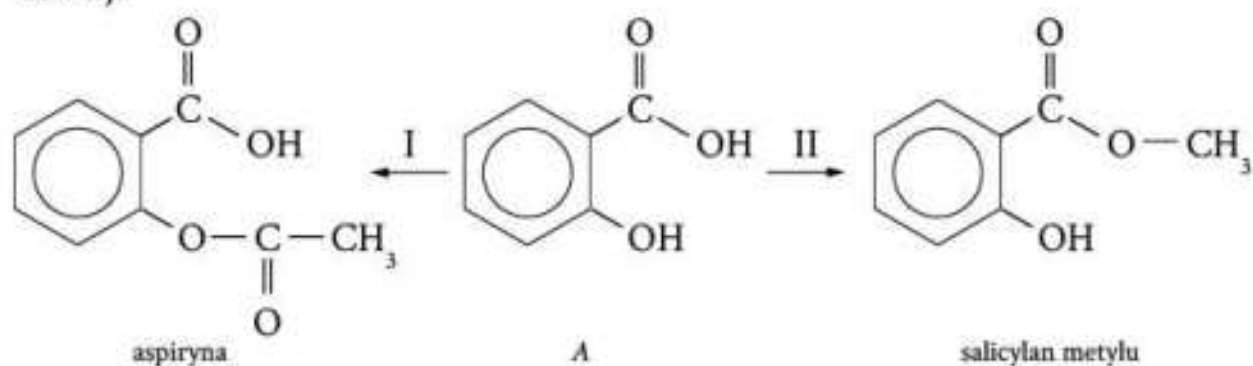
- ▶ Estry są używane jako plastyfikatory, które dodaje się do polimerów w celu uzyskania odpowiednich parametrów mechanicznych. Do PCW (poli(chlorek winylu)) stosuje się adypinian di(2-etyloheksylu), powszechnie nazywany DEHA. Jest to ester 2-etyloheksan-1-olu i kwasu heksanodiowego (kwasu adypinowego).



Rys. 5.6. Z miękkiego PCW powstają materiały imitujące skórę, z których wytwarza się siedzenia samochodowe, buty, torby itp. Z czasem plastyfikator paruje, co powoduje, że materiał traci swoją elastyczność i zaczyna się kruszyć.

Przykład

Poniżej przedstawiony został schemat reakcji otrzymywania z kwasu salicylowego jako substratu aspiryny i salicylanu metylu – substancji o właściwościach dezynfekujących i przyjemnym zapachu, która jest stosowana jako aromatyzator artykułów kosmetycznych przeznaczonych do pielęgnacji jamy ustnej.



1. Podaj nazwy pozostałych substratów reakcji I i II oraz scharakteryzuj warunki prowadzenia obu reakcji.
2. Napisz wzór organicznego produktu powstającego w reakcji związku A z:
 - a) $\text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)}$
 - b) $\text{NaOH}_{(aq)}$
3. Rozpuszczalny w wodzie lek zawiera sól wapniową aspiryny.
 - a) Podaj nazwę związku, który mógłby zostać użyty w celu przekształcenia aspiryny w sól wapniową.
 - b) Wyjaśnij, dlaczego aspiryna słabo rozpuszcza się w wodzie, natomiast sól wapniowa aspiryny jest w niej dobrze rozpuszczalna.

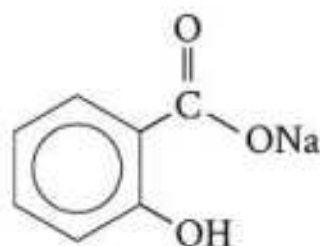
Rozwiązanie:

1. Z grupą hydroksylową kwasu salicylowego – reakcja I – reaguje kwas octowy.

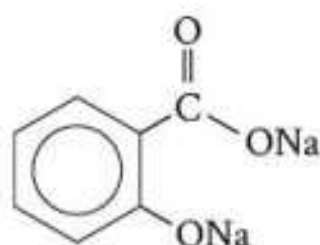
Z grupą karboksylową kwasu salicylowego – reakcja II – reaguje metanol.

Obie reakcje są reakcjami estryfikacji, zatem powinny przebiegać w obecności niewielkiej ilości stężonego H_2SO_4 .

2. a) Na_2CO_3 reaguje z grupą karboksylową kwasu salicylowego. W wyniku tej reakcji powstaje:



- b) NaOH reaguje z grupą karboksylową i grupą hydroksylową. W wyniku tej reakcji powstaje:



3. a) Można zastosować wodorotlenek wapnia.
- b) Aspiryna składa się z cząsteczek o wiązaniach kowalencyjnych, jej sól wapniowa jest związkiem jonowym.

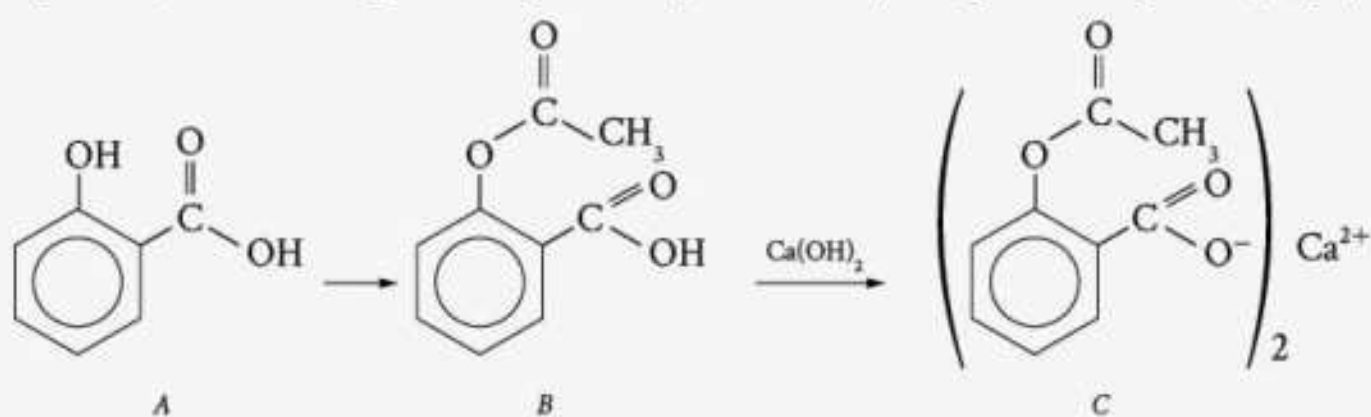
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Aspiryna jest najczęściej stosowanym lekarstwem na świecie. Podaj nazwę wszystkich grup funkcyjnych obecnych w jej cząsteczce.
2. Wyjaśnij, w jaki sposób budowa aspiryny różni się od budowy kwasu salicylowego.
3. Na podstawie wzoru strukturalnego aspiryny wyjaśnij, dlaczego ten związek jest nazywany kwasem acetylosalicylowym.

4. Kwas karboksylowy A powstaje podczas utleniania alkoholu zawartego w winie za pomocą powietrza. Alkohol B tradycyjnie jest otrzymywany w procesie bakteryjnej fermentacji zboża i cukrów. Podaj nazwę związku, który jest produktem reakcji między A i B w obecności katalitycznej ilości kwasu siarkowego(VI), i wymień jego najważniejsze zastosowania.
5. Połącz w pary nazwę związku i jego najważniejsze zastosowanie. Rozwiązanie zapisz w zeszycie.

Związek	Zastosowanie
I. ester etyloheksan-1-olu kwasu heksanodiowego	A. aromat do ciast i lodów
II. kwas acetylosalicylowy	B. rozpuszczalnik farb i lakierów
III. triazotan(V) glicerolu	C. plastyfikator
IV. mrówczan etylu	D. materiał wybuchowy
V. octan etylu	E. lekarstwo

6. Stosując wzory półstrukturalne, zapisz w zeszycie równanie reakcji estryfikacji, której produktem jest kwas acetylosalicylowy.
7. Na poniższym schemacie pokazano przemianę kwasu salicylowego w sól wapniową aspiryny.

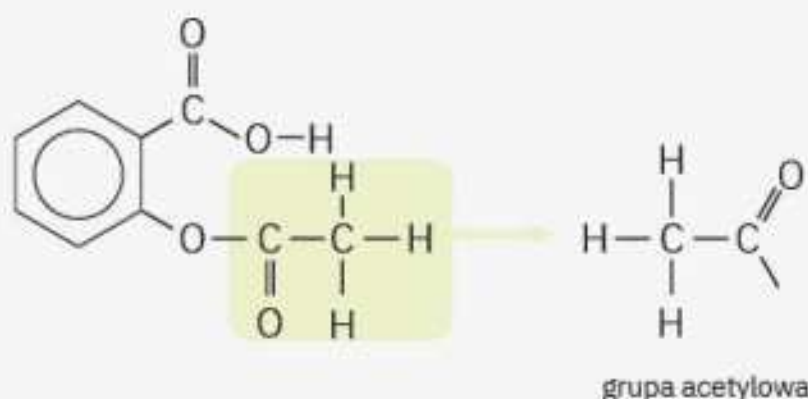


- a) Określ typ reakcji zachodzącej podczas przemiany związku A w B oraz związku B w C.
- b) Sól wapniowa aspiryny jest efektywniejsza od aspiryny w łagodzeniu bólu głowy, ponieważ lepiej rozpuszcza się w wodzie. Wyjaśnij, dlaczego rozpuszczalność soli wapniowej aspiryny w wodzie jest większa niż aspiryny.

PODSUMOWANIE LEKCJI

Estry są powszechnie stosowane jako:

- środki aromatyzujące do żywności, preparatów kosmetycznych,
- rozpuszczalniki do farb i lakierów,
- plastyfikatory.



grupa acetylowa

Kwas acetylosalicylowy (aspiryna) działa przeciwbólowo, przeciwgorączkowo i przeciwzapalnie.

6. Tłuszcze. Właściwości i zastosowania

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę tłuszczów;
- dowiesz się, gdzie występują tłuszcze;
- opisziesz właściwości fizyczne tłuszczów;
- wymienisz zastosowania tłuszczów.

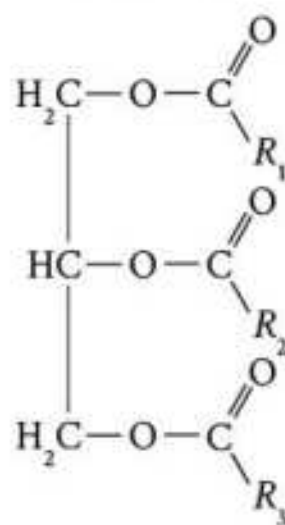
Z tłuszczami spotykamy się codziennie, na przykład w czasie posiłków – są składnikami wielu produktów żywnościowych. Dieta mieszkańców krajów rozwiniętych składa się w 35–40% z tłuszczów pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego.

6.1. Budowa i otrzymywanie tłuszczów

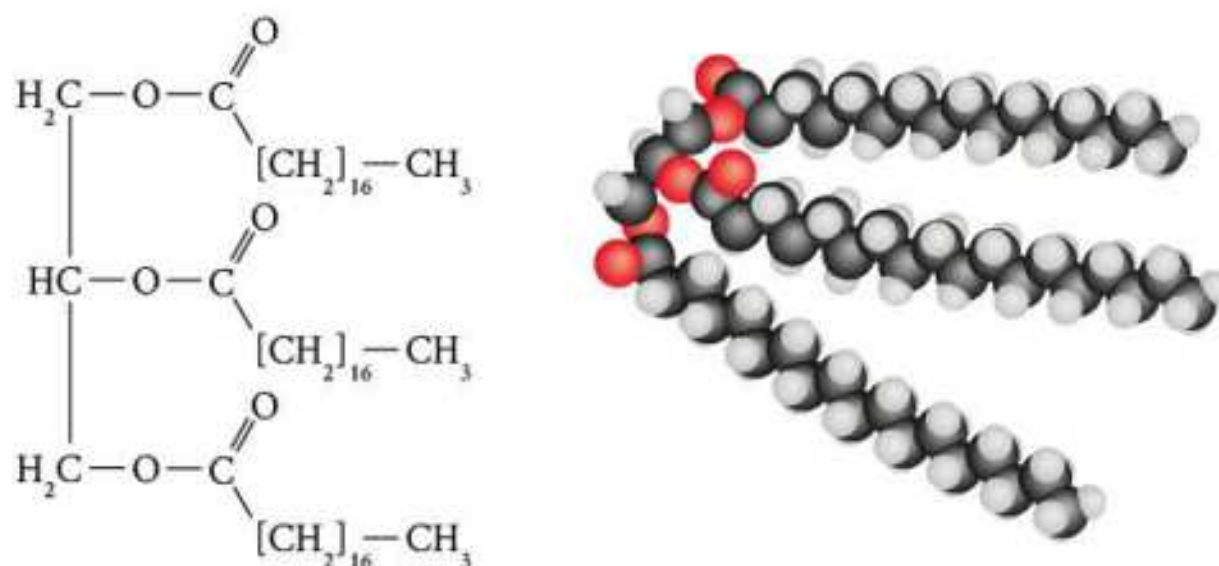
Tłuszcze są estrami długolącuchowych kwasów karboksylowych oraz tylko jednego alkoholu – propano-1,2,3-triolu, zwyczajowo nazywanego glicerolem. budowa tłuszczów

Cząsteczka glicerolu zawiera trzy grupy wodorotlenowe, może więc reagować wiązaniami estrowymi z trzema cząsteczkami kwasów tłuszczowych. Każdy tłuszcz ma charakterystyczny skład, ponieważ rodzaj i proporcje kwasów zmieniają się w zależności od gatunku organizmu, który go syntetyzuje, od warunków klimatycznych oraz od indywidualnych cech osobniczych, takich jak sposób odżywiania czy wiek organizmu.

Większość naturalnych tłuszczów stanowią estry mieszane zawierające w cząsteczce różne reszty kwasowe, co daje dużą różnorodność tych związków. Przykładową cząsteczkę tłuszczu pokazano na rys. 6.1. Ogólny wzór tłuszczu to:



R – długie łańcuchy alifatyczne, które mogą być takie same lub różne.

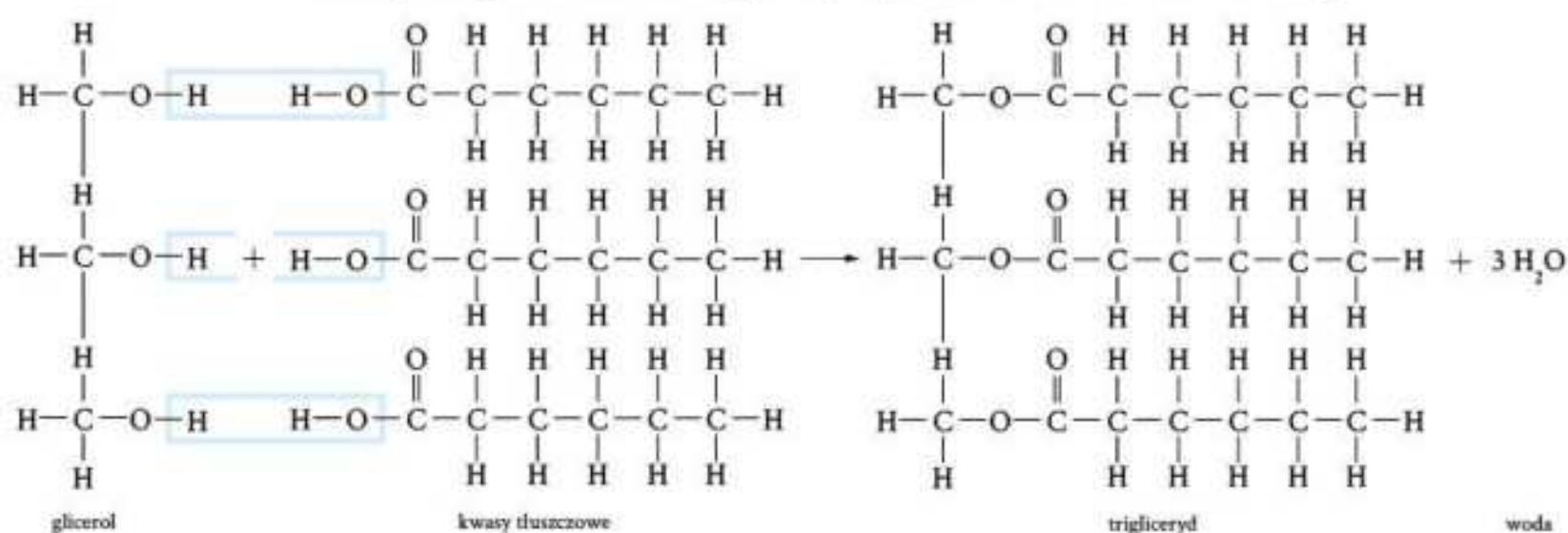


Rys. 6.1. Tristearynian glicerolu ($(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5$). W nazwach triglicerydów uwzględnia się nazwy tworzących je kwasów, a tworzy się je jak nazwy wszystkich estrów.

otrzymywanie
tłuszczów

- Ponieważ cząsteczka glicerolu może łączyć trzy reszty kwasu tłuszczowego, tłuszcze określa się również jako triglicerydy.

Przykład powstawania triglicerydu przedstawia równanie reakcji:

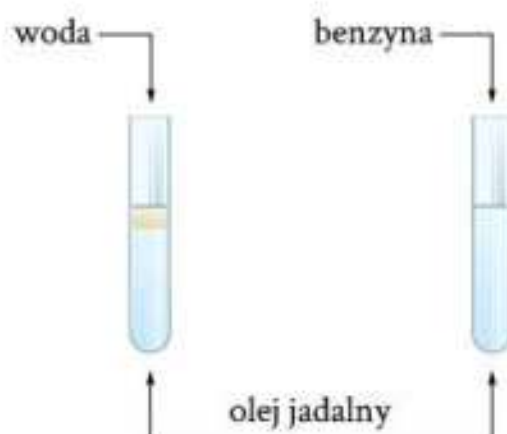


6.2. Właściwości fizyczne tłuszczów

Doświadczenie

Badanie rozpuszczalności oleju jadalnego w różnych rozpuszczalnikach

Schemat:



Opis:

Do dwóch probówek wlej niewielkie ilości oleju jadalnego. Następnie do jednej dodaj kilka cm^3 wody, a do drugiej taką samą ilość benzyny. Zamieszaj zawartość probówek.

Obserwacje:

Olej jadalny tworzy odrębną warstwę na powierzchni wody. Z benzyną olej utworzył roztwór.



olej jadalny + woda



olej jadalny + benzyna

Wnioski:

Tłuszcz jest lżejszy od wody i nie rozpuszcza się w niej, za to wykazuje dużą rozpuszczalność w benzynie.

Tłuszcz – ester glicerolu i kwasów karboksylowych o długich łańcuchach węglowych. Tłuszcze służą organizmowi do długoterminowego przechowywania energii.

Tłuszcze są ciałami stałymi lub oleistymi cieczami. Wszystkie są lżejsze od wody i nie rozpuszczają się w niej. Natomiast węglowodory, takie jak heksan, benzyna oraz inne rozpuszczalniki niepolarne, z łatwością mieszają się z tłuszczami. Świadczy to o tym, że tłuszcze są związkami niepolarnymi i hydrofobowymi. Większość świeżych tłuszczów jest bezbarwna, nie ma zapachu ani smaku. Za obecność barwy, zapachu i smaku odpowiadają inne substancje. Żółty kolor tłuszczu mlecznego (masła) uzyskuje się, dodając pigmenty, na przykład karoten. Pod wpływem tlenu, ciepła i mikroorganizmów tłuszcze zazwyczaj stopniowo ulegają rozkładowi i pochłaniają wodę. Powstające wtedy produkty rozkładu (np. kwas masłowy) mają nieprzyjemną woń.

◀ właściwości
tłuszczów

6.3. Przykłady zastosowań tłuszczów



Pokarm

Tłuszcze jadalne mają szerokie zastosowanie w codziennej diecie, stanowią energetyczny składnik pożywienia, podnoszą jego walory smakowe, są niezastąpione w dostarczaniu niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych, które nie mogą być syntetyzowane przez organizm.

Kosmetyka

W kosmetyce są stosowane do produkcji mydeł, glicerolu, jako baza kremów, mleczek, maści, pomad, brylantyn, maseczek.



Chemia

Są surowcem do wyrobu farb i lakierów (pigmentów – barwników farb, rozcieńczalników, którymi rozcieńcza się farbę, co ułatwia jej nanoszenie, pokostu – oleju roślinnego, uzyskiwanego z lnu, jego zadaniem jest przyspieszanie wysychania farb).

Leki

Używane są w leczeniu:

- jako leki, np. olej rycynowy ma właściwości przeczyszczające, olej wątluszowy (tran) jest źródłem witamin A i D₃,
- pełnią funkcję nośników dla substancji czynnych (maści, czopki, zawiesiny),
- ułatwiają przenikanie substancji leczniczych przez skórę, pełniąc funkcję „promotorów przejścia”.



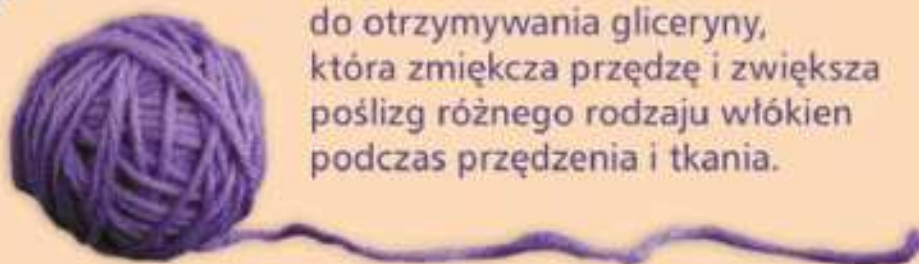
Paliwo

Do produkcji biodiesla – komponentu paliwa (przetworzony chemicznie olej roślinny, np. rzepakowy) do silników wysokoprężnych.



Włókiennictwo

Są podstawowym surowcem do otrzymywania gliceryny, która zmiękcza przędzę i zwiększa poślizg różnego rodzaju włókien podczas przędzenia i tkania.



6.4. Znaczenie biologiczne tłuszczów

Są głównym materiałem energetycznym zużywanym na bieżące potrzeby organizmu. Utlenianie tłuszczu daje komórce dwa razy więcej energii niż utlenianie takiej samej ilości glukozy (cukru).



Dostarczają organizmowi witamin rozpuszczalnych w tłuszczach (A, D, E i K).



Stanowią najważniejszą formę magazynowania energii w organizmach zwierzęcych w postaci tkanki tłuszczowej i w świecie roślinnym – w nasionach roślin oleistych, owocach i kielkach.



Zapewniają termoizolację, nie dopuszczając do utraty ciepła przez organizm (tłuszcz jest słabym przewodnikiem ciepła), na przykład warstwa tłuszczu u ssaków morskich, takich jak foki i wieloryby błękitne, pozwala im rozwijać się w niskich temperaturach.



Tłuszcz odkładany pod skórą i wokół narządów wewnętrznych, takich jak nerki, serce i wątroba, służy jako amortyzator i chroni je przed urazami mechanicznymi.



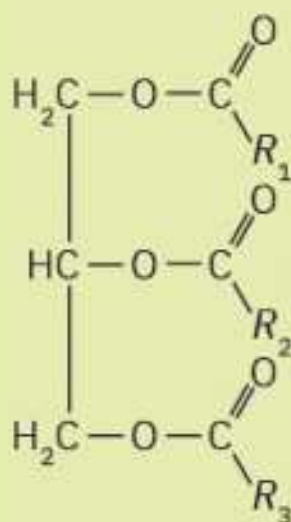
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Oceń prawdziwość zdań. Zapisz odpowiedź w zeszycie.
 - O różnicach między tłuszczami decydują przede wszystkim różne reszty kwasów tłuszczowych.
 - Otrzymywanie tłuszczu jest przykładem reakcji kondensacji.
 - Cząsteczka gliceryny może łączyć cztery reszty kwasu tłuszczowego.
 - Tłuszcze mają wspólną cechę: rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych.
- Wymień najważniejsze zastosowania tłuszczów.
- Wyjaśnij, dlaczego tłuszcze nie rozpuszczają się w wodzie, natomiast rozpuszczają się w benzynie.
- Wytłumacz, dlaczego tłuszczu palącego się w garnku nie wolno zalewać wodą. Zaproponuj sposób ugaszenia takiego płomienia.
- Stosując wzory półstrukturalne, zapisz w zeszycie równanie reakcji tworzenia tripalmitynianu glicerolu i określ typ zachodzącej reakcji.

PODSUMOWANIE LEKCJI

Tłuszcze są to estry glicerolu i wyższych kwasów tłuszczowych:

R – reszty długolancuchowych kwasów tłuszczowych.



Właściwości fizyczne

- bezwonne, bezbarwne
- lżejsze od wody
- dobrze rozpuszczalne w cieczach niepolarnych
- z wodą się nie mieszają

Znaczenie biologiczne

- stanowią skondensowane źródło energii organizmów
- stanowią zapasowy materiał energetyczny organizmów żywych
- chronią organizm przed utratą ciepłoty ciała
- są materiałem budulcowym organizmów
- są nośnikami witamin rozpuszczalnych w tłuszczach (A, D, E, K)

Zastosowania

- w przemyśle spożywczym, mydlarskim, kosmetycznym, włókienniczym, w farmacji, jako komponenty oleju napędowego

7. Rodzaje tłuszczów

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę tłuszczów stałych i ciekłych;
- opisziesz właściwości fizyczne oraz zastosowania tłuszczów stałych i olejów;
- wyjaśnisz, w jaki sposób doświadczalnie wykazać, że w skład oleju jadalnego wchodzi związek o charakterze nienasyconym.

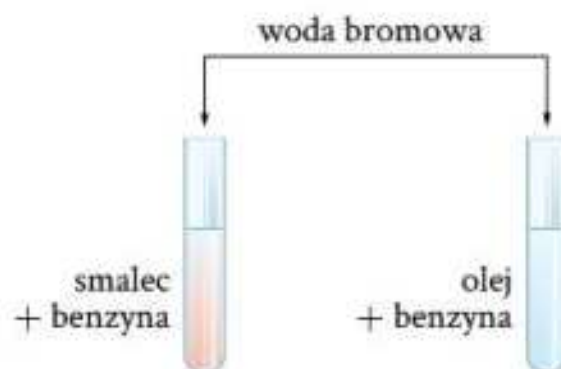
Niezmennym składnikiem tłuszczów są estry glicerolu, natomiast reszty kwasów tłuszczowych mogą się zmieniać. Najczęściej spotykanymi kwasami tłuszczowymi w tłuszczach są: reszta kwasu palmitynowego $C_{15}H_{31}COO$, reszta kwasu stearynowego $C_{17}H_{35}COO$ i reszta kwasu oleinowego $C_{17}H_{33}COO$. Zazwyczaj naturalny tłuszcz nie zawiera trzech jednakowych reszt kwasowych. Dlatego tłuszcze roślinne i zwierzęce są mieszaninami różnorodnych estrów.

7.1. Zachowanie tłuszczów wobec wody bromowej

Doświadczenie

Porównanie zachowania się tłuszczów stałych i ciekłych wobec wody bromowej

Schemat:



Opis:

Do jednej probówki dodaj stały tłuszcz zwierzęcy, np. smalec, a do drugiej wlej olej jadalny. Do obu probówek dodaj po kilka cm^3 benzyny i zamieszaj, aby otrzymać roztwór. Następnie wprowadź do każdej probówki po kilka cm^3 wody bromowej, zamknij je korkiem i przez chwilę nimi wstrząsaj.

Obserwacje:

Tylko w probówce z olejem nastąpiło odbarwienie wody bromowej.





mieszanina z olejem jadalnym



mieszanina ze smalcem

Wnioski: Oleje jadalne zawierają wiązania wielokrotne w resztach kwasów tłuszczowych trójglicerydów, które przylaczają brom.

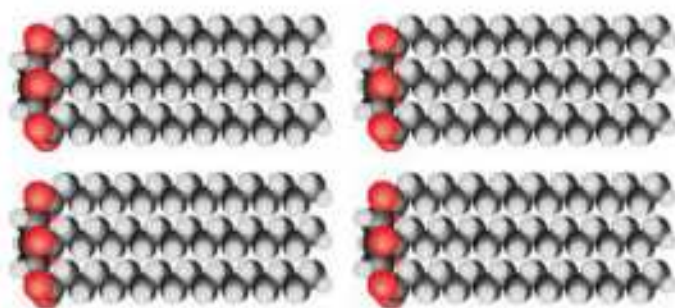


W tłuszczu stałym znajdują się głównie nasycone łańcuchy węglowodorowe.

Większość tłuszczów pochodzenia zwierzęcego, takich jak masło, smalec (wieprzowy) i lój (wołowy, barani), to w temperaturze pokojowej ciała stałe. Natomiast tłuszcze pochodzenia roślinnego występują zazwyczaj w postaci płynnej i określa się je jako oleje jadalne. Różnica ta jest spowodowana nieco inną budową cząsteczek tłuszczów zwierzęcych i roślinnych.

W obu grupach istnieją wyjątki. Tłuszcz otrzymywany z ziaren kakaowca – masło kakaowe stosowane do wyrobu czekolady – ma konsystencję stałą, podobnie jak olej kokosowy uzyskiwany z twardego miąższu orzechów palmy kokosowej. Powszechnie znany tłuszcz zwierząt morskich żyjących w zimnych wodach oceanicznych – tran (uzyskiwany z wielorybów, dorszy, łososi, tuńczyków, karmazynów) – ma konsystencję płynną. Przewaga nienasyconych reszt kwasów tłuszczowych zapobiega zestalaniu się tłuszczów wewnątrz ciał tych zwierząt.

7.2. Budowa tłuszczów stałych



Rys. 7.1. Model cząsteczki glicerydu nasyconego. Reszty kwasów tłuszczowych tworzą długie wstęgi. W tłuszczach stałych giętke cząsteczki są ułożone w zwarty sposób i tworzą fazę stałą.

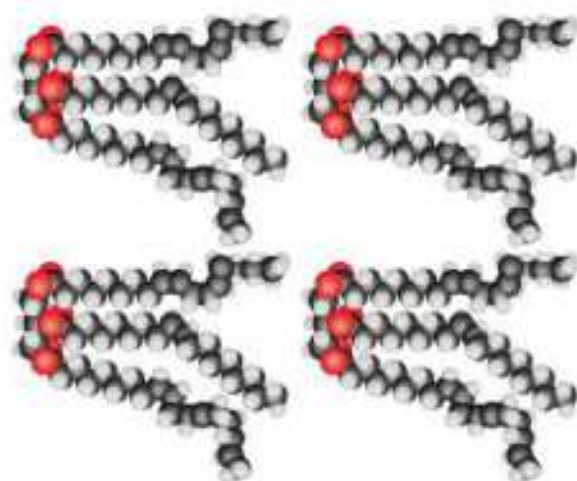
Tłuszcze stałe zawierają głównie nasycone reszty kwasów tłuszczowych o długich, prostych łańcuchach węglowodorowych, w których występują wyłącznie wiązania pojedyncze. Proste łańcuchy są giętke i ściśle do siebie przylegają, co pozwala cząsteczkom tłuszczów układać się obok siebie. W konsekwencji już w temperaturze pokojowej powstaje uporządkowana, zwarta struktura tworząca fazę stałą.

7.3. Budowa tłuszczów ciekłych

W skład tłuszczów ciekłych wchodzi duża ilość nienasyconych reszt kwasów tłuszczowych, w których występuje podwójne wiązanie $C=C$. Reszty nienasyconych kwasów tłuszczowych są izomerami *cis*. Z tego powodu są powyginate i odporne na skręcanie. Kawalki łańcucha węglowego po obu stronach wiązania podwójnego są jednocześnie ułożone w górę albo w dół. Cząsteczki oleju jadalnego nie mogą się do siebie zbliżyć tak blisko, jak cząsteczki tłuszczów nasyconych. W konsekwencji tłuszcze ciekłe są mniej gęste niż tłuszcze stałe i w temperaturze pokojowej pozostają ciekłe. Ich temperatury topnienia są niższe niż tłuszczów stałych.

Rys. 7.2. Model cząsteczki glicerydu nienasyconego. Każde wiązanie podwójne $C=C$ powoduje załamanie łańcucha, co zakłóca ścisłe przyleganie do siebie cząsteczek i utrzymuje tłuszcz w postaci płynnej.

budowa tłuszczów ciekłych



Rys. 7.3. a) Produkty pochodzenia zwierzęcego: słonina, mięso czerwone, białe i nabiał zawierają tłuszcze nasycone; b) ryby, oleje, orzechy dostarczają tłuszczów nienasyconych.

7.4. Rośliny oleiste – pokarm czy opał

Postępy w nauce mogą przynieść znaczące korzyści dla ogółu społeczeństwa. Przykładem jest przechodzenie od paliw ropopochodnych do krajowej produkcji biopaliw. Tworzy to miejsca pracy, poprawia polską gospodarkę, znacznie zmniejsza zanieczyszczenia i eliminuje strategiczną zależność od importowanych paliw, która dotyczy większości krajów.

Co to jest biodiesel?

biodiesel ► Biodiesel jest to alternatywne paliwo lub dodatek do oleju napędowego, wykonane z modyfikowanego oleju roślinnego lub tłuszczu zwierzęcego.

Biodiesel (czyt. biodizel) – paliwo składające się z estrów metylowych lub etylowych długolącuchowych kwasów tłuszczowych pochodzących z olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych.

Dlaczego biodiesel?

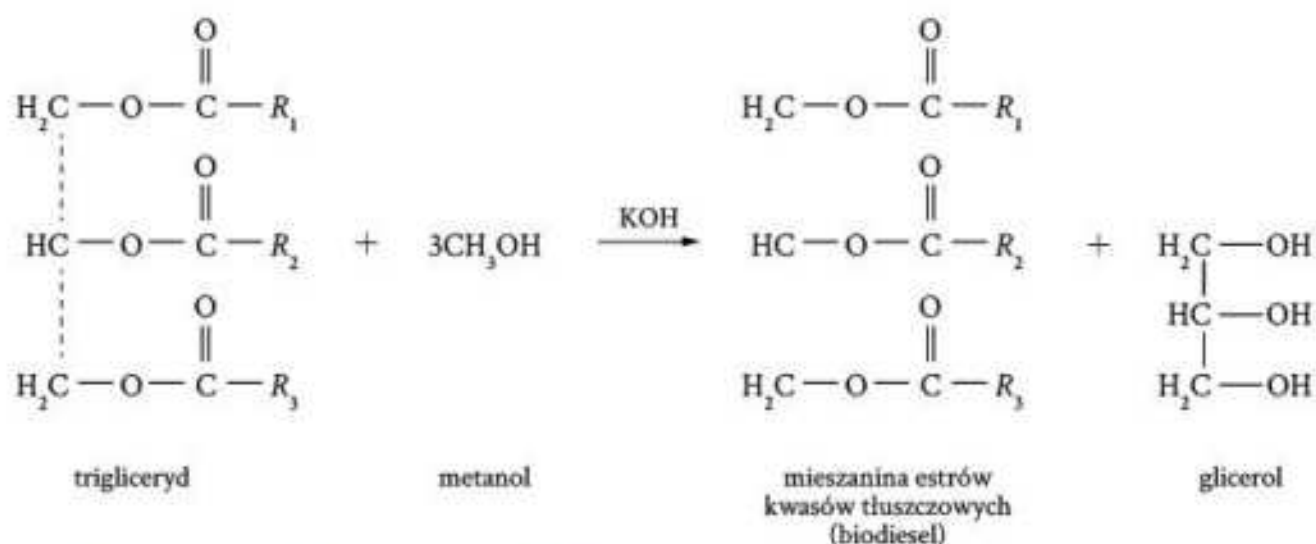
Jest nietoksyczny, biodegradowalny, nie zawiera związków siarki, zmniejsza emisję gazów cieplarnianych, zapewnia bezpieczeństwo dostaw, sprzyja regularnemu rozwojowi wsi oraz struktury społecznej rolnictwa.



Rys. 7.4. Emisja CO₂ z konwencjonalnego paliwa i biodiesla.

Chemiczna przemiana triglicerydów w monoestry

Stosowanie technicznego oleju roślinnego do silnika wysokoprężnego powoduje zwiększone osadzanie się trwałego osadu – nagaru, który zakłóca pracę silnika. Dlatego dowolny olej lub tłuszcz poddawany jest chemicznej modyfikacji. Przemiana zwana transestryfikacją (alkoholizą) polega na wymianie chemicznie związanego glicerolu na dodany małowcząsteczkowy alkohol – metylowy lub etylowy – w obecności katalizatorów.



Rys. 7.5. Surowce dla biodiesla.

Rzepak ozimy i rzepak stanowią 98% ogólnych zbiorów nasion oleistych w naszym kraju. Rzepakowe paliwo, otrzymane w wyniku transestryfikacji, praktycznie nie zawiera związków siarki, w spalinach wykrywa się więc małą ilość tlenku siarki(IV). Zatem paliwo z oleju rzepakowego jest bardziej ekologiczne i zmniejsza zjawisko kwaśnych deszczów.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Wskaż, które z następujących reszt kwasów tłuszczowych nie są głównymi składnikami tłuszczów, takich jak masło czy smalec:
 - reszta kwasu linolenowego,
 - reszta kwasu palmitynowego,
 - reszta kwasu stearynowego,
 - reszta kwasu oleinowego.

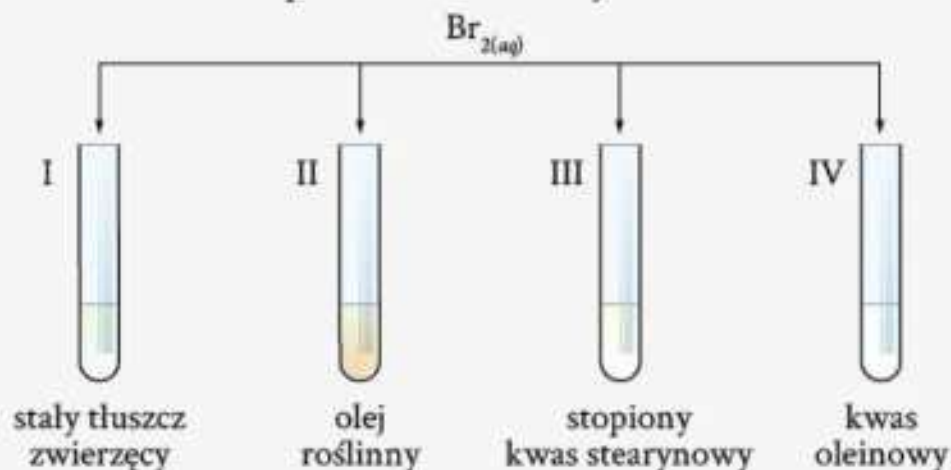
2. Wskaż tłuszcz, w którym przeważają reszty kwasów nienasyconych:
a) masło kakaowe, b) olej słonecznikowy, c) masło, d) tłuszcz wołowy, e) smalec, f) tran.
3. Porównaj ze sobą budowę oraz właściwości tłuszczów roślinnych i zwierzęcych. W każdej kolumnie wskaż poprawne informacje. Zadanie wykonaj w zeszycie.

Budowa i właściwości	Tłuszcz roślinny	Tłuszcz zwierzęcy
konsystencja (zazwyczaj)	stała/ciekła	stała/ciekła
ma głównie reszty kwasów tłuszczowych z wiązaniami	pojedynczymi/wielokrotnymi	pojedynczymi/wielokrotnymi
odbarwia wodę bromową	tak/nie	tak/nie
dobrze rozpuszcza się w	benzynie/wodzie	benzynie/wodzie
stałą częścią składową jest	reszta glicerynowa/reszta kwasu stearynowego	reszta glicerynowa/reszta kwasu oleinowego

4. Uporządkuj podane tłuszcze w kolejności wzrastającej temperatury topnienia. Rozwiązanie zapisz w zeszycie.

Tłuszcz	Skład
1.	3 reszty kwasu stearynowego
2.	3 reszty kwasu oleinowego
3.	2 reszty kwasu stearynowego i 1 reszta kwasu oleinowego

5. Przeprowadzono doświadczenie przedstawione na rysunku.



- a) Ustal, w których probówkach zaobserwowano odbarwienie wody bromowej.
b) Podaj wniosek wynikający z doświadczenia.

PODSUMOWANIE LEKCJI

• Podział tłuszczów

Ze względu na pochodzenie	roślinne, zwierzęce
Ze względu na obecność wiązań podwójnych	nienasycone, które zawierają głównie reszty kwasów tłuszczowych mających w łańcuchu jedno lub więcej wiązań podwójnych; występują w dużych ilościach w roślinach i zazwyczaj są ciekłe w temperaturze pokojowej nasycone, w których występują reszty kwasów tłuszczowych mających wyłącznie wiązania pojedyncze; są produkowane głównie przez organizmy zwierząt; zazwyczaj są stałe w temperaturze pokojowej
Ze względu na stan skupienia	ciekłe, głównie tłuszcze roślinne (wyjątki: masło kakaowe, olej kokosowy) stałe, głównie tłuszcze zwierzęce (z wyjątkiem tranu)

- Olej roślinny odbarwia wodę bromową, co dowodzi, że zawiera związki o charakterze nienasyconym.

8. Tłuszcze spożywcze. Utwardzanie tłuszczów

NA TEJ LEKCJI:

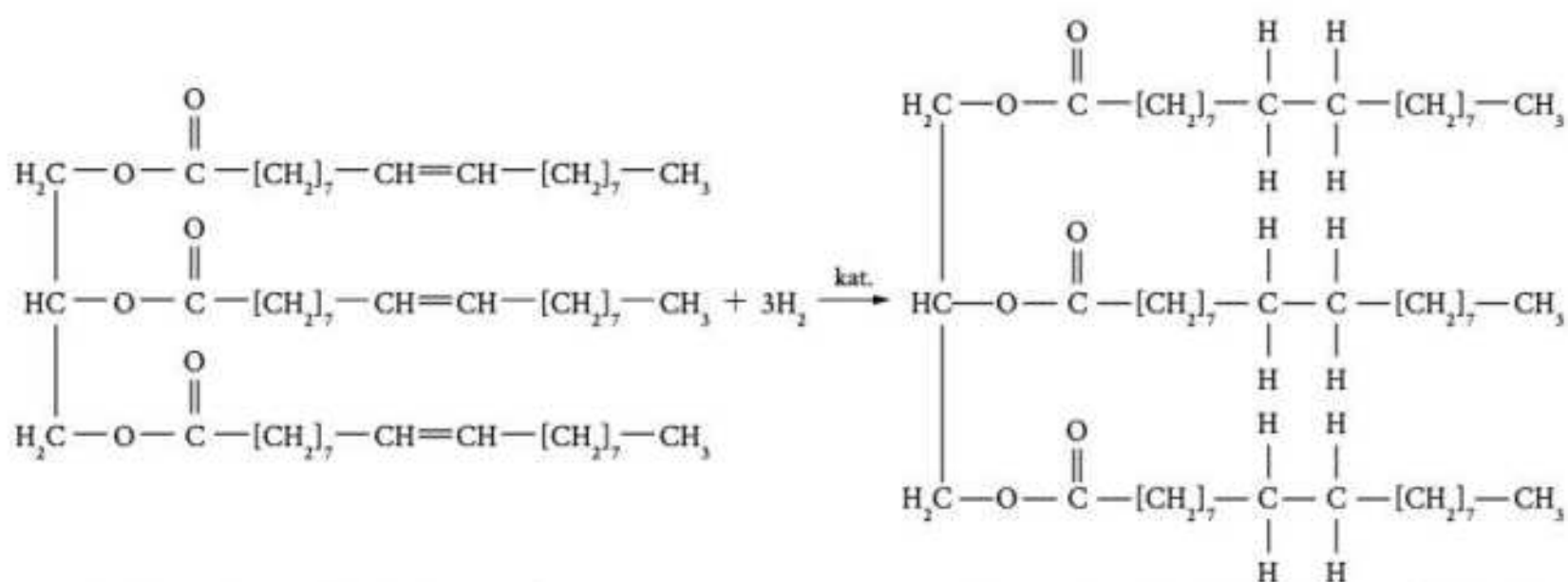
- dowiesz się, w jaki sposób przekształca się tłuszcze ciekłe (nienasycone) w stałe;
- poznasz konsekwencje utwardzania tłuszczów.

Wiesz już, że alkeny mogą ulegać reakcji uwodornienia, zaliczanej do reakcji addycji. Do wiązania podwójnego przyłącza się wówczas cząsteczka wodoru. Tłuszcze, które zawierają wiązanie $C=C$, mogą również reagować z wodorem. Taka reakcja nie przebiega w organizmach żywych, ale jest ważna w przemyśle spożywczym.

8.1. Utwardzanie olejów jadalnych

W zakładach przemysłu tłuszczowego przekształca się oleje jadalne dostępne w dużych ilościach w tłuszcze stałe. Wykorzystuje się do tego celu reakcję uwodornienia, w której wodór przyłącza się do podwójnych wiązań $C=C$. Proces ten nazywa się utwardzaniem tłuszczów. W procesie uwodornienia katalitycznego oleje jadalne ogrzewa się do 180°C oraz przepuszcza się przez nie wodór pod wysokim ciśnieniem i rozpylony nikiel, który katalizuje reakcję. Tak utwardzone tłuszcze służą do produkcji margaryny.

utwardzanie
tłuszczów



trioleinian glicerolu/ tłuszcz nienasycony/ ciecz

tristearynian glicerolu/ tłuszcz nasycony/ ciało stałe

Rys. 8.1. Uwodornienie przekształca ciekły olej jadalny (po lewej) w stały tłuszcz (po prawej).

Addycja wodoru do oleju roślinnego powoduje wzrost liczby nasyconych reszt kwasów tłuszczowych w triglicerydzie. Jeżeli olej roślinny zostanie całkowicie uwodorniony, to otrzymuje się stały produkt o konsystencji schłodzonego masła. W praktyce jednak najczęściej stosuje się tylko częściowe uwodornienie wiązań podwójnych, otrzymując częściowo uwodorniony olej. Różnica jest wyraźna, jeśli porównuje się konsystencję twardej i miękkiej margaryny. Obie otrzymuje się w wyniku częściowego uwodornienia oleju roślinnego.



Rys. 8.2. Twarda margaryna zawiera większy procent nasyconych reszt kwasów tłuszczowych niż miękka, w rezultacie ma wyższą temperaturę topnienia i bardziej zwartą konsystencję.

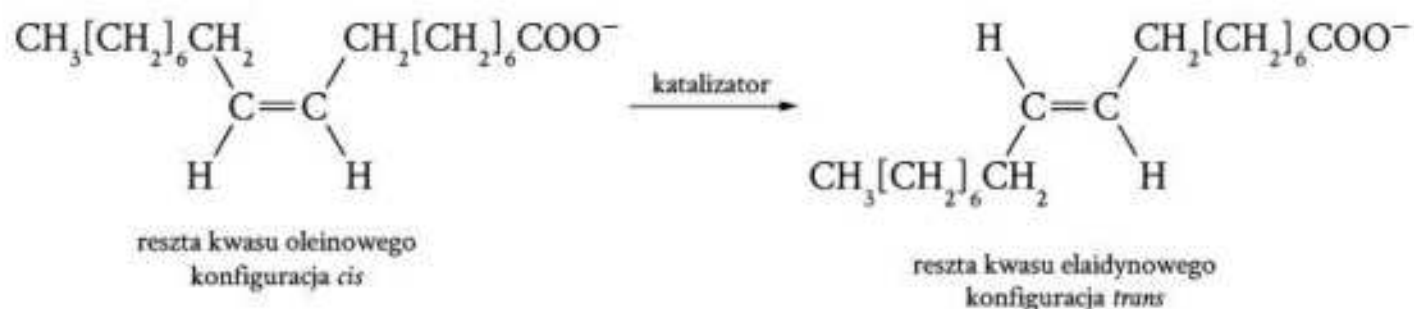
Utwardzanie tłuszczów – proces addycji wodoru do wiązań podwójnych występujących w resztach kwasowych tłuszczu nienasyconego w obecności katalizatora niklowego.

8.2. Konsekwencje utwardzania olejów

konsekwencje
utwardzania
olejów

- ▶ Uwodornienie zapobiega psuciu tłuszczów pochodzenia roślinnego. Nienasycone kwasy tłuszczowe reagują powoli z tlenem atmosferycznym, wytwarzając mniejsze cząsteczki, które mają nieprzyjemny zapach, smak i czasami kolor. Po przekształceniu reszt kwasów tłuszczowych triglicerydów w nasycone reszty kwasów reakcja z tlenem już nie zachodzi.

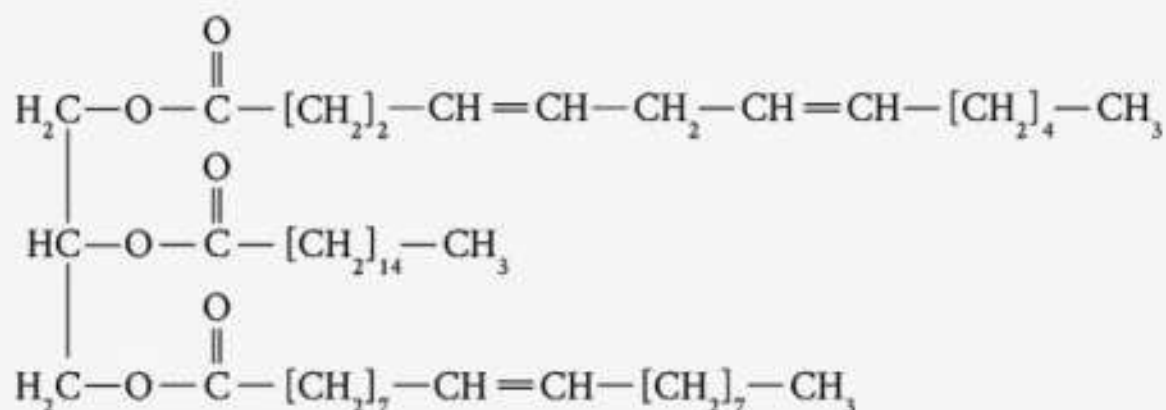
W naturalnych olejach roślinnych podwójne wiązania występują w konfiguracji *cis*. Podczas procesu utwardzania tłuszczów konfiguracja *cis* szybko przekształca się w *trans*.



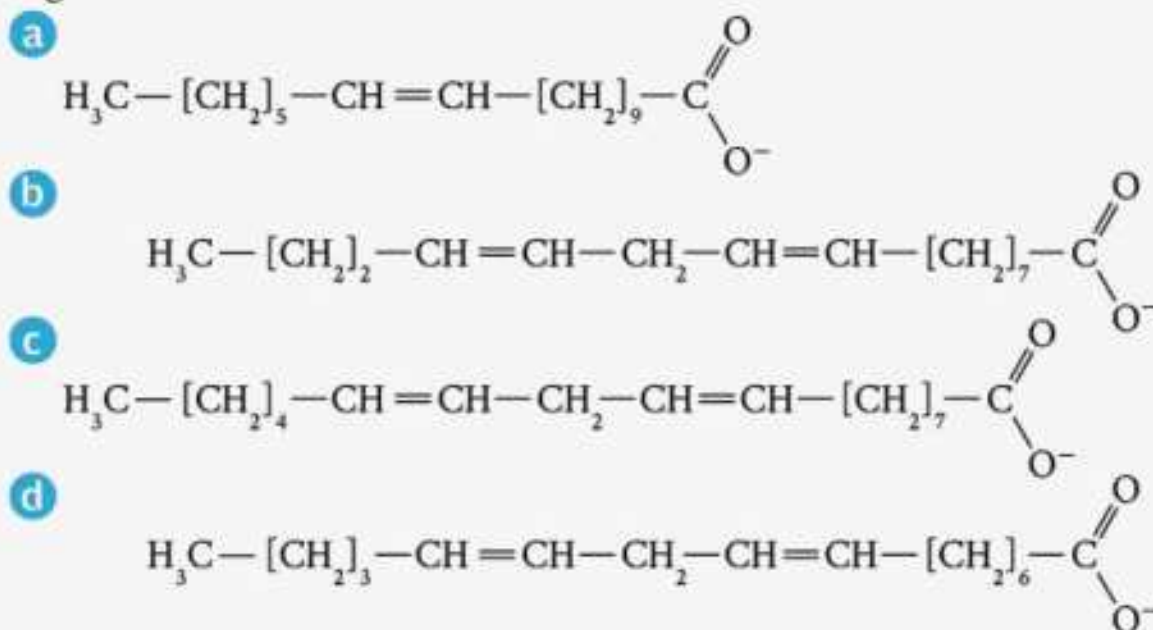
Tłuszcze zawierające izomery *trans* reszt kwasów tłuszczowych wolniej jęlczej niż izomery *cis*. Takie tłuszcze mają więc dłuższy termin przydatności do spożycia. Ponieważ częściowo uwodornione tłuszcze są odporne na psucie, są często stosowane w wielu produktach żywnościowych, takich jak chipsy, ciastka oraz w daniach serwowanych w restauracjach fast food. Spożywanie produktów zawierających znaczną ilość izomerów *trans* w resztach kwasów tłuszczowych triglicerydów oraz tych, w których składzie znajdują się nasycone kwasy tłuszczowe, zwiększa ryzyko chorób serca.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Oceń prawdziwość zdań. Zapisz odpowiedź w zeszycie.
 - Margaryna powstaje w procesie addycji wodoru do wiązań podwójnych olejów jadalnych.
 - W wyniku utwardzenia tłuszczu ciekłego zmieniają się jego właściwości fizyczne i chemiczne.
 - W margarynie twardej jest więcej wiązań podwójnych węgiel–węgiel niż w margarynie miękkiej.
 - Tłuszcz uwodorniony łatwiej jęlczej niż tłuszcz nienasycony.
 - Po uwodornieniu tłuszczu obniża się jego temperatura topnienia.
 - Izomery *trans* kwasów tłuszczowych mają taką samą masę, co izomery *cis* kwasów tłuszczowych, i wciąż mają taką samą liczbę atomów węgla, wodoru i tlenu.
- Wyjaśnij, na czym polega proces utwardzania tłuszczów ciekłych.
- Narysuj w zeszycie wzór produktu, który powstał po całkowitym uwodornieniu następującego tłuszczu:



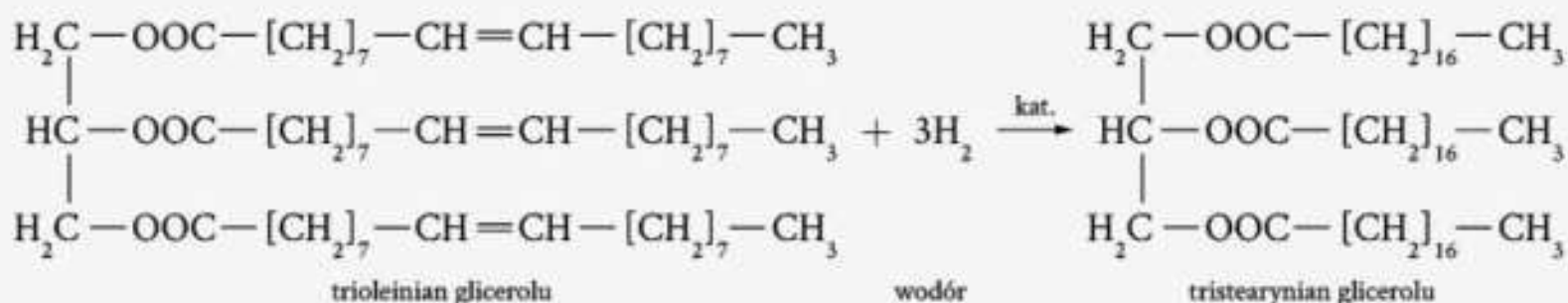
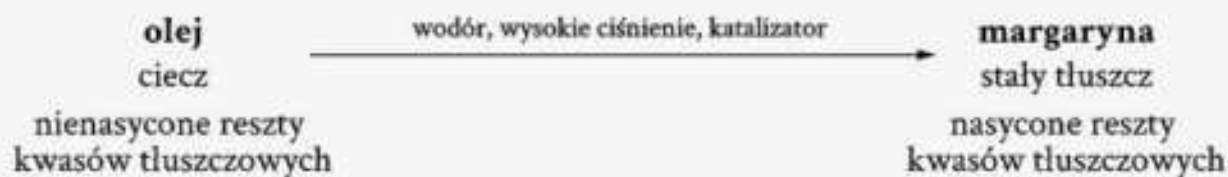
4. Wskaż dwa chemiczne procesy powodujące jęlczenie tłuszczów, które są poddane działaniu ciepła i wilgotnego powietrza.
- a) estryfikacja i utlenianie
b) uwodornienie i hydroliza
c) uwodornienie i estryfikacja
d) hydroliza i utlenianie
5. Wyjaśnij, w jakim celu przeprowadza się reakcję utwardzania tłuszczów ciekłych w przemyśle spożywczym.
6. Do całkowitego uwodornienia 1 mola reszty kwasu tłuszczowego A, która jest składnikiem oleju, zużyto 2 mole cząsteczek wodoru. Produktem reakcji jest reszta kwasu stearynowego. Wśród przedstawionych poniżej wzorów wskaż ten, który przedstawia resztę kwasu tłuszczowego A.



PODSUMOWANIE LEKCJI

Utwardzanie tłuszczów ciekłych:

- polega na addycji wodoru do wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}$ występujących w resztach kwasowych tłuszczu nienasyconego w obecności katalizatora niklowego,
- wykorzystuje się do produkcji margaryny.



9. Właściwości tłuszczów

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, na czym polega hydroliza zasadowa tłuszczów;
- odkryjesz znaczenie przemysłowe zmydlania tłuszczów;
- wyjaśnisz, na czym polega hydroliza kwasowa tłuszczów.

Nie jest znana dokładna data otrzymania pierwszego mydła. Wiadomo jednak, że mydło było znane już w starożytności. Ważne znaczenie miało w średniowieczu i wczesnym okresie przemysłowym, kiedy używano go do usuwania tłuszczu z wełny, aby następnie ją ufarbować i poddać przedzeniu. W tamtych czasach mydło było zbyt drogie do codziennego użytku. Dopiero w XIX wieku stało się bardziej dostępne, co przyczyniło się do wzrostu standardów czystości i zwiększenia ogólnego stanu zdrowia. Proces otrzymywania mydła z tłuszczu zwierzęcego jest prawdopodobnie najstarszym przykładem hydrolizy estru.

Tłuszcze są estrami, zatem w wodzie ulegają hydrolizie, a reakcja ta może być katalizowana zarówno przez kwas, jak i przez zasadę.

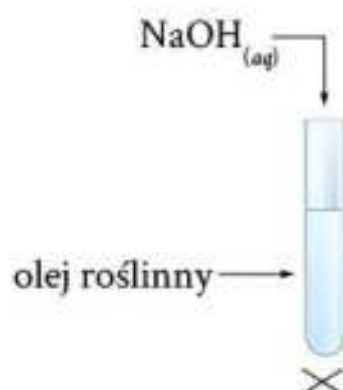
9.1. Hydroliza zasadowa

◀ hydroliza zasadowa

Doświadczenie

Hydroliza zasadowa tłuszczów

Schemat:



Opis:

Do probówki wlej ok. 5 cm^3 oleju roślinnego, dodaj 10 cm^3 20-procentowego roztworu NaOH i ostrożnie ogrzewaj uzyskaną mieszaninę. Następnie zamknij probówkę korkiem i wstrząsaj nią przez chwilę.

Obserwacje:

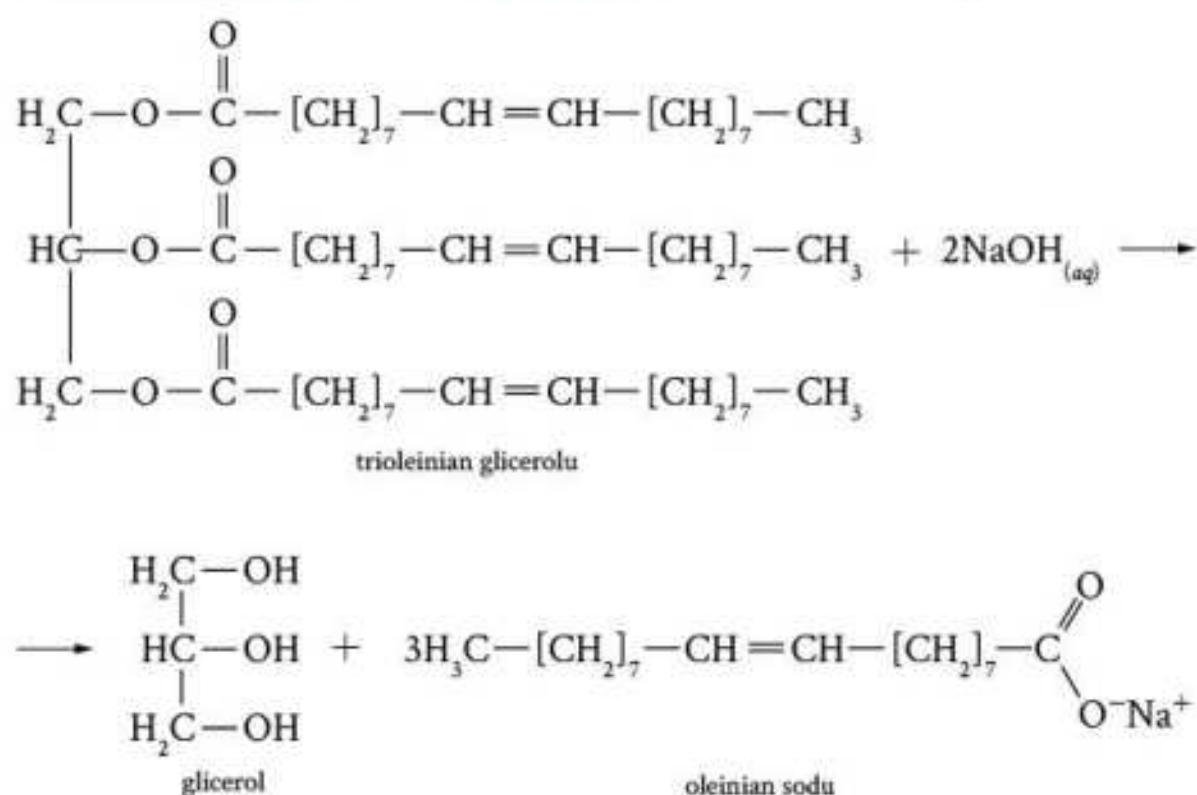
Roztwór pokrył się warstwą piany.



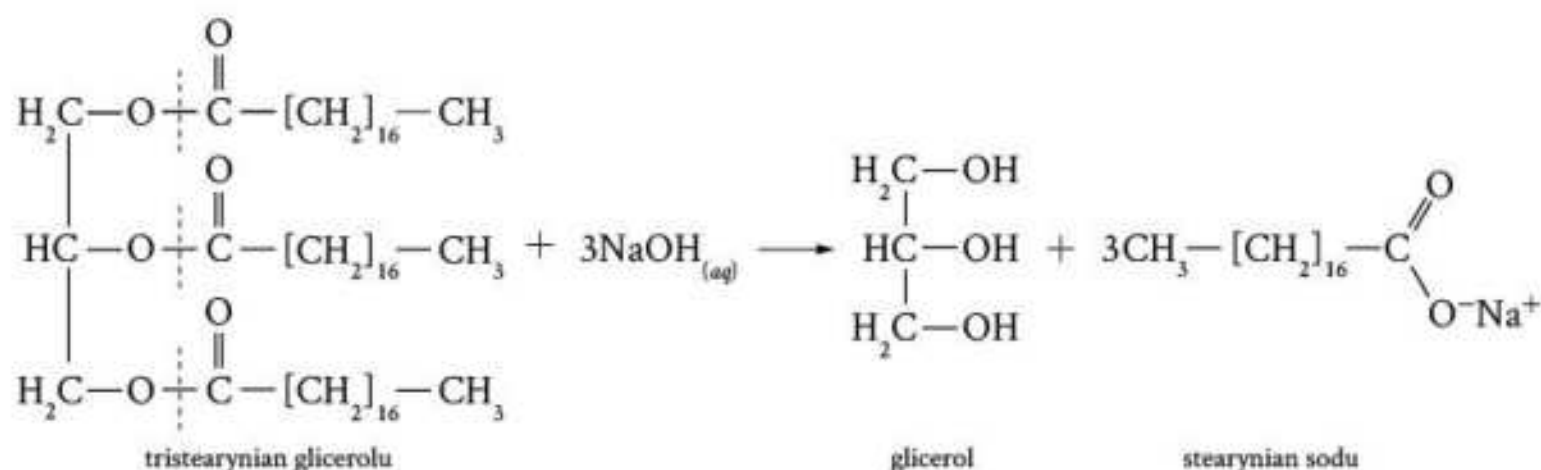


- a) olej roślinny po zmieszaniu z wodorotlenkiem sodu przed ogrzewaniem,
- b) olej roślinny po zmieszaniu z wodorotlenkiem sodu w trakcie ogrzewania,
- c) olej roślinny po zmieszaniu z wodorotlenkiem sodu po ogrzaniu.

Wnioski: W reakcji oleju jadalnego z roztworem wodorotlenku sodu powstaje glicerol i sole sodowe kwasów tłuszczowych – mydło.

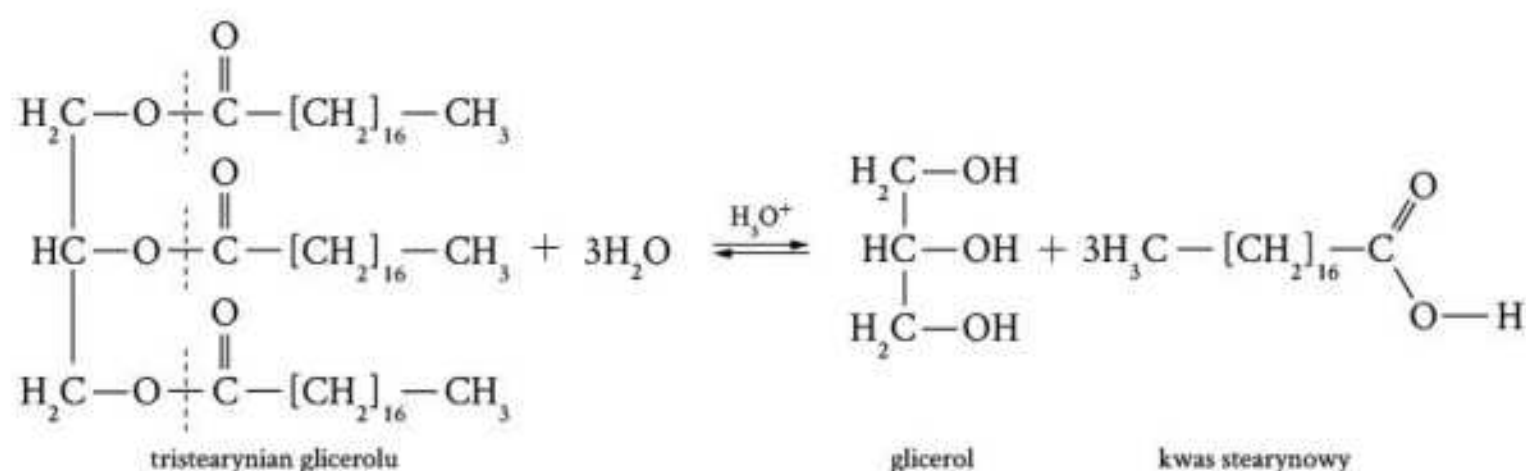


Podczas gotowania loju (tłuszczu z bydła i owiec) lub tłuszczu roślinnego z wodnym roztworem wodorotlenku sodu uzyskuje się glicerol oraz mieszaninę soli sodowych kwasów tłuszczowych, które są głównym składnikiem mydeł. Reakcja ta – nazywana zmydleniem tłuszczów – jest nieodwracalna. Zmydlenie tłuszczów ma ogromne znaczenie w przemysłowym otrzymywaniu mydła.



9.2. Hydroliza kwasowa

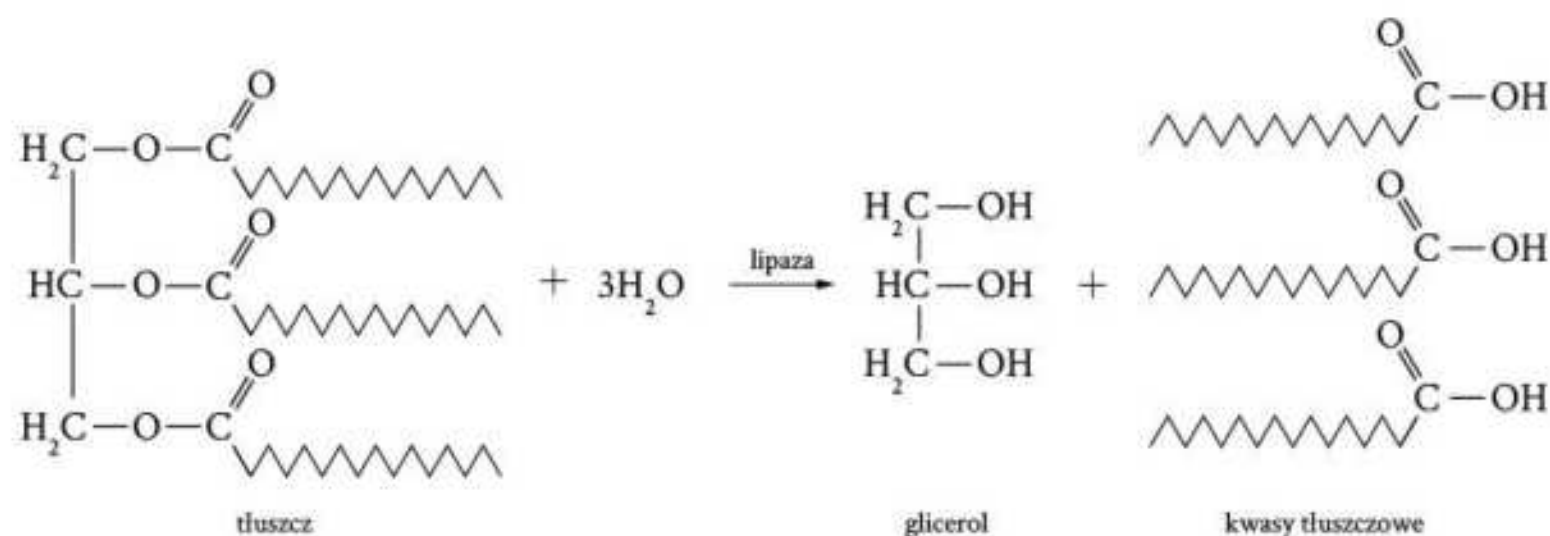
Hydroliza tłuszczów w obecności mocnego kwasu, na przykład kwasu siarkowego(VI), prowadzi do wydzielenia propano-1,2,3-triolu (glicerolu) i długolącuchowych kwasów karboksylowych. ♦ hydroliza kwasowa



Hydroliza tłuszczów w przewodzie pokarmowym

Tłuszcze, które konsumujemy, są trawione głównie w jelicie cienkim. Żółć z pęcherzyka żółciowego sprawia, że tłuszcze emulgują się na małe kropelki, aby następnie pod wpływem enzymu lipazy rozpaść się na glicerol i kwasy tłuszczowe.

♦ hydroliza tłuszczów w przewodzie pokarmowym



Po przejściu przez ściankę jelita grubego komponenty te ponownie łączą się w kropelki tłuszczów, które zostają przetransportowane do innych części organizmu za pośrednictwem układu limfatycznego.

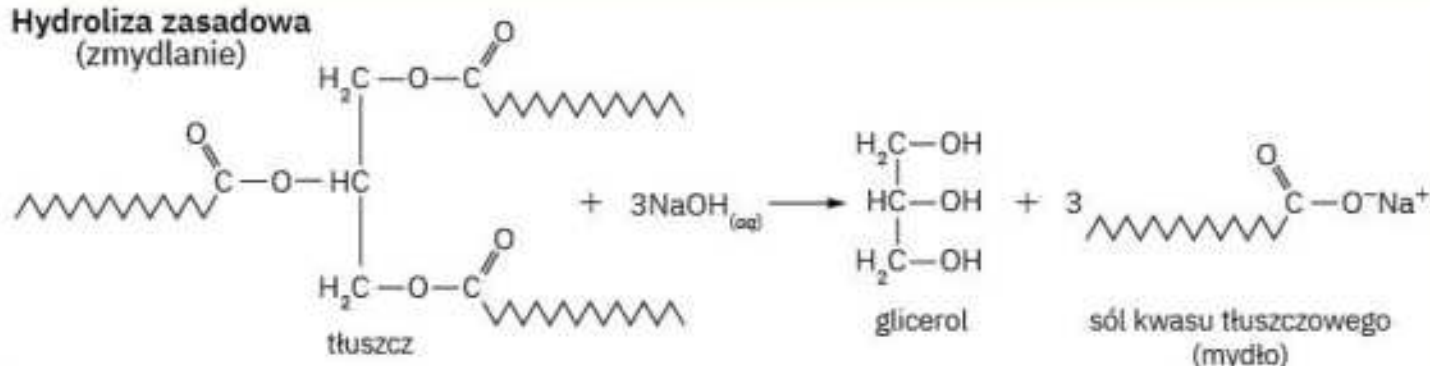
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Podaj nazwę reakcji, podczas której:
 - oliwa z oliwek zostaje przekształcona w glicerol i kwasy tłuszczowe,
 - glicerol reaguje z kwasem stearynowym, dając produkt, który jest składnikiem tłuszczu wieprzowego,
 - z łoju wołowego powstaje glicerol i mydło,
 - kwas octowy reaguje z wodorotlenkiem sodu.
- Tristearynian glicerolu gotowano z roztworem wodnym wodorotlenku potasu. Podaj nazwę otrzymanego produktu, który ma zdolności myjące (usuwanie tłuszczu).
- Wymień produkty powstające podczas hydrolizy triglicerydów w przewodzie pokarmowym.
- Wyjaśnij, jaka jest funkcja lipazy w trawieniu tłuszczów.
- Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne produktów, które powstają podczas hydrolizy:
 - tripalmitynianu glicerolu w wodnym roztworze o odczynie kwasowym,
 - tristearynianu glicerolu w wodnym roztworze o odczynie zasadowym.
- Ustal, w której z podanych reakcji powstaje kwas karboksylowy jako jeden z produktów.
 - ogrzewanie etanolu z kwaśnym roztworem dichromianu(VI) potasu,
 - ogrzewanie octanu etylu z wodą w obecności kwasu siarkowego(VI),
 - ogrzewanie etanolu z zasadowym roztworem wodorotlenku miedzi(II),
 - ogrzewanie tristearynianu glicerolu z wodorotlenkiem potasu.

PODSUMOWANIE LEKCJI

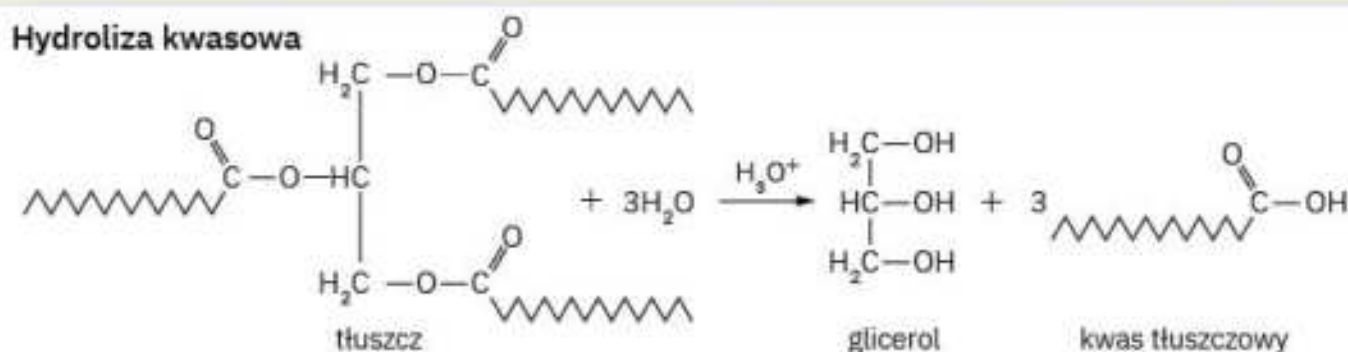
Hydroliza olejów jadalnych i tłuszczów stałych prowadzi do wydzielenia glicerolu i długocząsteczkowych kwasów tłuszczowych.

Hydroliza zasadowa
(zmydlanie)



W roztworach zasadowych kwasy zostają przekształcone w sole i tworzą się mydła.

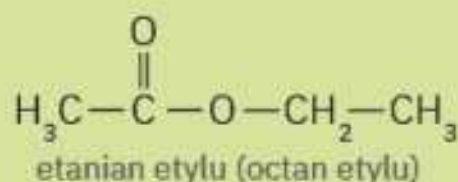
Hydroliza kwasowa



Podsumowanie przed sprawdzianem

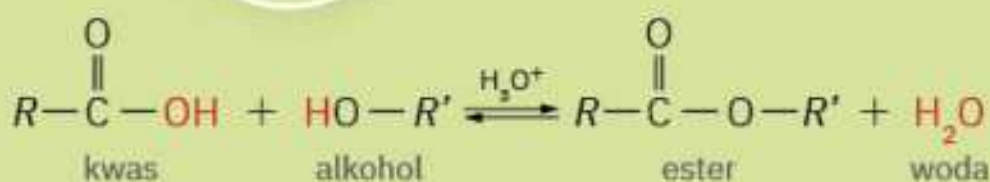
Estry

Estry – produkty reakcji między kwasami karboksylowymi lub tlenowymi kwasami nieorganicznymi i alkoholami lub fenolami.



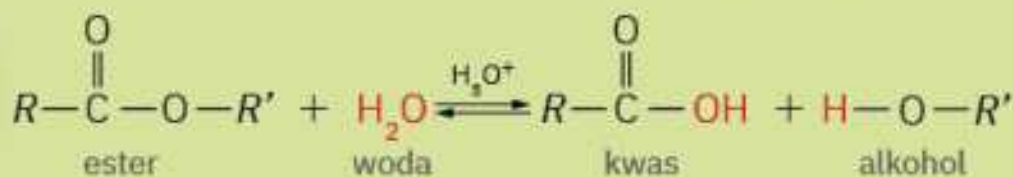
Estryfikacja

Estryfikacja – reakcja kwasów z alkoholami, podczas której powstaje ester i wydzielą się cząsteczka wody; katalizatorem reakcji jest kwas siarkowy(VI).

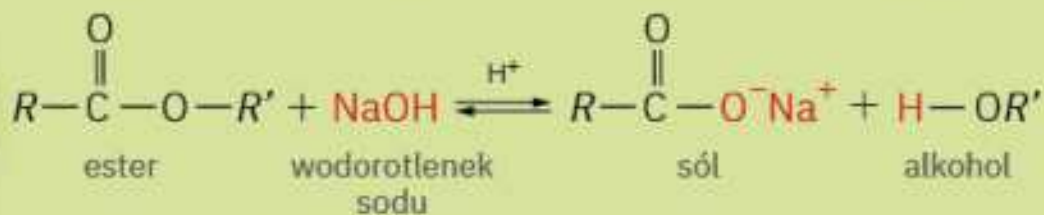


Estry hydrolizują w wodzie. Reakcję katalizują zarówno kwasy, jak i zasady.

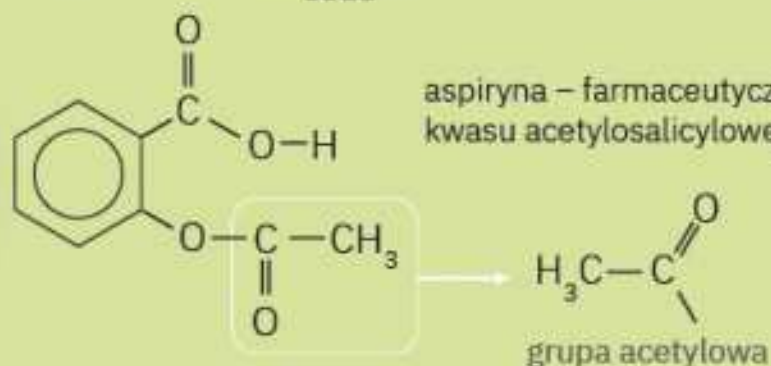
Hydroliza kwasowa



Hydroliza zasadowa



Aspiryna



Tłuszcze

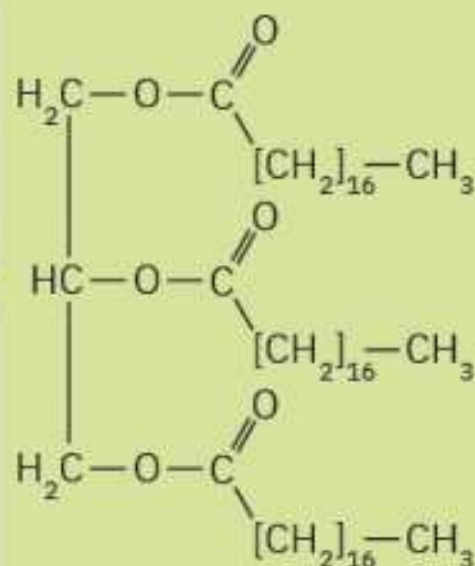
Tłuszcze – estry glicerolu i długolącuchowych kwasów tłuszczowych; w organizmie służą do długoterminowego magazynowania energii.

Tłuszcze stałe

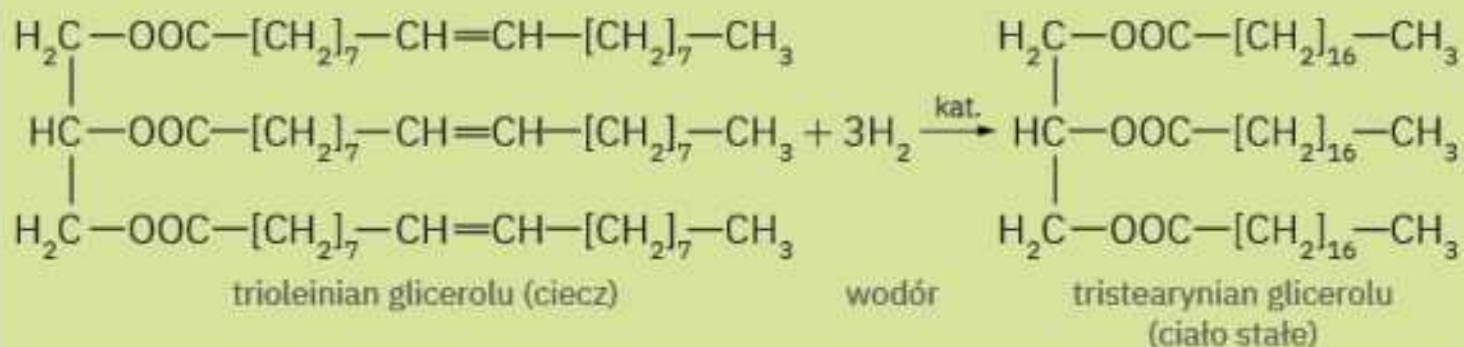
zawierają reszty kwasów tłuszczowych mających w łańcuchu węglowodorowym wyłącznie wiązania pojedyncze; produkowane są głównie przez organizmy zwierząt.

Tłuszcze ciekłe

zawierają reszty kwasów tłuszczowych mających w łańcuchu węglowodorowym wiązanie podwójne; występują w dużych ilościach w roślinach. Olej roślinny odbarwia wodę bromową, co dowodzi, że zawiera związki o charakterze nienasyconym.

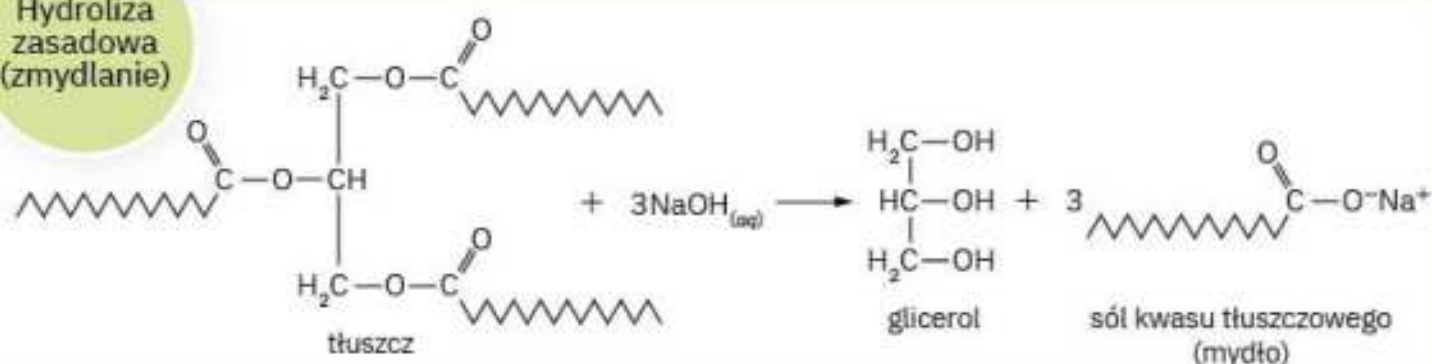


Utwardzanie tłuszczów ciekłych – proces addycji wodoru do wiązań podwójnych występujących w resztach kwasowych tłuszczu nienasyconego, w obecności katalizatora niklowego.

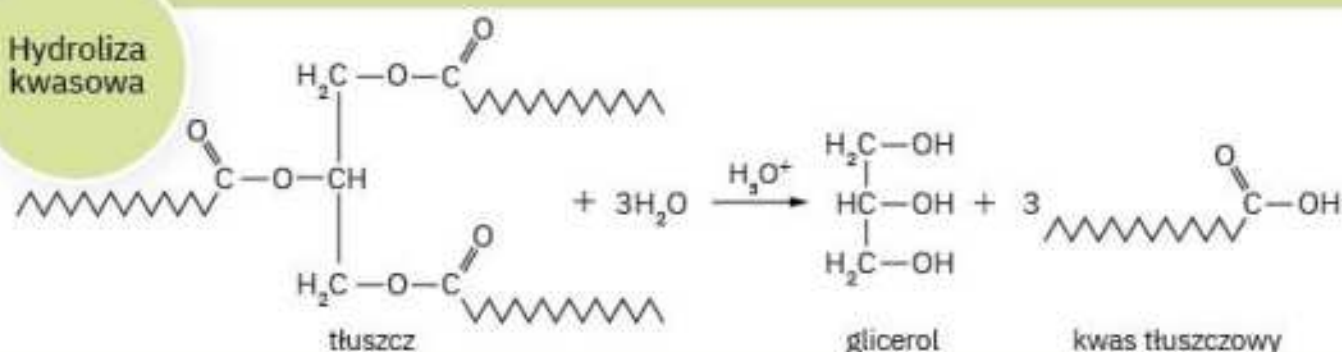


Hydroliza olejów jadalnych i tłuszczów stałych prowadzi do wydzielenia glicerolu i długolącuchowych kwasów tłuszczowych.

Hydroliza
zasadowa
(zmydlanie)



Hydroliza
kwasowa



Ważne!

Po zapoznaniu się z tym działem zdobędziesz następujące umiejętności:

- opisywanie struktury cząsteczek estrów i wiązania estrowego;
- formułowanie obserwacji i wniosków do doświadczenia (reakcja estryfikacji); zapisywanie równań reakcji alkoholi z kwasami karboksylowymi (wskazywanie na rolę stężonego H_2SO_4);
- tworzenie nazw prostych estrów kwasów karboksylowych i tlenowych kwasów nieorganicznych; rysowanie wzorów strukturalnych i półstrukturalnych estrów na podstawie ich nazwy;
- wyjaśnianie przebiegu reakcji octanu etylu: z wodą, w środowisku o odczynie kwasowym i z roztworem wodorotlenku sodu; ilustrowanie ich równaniami reakcji;
- wyjaśnianie na podstawie wzoru strukturalnego aspiryny, dlaczego związek ten nazywamy kwasem acetylosalicylowym;
- opisywanie budowy tłuszczów stałych i ciekłych (jako estrów glicerolu i długolącuchowych kwasów tłuszczowych), ich właściwości i zastosowania;
- projektowanie i wykonywanie doświadczenia, którego wynik dowiedzie, że w skład oleju jadalnego wchodzi związek o charakterze nienasyconym;
- opisywanie przebiegu procesu utwardzania tłuszczów ciekłych;
- wyjaśnianie (zapisywanie równań reakcji), w jaki sposób z glicerydów otrzymuje się kwasy tłuszczowe lub mydła;
- zapisywanie ciągów przemian (i odpowiednich równań reakcji) wiążących ze sobą właściwości poznanych węglowodorów i ich pochodnych.

Sprawdź, czy umiesz!

1. Próbkę etanolu podzielono na dwie części. Pierwszą część dodano do wodnego roztworu silnego czynnika utleniającego. Organiczny produkt tej reakcji zmieszano z drugą porcją etanolu. Dodano niewielką ilość kwasu i ogrzewano.

Podaj nazwę systematyczną końcowego produktu organicznego. Posługując się wzorami strukturalnymi, napisz w zeszycie równanie zachodzącej reakcji z drugą porcją etanolu.

2. Organiczny związek A, którego odczyn jest obojętny, ma wzór sumaryczny $C_5H_{10}O_2$. Podczas ogrzewania związku A w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) powstają dwa organiczne produkty B i C. Wzór sumaryczny związku B to $C_2H_4O_2$. Związek C po rozpuszczeniu w wodzie wykazuje odczyn obojętny. Ponadto można go utlenić do związku będącego najprostszym przedstawicielem ketonów alifatycznych.

Narysuj w zeszycie wzory strukturalne związków A, B, C. Wyjaśnij, w jaki sposób je zidentyfikowałeś/zidentyfikowałaś.

3. Tabletkę aspiryny rozkruszono w wodzie. Oblicz masę aspiryny w tabletkie, jeżeli do jej zobojętnienia zużyto $13,9\text{ cm}^3$ wodorotlenku sodu o stężeniu $0,1\text{ mol/dm}^3$.

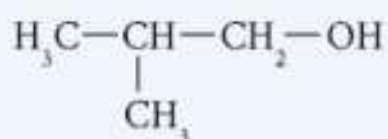
4. Trzy organiczne związki są izomerami o wzorze sumarycznym $C_3H_6O_2$. Każdy z tych izomerów reaguje z wodnym roztworem wodorotlenku sodu w trzech różnych reakcjach przebiegających według równań:



Podaj nazwy i narysuj w zeszycie wzory strukturalne izomeru biorącego udział w każdej reakcji.

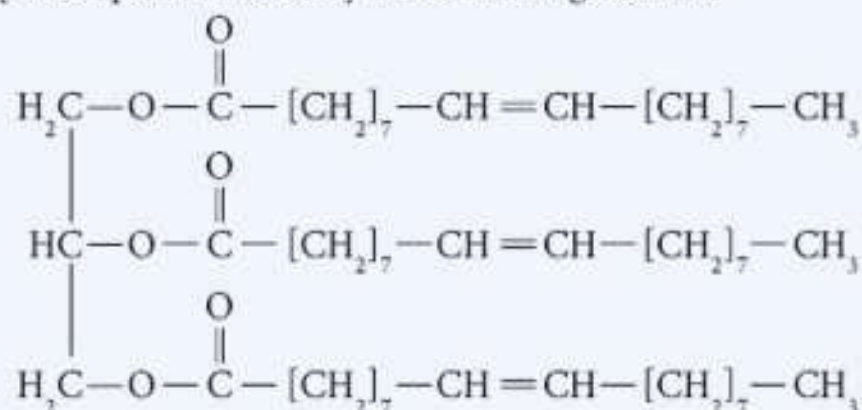
5. Związek A o masie cząsteczkowej 88,12 u zawiera 54,5% węgla, 9,1% wodoru i 36,4% tlenu. Jego odczyn jest obojętny. Oblicz wzór sumaryczny związku A. Narysuj w zeszycie wzory strukturalne wszystkich izomerów związku A.

6. Ester A stosowany jako malinowy aromat w produktach żywnościowych ma wzór sumaryczny $C_6H_{12}O_2$ i jest otrzymywany w reakcji kwasu B z alkoholem C w obecności katalizatora. Alkohol C ma postać:



- a) Zidentyfikuj kwas B i narysuj wzór półstrukturalny estru A.
b) Podaj nazwę związku, który przyspiesza reakcję między kwasem B i alkoholem C.
c) Alkohole D i E są izomerami związku C. Alkohol D pod wpływem kwaśnego roztworu dichromianu(VI) potasu łatwo się utlenia. Natomiast alkohol E nie reaguje z tym czynnikiem utleniającym. Narysuj w zeszycie wzór półstrukturalny alkoholi D i E.

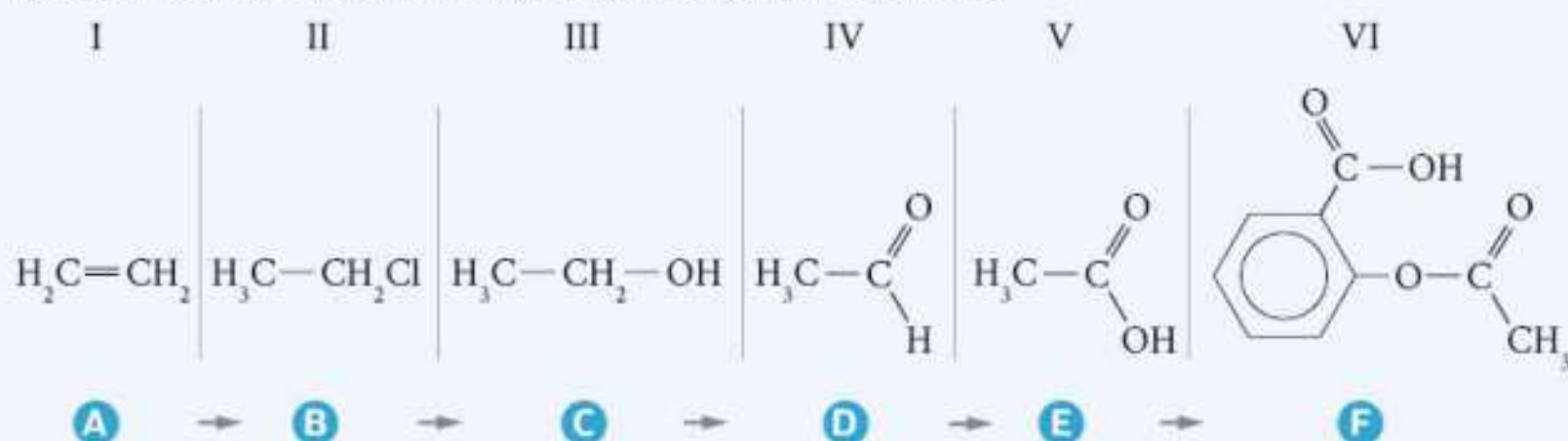
7. Poniżej znajduje się wzór półstrukturalny trioleinianu glicerolu:



- a) Wskaż produkty, które powstają w wyniku całkowitej hydrolizy 1 mola trioleinianu glicerolu w obecności roztworu $\text{NaOH}_{(aq)}$.
- A. 3 mole kwasu oleinowego i 3 mole wody
 B. 1 mol glicerolu i 1 mol oleinianu sodu
 C. 1 mol glicerolu i 3 mole oleinianu sodu
 D. 1 mol glicerolu i 3 mole kwasu oleinowego
- b) Wyjaśnij, co decyduje o tym, że trioleinian glicerolu ma konsystencję ciekłą.

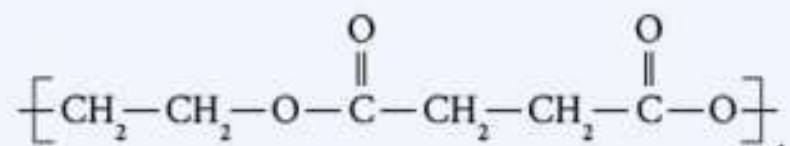
Informacja do zadań 8. i 9.

Przeprowadzono cykl przemian przedstawionych na schemacie:



8. Podaj nazwy reagentów, których należy użyć, aby przeprowadzić przemiany I, II, III, IV i V w laboratorium.
9. Wykonaj polecenia.
- a) Określ typ reakcji, w wyniku których powstały związki oznaczone literami B, D, F.
- b) Podaj nazwę i zastosowanie związku F.
10. Ester A wprowadzono do wody i dodano kwas siarkowy(VI). Otrzymano dwa produkty reakcji: kwas karboksylowy B i alkohol C. Kwas B ma masę cząsteczkową 74 u. Natomiast alkohol C łatwo utlenia się do kwasu, który pod wpływem kwaśnego roztworu manganianu(VII) potasu rozkłada się z wydzielaniem tlenu węgla(IV).
- a) Ustal wzór kwasu karboksylowego B oraz nazwę systematyczną alkoholu C. Uzasadnij krótko swoją odpowiedź.
- b) Jaką rolę odgrywa w tej reakcji kwas siarkowy(VI)?

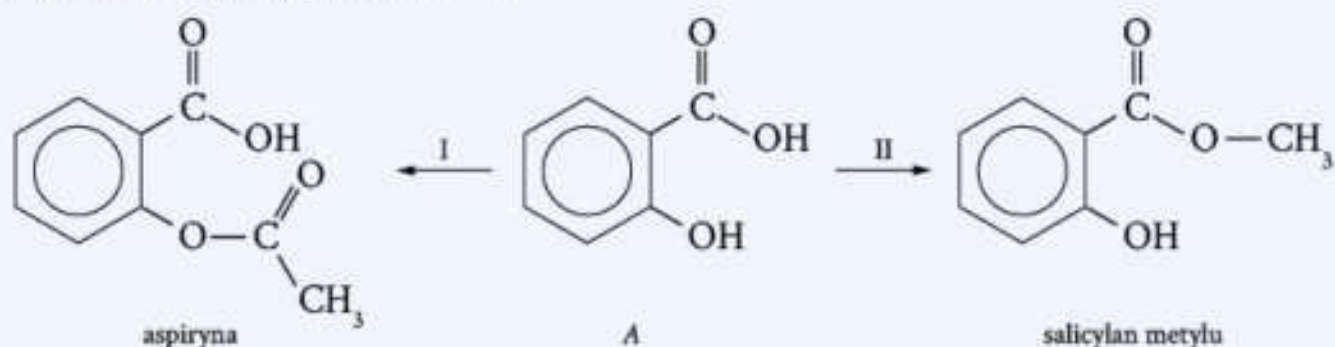
11. Powtarzający się fragment poliestru P jest następujący:



a) Ustal wzór empiryczny meru poliestru P.

b) Narysuj wzór półstrukturalny i podaj nazwę kwasu, który może zostać użyty do otrzymania tego poliestru.

12. Poniższy schemat przedstawia kwas salicylowy jako substrat stosowany w otrzymywaniu aspiryny i salicylanu metylu. Salicylan metylu ma właściwości dezynfekujące i przyjemny zapach, dlatego jest wykorzystywany jako aromatyzator artykułów kosmetycznych przeznaczonych do pielęgnacji jamy ustnej.



a) Podaj nazwę substratów reakcji do schematu I i II oraz warunki prowadzenia obu reakcji.

b) Napisz wzór organicznego produktu powstającego w reakcji związku A z:

- $\text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)}$
- $\text{NaOH}_{(aq)}$

c) Rozpuszczalny w wodzie lek zawiera sól wapniową aspiryny.

Podaj nazwę związku, który mógłby zostać użyty w celu przekształcenia aspiryny w sól wapniową.

Wyjaśnij, dlaczego aspiryna słabo rozpuszcza się w wodzie, natomiast sól wapniowa aspiryny jest w niej dobrze rozpuszczalna.



Azot, podobnie jak węgiel, wodór i tlen, wchodzi w skład wielu związków organicznych, między innymi amin, aminokwasów, amidów, nitryli i związków nitrowych. Można go nazwać pierwiastkiem życia, gdyż stanowi element ważnych biomolekuł, czyli cząsteczek związków mających istotne znaczenie w procesach życiowych organizmów roślinnych i zwierzęcych. Do biomolekuł należą między innymi białka, które stanowią budulec organizmów zwierzęcych i pełnią funkcję wyspecjalizowanych katalizatorów reakcji biochemicznych, a także kwasy nukleinowe DNA i RNA odgrywające zasadniczą rolę w zapisie i wykorzystywaniu informacji genetycznej organizmów.

VI Związki organiczne zawierające azot



▶ Aminy – struktura i klasyfikacja

▶ Właściwości amin

▶ Otrzymywanie amin. Amidy

▶ Aminokwasy

▶ Peptydy

1. Aminy – struktura i klasyfikacja

NA TEJ LEKCJI:

- poznasz budowę cząsteczki amoniaku oraz cząsteczek amin;
- dowiesz się, w jaki sposób klasyfikujemy aminy ze względu na budowę ich cząsteczek;
- odkryjesz, w jaki sposób nadać dowolnej aminie prawidłową nazwę systematyczną.

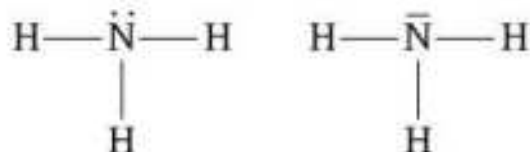
Aminy stanowią ważną grupę związków organicznych zawierających azot. Można je traktować jako pochodne amoniaku, w których jeden, dwa lub trzy atomy wodoru zostały zastąpione grupą alkilową, cykloalkilową lub pierścieniem aromatycznym. Z tego względu amoniak, chociaż formalnie klasyfikuje się go jako związek nieorganiczny, jest ważnym punktem odniesienia przy omawianiu struktury i właściwości amin.

1.1. Aminy jako pochodne amoniaku

budowa cząsteczki amoniaku

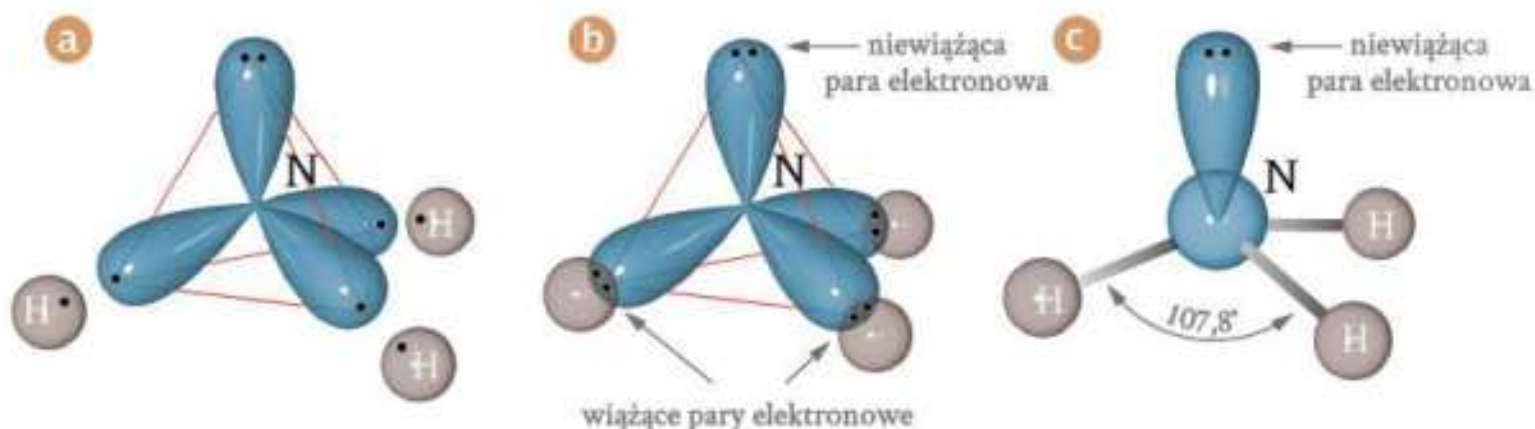
Amoniak NH_3 jest najprostszym związkiem azotu z wodorem. Cząsteczka amoniaku składa się z jednego atomu azotu oraz trzech atomów wodoru związanych z atomem azotu pojedynczymi wiązaniami kowalencyjnymi.

We wzorze elektronowym amoniaku oprócz trzech wiązań kowalencyjnych N–H, z których każde symbolizuje wiążącą parę elektronową, często zaznacza się obecność wolnej (niewiążącej) pary elektronowej znajdującej się na atomie azotu (rys. 1.1.).



Rys. 1.1. Wzory elektronowe amoniaku. Obecność wolnej pary elektronowej można zaznaczyć dwoma kropkami lub poziomą kreską nad symbolem atomu azotu.

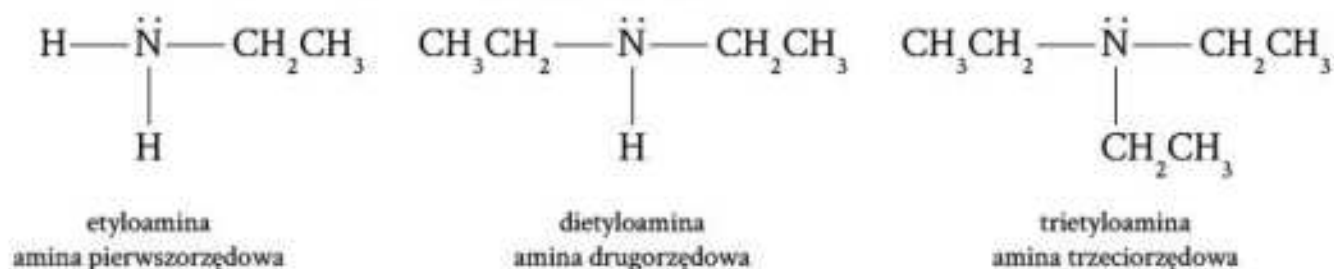
Wskutek hybrydyzacji sp^3 atomu azotu cząsteczka amoniaku przyjmuje kształt spłaszczonej piramidy, w której wolna para elektronowa zajmuje jeden ze zhybrydyzowanych orbitali znajdujący się na wierzchołku piramidy (rys. 1.2.).



Rys. 1.2. Budowa cząsteczki amoniaku: a) układ przestrzenny atomów i orbitali tworzących wiązania; b) wiążące i niewiążące pary elektronowe; c) model cząsteczki.

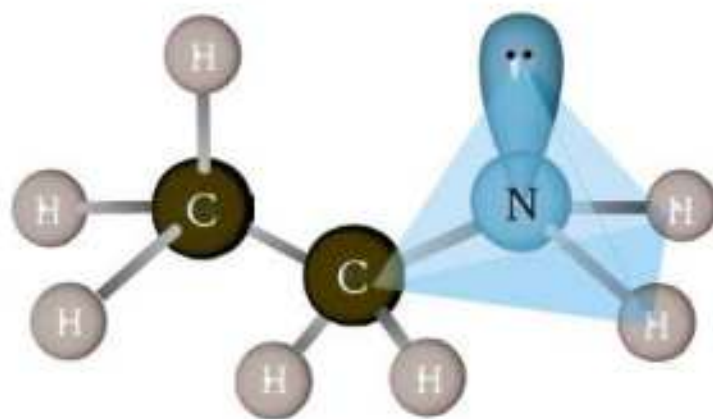
Aminy są pochodnymi amoniaku, w których atomy wodoru (jeden lub więcej) zostały zastąpione podstawnikami węglowodorowymi, np. alkilowymi, aryłowymi. ♦ aminy

Jeżeli podstawiony został tylko jeden atom wodoru, wówczas powstałą aminę nazywamy aminą pierwszorzędową. Na przykład zastąpienie atomu wodoru w cząsteczce amoniaku grupą etylową prowadzi do powstania aminy pierwszorzędowej – etyloaminy $C_2H_5NH_2$. W wyniku dalszego podstawiania atomów wodoru otrzymamy aminę drugorzędową – dietyloaminę $(C_2H_5)_2NH$ oraz aminę trzeciorzędową – trietyloaminę $(C_2H_5)_3N$ (rys. 1.3.). ♦ rzędowość amin



Rys. 1.3. Wzory elektronowe etyloaminy, dietyloaminy i trietyloaminy.

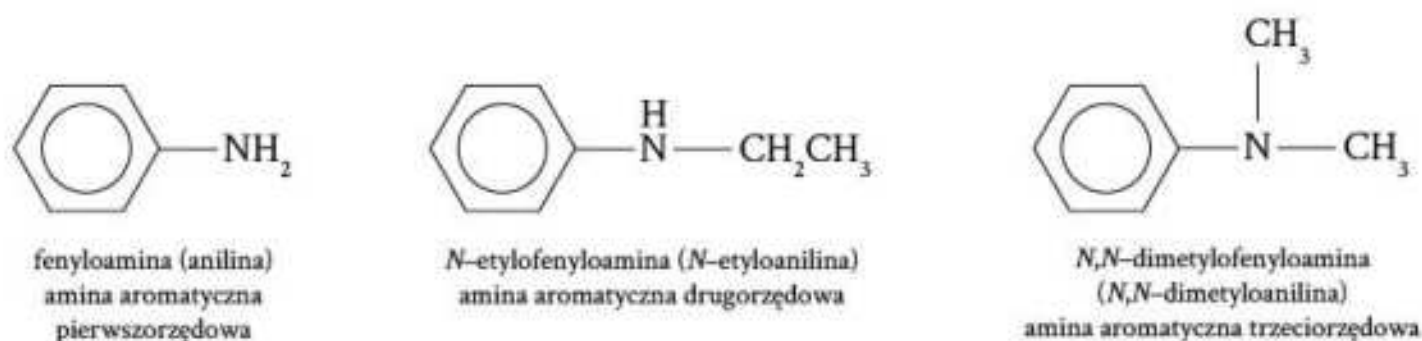
Innymi słowy, w aminie pierwszorzędowej atom azotu jest związany z jednym atomem węgla i dwoma atomami wodoru, w aminie drugorzędowej – z dwoma atomami węgla i jednym atomem wodoru, a w aminie trzeciorzędowej – z trzema atomami węgla. W aminach atom azotu wykazuje z reguły hybrydyzację sp^3 , podobnie jak w amoniaku, dlatego też układ wiązań wokół atomu azotu przyjmuje geometrię spłaszczonego ostrosłupa o podstawie trójkątnej. Trzy wiązania kowalencyjne (z atomami węgla lub wodoru) są skierowane do naroży trójkątnej podstawy, a w ostatnim wierzchołku znajduje się wolna para elektronowa (rys. 1.4.). Obecność wolnej pary elektronowej na atomie azotu jest charakterystyczną cechą strukturalną amin.



Rys. 1.4. Struktura cząsteczki etyloaminy $C_2H_5NH_2$.

1.2. Podział amin ze względu na strukturę cząsteczki

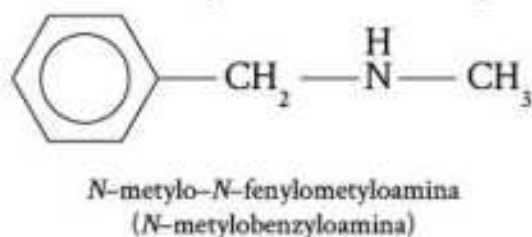
W zależności od rodzaju grup związanych z atomem azotu aminy dzielimy na alifatyczne, alicykliczne i aromatyczne. W aminach alifatycznych wszystkie atomy węgla związane bezpośrednio z atomem azotu wchodzą w skład grup alkilowych (np. metylowej, etylowej). Etyloamina, dietyloamina i trietyloamina (rys. 1.3.) są przykładami amin alifatycznych. W aminach alicyklicznych atom azotu jest związany z atomem węgla wchodzącym w skład pierścienia alicyklicznego (np. cyklopentanu, cykloheksanu). W aminach aromatycznych przynajmniej jeden z atomów węgla związanych bezpośrednio z atomem azotu wchodzi w skład pierścienia aromatycznego (benzenowego). Przykładem aminy aromatycznej jest fenyloamina, znana również pod nazwą zwyczajową – anilina (rys. 1.5.). ♦ aminy alifatyczne
♦ aminy alicykliczne
♦ aminy aromatyczne



Rys. 1.5. Przykłady amin aromatycznych.

Przykład 1.

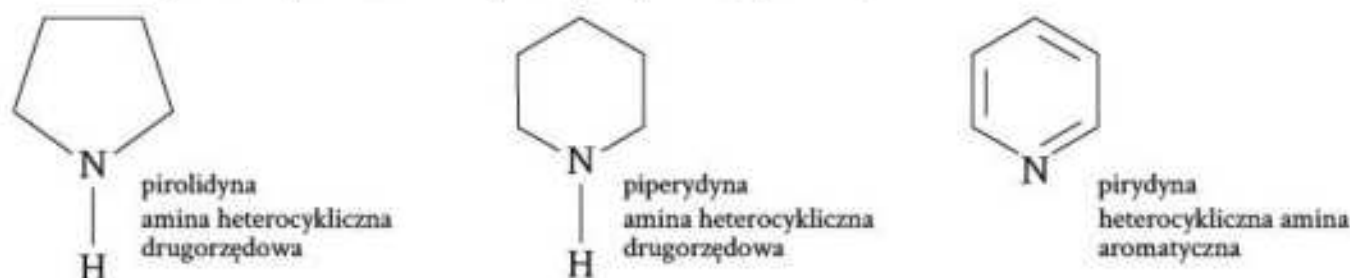
W skład cząsteczki *N*-metylo-*N*-fenylometyloaminy wchodzi pierścień benzenowy. Czy jest to amina aromatyczna? Określ rzędowość tej aminy.



Rozwiązanie:

W aminach aromatycznych przynajmniej jeden atom węgla związany z atomem azotu wchodzi w skład pierścienia aromatycznego (benzenowego). W *N*-metylo-*N*-fenylometyloaminie pierścień benzenowy łączy się z atomem węgla grupy alkilowej CH₂, a dopiero ten łączy się z atomem azotu. Jest to zatem amina alifatyczna mimo obecności pierścienia benzenowego w cząsteczce. Atom azotu tworzy dwa wiązania z atomami węgla i jedno z atomem wodoru. *N*-metylo-*N*-fenylometyloamina jest zatem alifatyczną aminą drugorzędową.

W aminach atom azotu może wchodzić w skład pierścienia. Takie aminy nazywamy aminami heterocyklicznymi. Jeżeli pierścień ma charakter aromatyczny, to znaczy występuje w nim zdelokalizowany sekstet elektronowy, związek klasyfikujemy jako heterocykliczną aminę aromatyczną. Wiele amin heterocyklicznych ma nazwy zwyczajowe (rys. 1.6.).



Rys. 1.6. Przykłady amin heterocyklicznych.

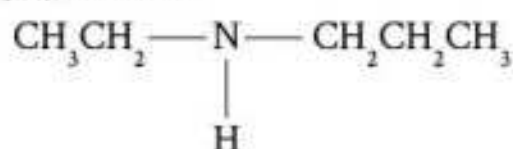
1.3. Nazewnictwo amin

Istnieje kilka sposobów tworzenia nazw systematycznych amin alifatycznych. nazewnictwo amin Najpopularniejszy polega na wymienieniu grup alkilowych związanych z atomem azotu zgodnie z następującymi zasadami:

1. Znajdź grupę alkilową związaną z atomem azotu, która ma najdłuższy łańcuch węglowy.
2. Do nazwy tej grupy dodaj cząstkę -oamina.
3. Przed utworzoną w ten sposób nazwą podaj pozostałe grupy związane z atomem azotu w kolejności alfabetycznej.
4. Jeżeli mogą pojawić się wątpliwości, czy grupa jest związana bezpośrednio z atomem azotu, dodaj symbol *N*- przed nazwą tej grupy.

Przykład 2.

Nadaj nazwę następującej aminie:

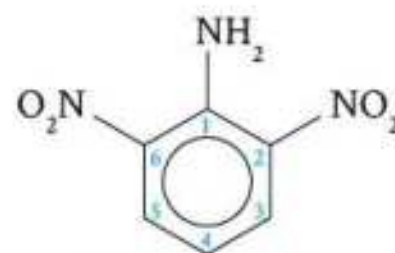


Rozwiązanie:

Grupą alkilową o najdłuższym łańcuchu jest propyl $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ (1), zatem w nazwie powinna się znaleźć cząstka propyloamina (2). Z atomem azotu jest związana jeszcze jedna grupa alkilowa, o krótszym łańcuchu – grupa etylowa (etyl). Dlatego pełna nazwa aminy to etylopropyloamina (3). Dla pewności, przez dodanie symbolu *N*-, można wskazać, że grupa etylowa jest związana z atomem azotu (4). Otrzymana nazwa brzmi *N*-etylopropyloamina. Obie nazwy: etylopropyloamina oraz *N*-etylopropyloamina, są poprawne.

Nazwy amin aromatycznych zawierają fragment *fenyloamina*. Jednak zwyczajowa nazwa fenyloaminy – anilina – jest wciąż powszechnie stosowana. Z tego względu dopuszcza się nazewnictwo, w którym traktuje się aminy aromatyczne jako pochodne aniliny. Oba sposoby nazewnictwa ilustruje rysunek 1.5. Jeżeli w cząsteczce aminy aromatycznej występuje grupa alkilowa (lub inna grupa funkcyjna) związana z atomem węgla pierścienia, jej położenie określa się przez podanie numeru atomu pierścienia, z którym jest związana, licząc od atomu węgla związanego z grupą aminową, a jemu nadaje się numer 1 (rys. 1.7.).

Atomy węgla w pierścieniu należy ponumerować w taki sposób, aby liczba (lub suma liczb) określająca położenie podstawnika była jak najmniejsza.

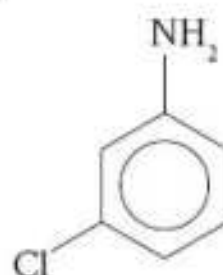


2,6-dinitrofenyloamina

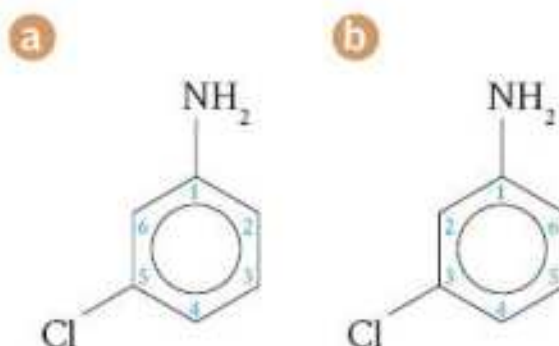
Rys. 1.7. Przykład nazewnictwa aminy aromatycznej zawierającej podstawniki w pierścieniu.

Przykład 3.

Nadaj nazwę poniższej aminie.



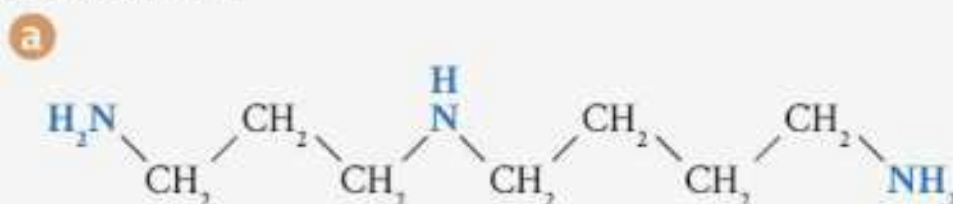
Atomy węgla w pierścieniu benzenowym możemy ponumerować w dwojaki sposób:



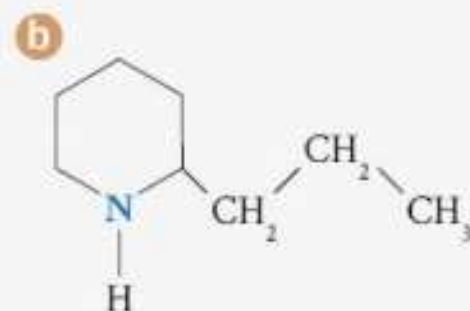
W przypadku a) atom chloru znajdzie się przy atomie węgla o numerze 5. Natomiast w przypadku b) atom ten będzie przy atomie węgla o numerze 3. Liczba określająca położenie podstawnika dla przypadku b) jest mniejsza, dlatego poprawną nazwą aminy będzie 3-chlorofenyloamina (3-chloroanilina).

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

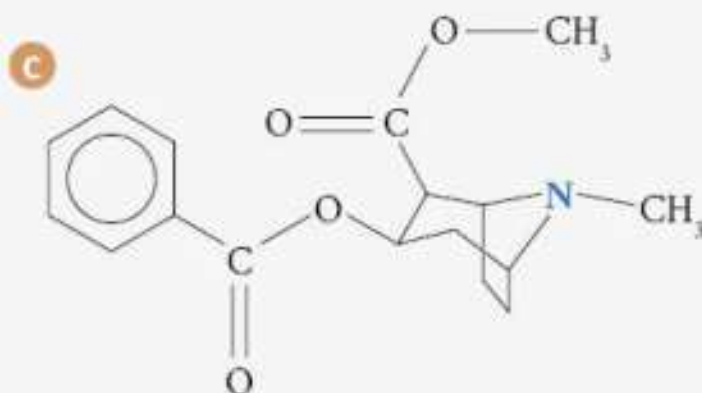
1. Przedstaw budowę cząsteczek amoniaku i etyloaminy, wykorzystując pojęcie hybrydyzacji orbitali atomowych.
2. Określ rzędowość amin (grup aminowych) w cząsteczkach następujących amin o działaniu biologicznym:



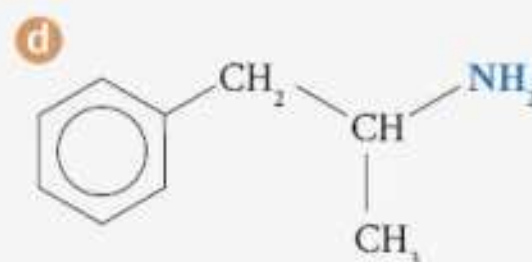
spermidyna – jeden ze związków regulujących proces laktacji u ssaków



coniina – toksyna zawarta w liściach szczwolu płamistego

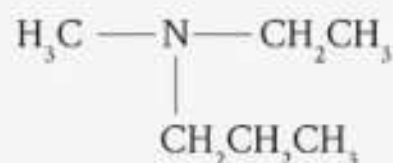
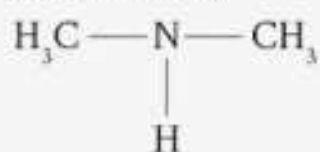


kokaina – narkotyk zawarty w liściach krzewu koka

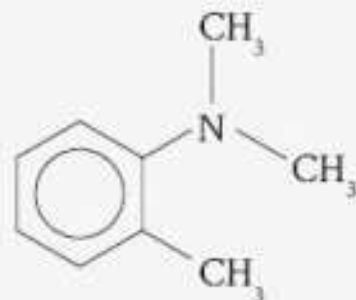
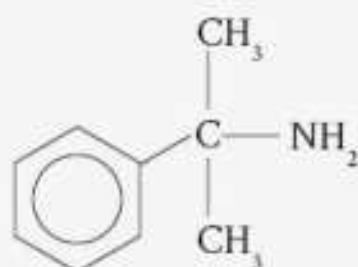
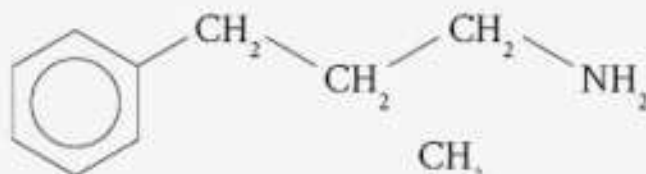
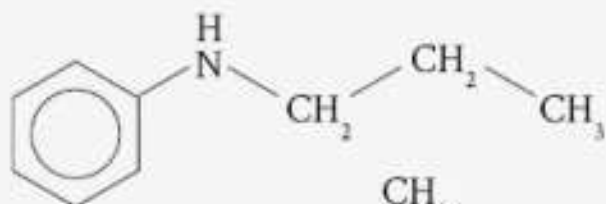


amfetamina – substancja o silnym działaniu psychoaktywnym

3. Podaj nazwy amin alifatycznych.



4. Przedstawione poniżej aminy mają taki sam wzór sumaryczny i zawierają pierścień benzenowy w cząsteczce. Ustal, czy wszystkie są aminami aromatycznymi. Określ rzędowość poszczególnych amin i zaproponuj ich nazwy.



5. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne trimetyloaminy, *N*-metyloetyloaminy i propyloaminy.
6. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne: *N*-metylofenyloaminy, 2,4-dibromofenyloaminy i *N*-etylo-4-nitrofenyloaminy.
7. Napisz w zeszycie wzory półstrukturalne i sumaryczne pierwszych czterech amin w szeregu homologicznym pierwszorzędowych amin alifatycznych. Zaproponuj wzór ogólny dla tej grupy związków.

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Aminy są organicznymi pochodnymi amoniaku, w których jeden, dwa lub trzy atomy wodoru zostały zastąpione grupami węglowodorowymi. W aminach pierwszorzędowych atom azotu jest związany z jednym atomem węgla, w aminach drugorzędowych – z dwoma atomami węgla, a w aminach trzeciorzędowych – z trzema atomami węgla.
- Budowa cząsteczki aminy przypomina budowę cząsteczki amoniaku. Podobnie jak amoniak aminy zawierają wolną parę elektronową w cząsteczce. W zależności od rodzaju grup związanych z atomem azotu aminy dzielimy na alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne, heterocykliczne i heteroaromatyczne.
- Aby utworzyć nazwę aminy, podaje się nazwy grup związanych z atomem azotu i dodaje na końcu cząstkę -oamina. W nazewnictwie amin aromatycznych oprócz nazwy *fenyloamina* możemy używać nazwy zwyczajowej *anilina*.

2. Właściwości amin

NA TEJ LEKCJI:

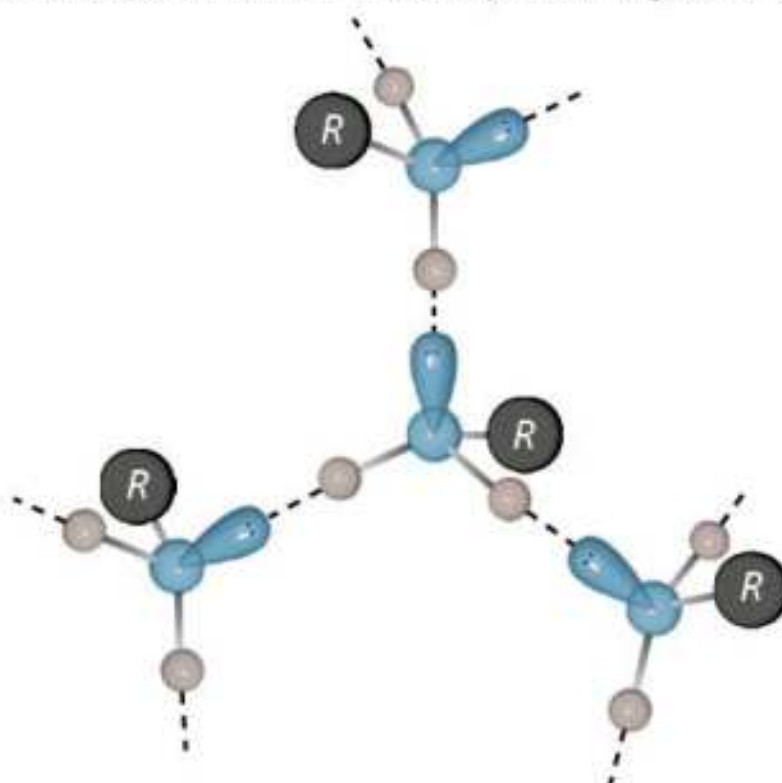
- zapoznasz się z właściwościami fizycznymi amin;
- dowiesz się, dlaczego aminy zachowują się jak słabe zasady;
- odkryjesz, jakie produkty powstają w wyniku reakcji amin z kwasami;
- porównasz właściwości zasadowe amin alifatycznych i aromatycznych;
- dowiesz się, w jaki sposób obecność grupy aminowej wpływa na reaktywność pierścienia benzenowego w reakcjach bromowania i nitrowania.

Właściwości amin wynikają przede wszystkim z obecności wolnej pary elektronowej zlokalizowanej na atomie azotu.

2.1. Właściwości fizyczne amin

właściwości
fizyczne amin

W temperaturze pokojowej aminy są na ogół cieczami. Wszystkie charakteryzują się nieprzyjemnym, intensywnym zapachem. Zapach amin o niskiej masie cząsteczkowej przypomina zapach amoniaku. Aminy mają wyższe temperatury wrzenia niż węglowodory o zbliżonej masie cząsteczkowej (np. etyloamina C_2H_7N $M_{cz} = 45$, $T_w = 17^\circ C$, propan C_3H_8 $M_{cz} = 44$, $T_w = -45^\circ C$), gdyż są zdolne do wytwarzania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (rys. 2.1.). Wiązania te powstają wskutek elektrostatycznego przyciągania między dodatnim ładunkiem zlokalizowanym na atomie wodoru spolaryzowanego wiązania N–H a ujemnie naładowaną wolną parą elektronową atomu azotu innej cząsteczki aminy. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe są też odpowiedzialne za dobrą rozpuszczalność w wodzie amin o niewielkiej masie cząsteczkowej.



Rys. 2.1. Wiązania wodorowe powstające między cząsteczkami amin pierwszorzędowych. Każda cząsteczka może utworzyć trzy wiązania wodorowe.

2.2. Aminy i amoniak jako zasady Brønsteda

Doświadczenie 1.

Badanie właściwości amoniaku i trietyloaminy

Odczynniki:

stężony roztwór wodny amoniaku NH_3 , trietyloamina $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$, rozcieńczony kwas solny HCl o stężeniu ok. 1 mol/dm^3 , roztwór fenoloftaleiny, uniwersalne papierki wskaźnikowe.

Sprzęt laboratoryjny:

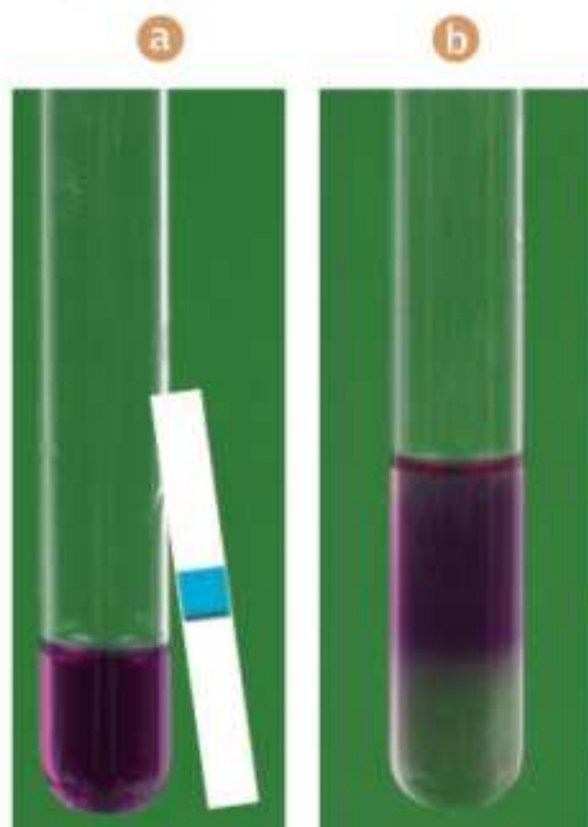
probówki, pipety Pasteura

Opis:

W dwóch probówkach umieść ok. 2 cm^3 wody. Następnie za pomocą pipety Pasteura dodaj do pierwszej probówki kilka kropli stężonego roztworu amoniaku, a do drugiej – kilka kropli trietyloaminy. Zbadaj odczyn powstałych roztworów za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego. Dodaj kilka kropli fenoloftaleiny, po czym po kropli dodawaj rozcieńczonego kwasu solnego, aż malinowa barwa zniknie.

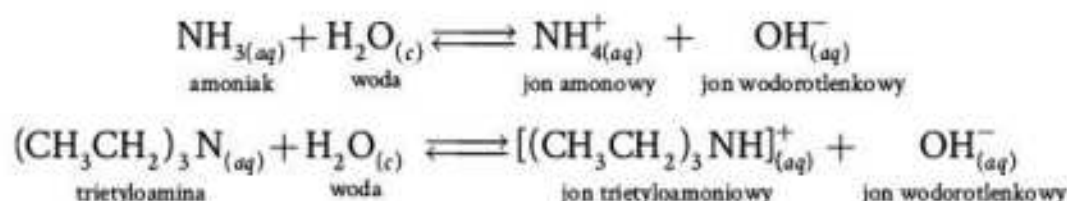
Wynik doświadczenia 1. (rys. 2.2.) wskazuje, że wodne roztwory amoniaku i trietyloaminy mają odczyn zasadowy. Świadczy o tym niebieskie zabarwienie uniwersalnego papierka wskaźnikowego oraz malinowe zabarwienie fenoloftaleiny. To ostatnie znika wskutek reakcji z kwasem solnym. Zatem amoniak i trietyloamina zachowują się jak typowe zasady, które reagują z kwasami w reakcji zobojętnienia.

właściwości
chemiczne amin

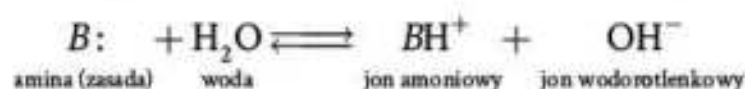


Rys. 2.2. Badanie właściwości amoniaku i trietyloaminy: a) roztwory w wodzie barwią uniwersalny papierek wskaźnikowy na niebiesko i fenoloftaleinę na malinowo, b) dodanie kwasów do roztworów amin powoduje znikanie malinowej barwy fenoloftaleiny.

Odczyn zasadowy roztworów amoniaku, trietyloaminy i innych amin jest spowodowany reakcją z wodą, w wyniku której powstają kationy amonowe (z amoniaku) i amoniowe (z amin) oraz jony wodorotlenkowe, na przykład:



W reakcji tej amoniak i aminy wykorzystują wolną parę elektronową znajdującą się na atomie azotu do przyłączenia jonu wodorowego H^+ . Zatem, według teorii kwasów i zasad Brønsteda–Lowry’ego, są zasadami – akceptorami jonu H^+ (protonu), a równanie reakcji z wodą jest równaniem dysocjacji zasady.

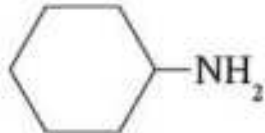
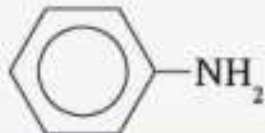


Reakcja amin z wodą ma charakter równowagowy: po zmieszaniu reagentów ustala się stan równowagi, w którym znajdują się zarówno substraty (amina i woda), jak i produkty reakcji (kationy amoniowe i aniony wodorotlenkowe). Aminy dysocjują tylko w niewielkim stopniu, są więc słabymi zasadami. Zdolność do dysocjacji (moc zasady) określa stała równowagi dysocjacji zasadowej K_b :

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

gdzie $[\text{B}]$, $[\text{BH}^+]$ i $[\text{OH}^-]$ oznaczają równowagowe stężenia molowe odpowiednio: aminy (zasady), jonów amoniowych oraz jonów wodorotlenkowych. Przykładowe stałe K_b dla amoniaku i niektórych amin przedstawiono w tabeli 2.1.

Tab. 2.1. Stałe dysocjacji zasadowej K_b amoniaku i wybranych amin

Nazwa	Wzór chemiczny	Stała dysocjacji zasadowej K_b
amoniak	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
etyloamina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
trietyloamina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
cykloheksyloamina		$4,6 \cdot 10^{-4}$
fenyloamina (anilina)		$4,3 \cdot 10^{-10}$

Przykład

Stałe dysocjacji zasadowej amoniaku i etyloaminy wynoszą odpowiednio $1,8 \cdot 10^{-5}$ i $6,4 \cdot 10^{-4}$ (tab. 2.1.). Która z substancji jest mocniejszą zasadą?

Rozwiązanie: Stała dysocjacji zasadowej etyloaminy ma wyższą wartość niż stała dysocjacji zasadowej amoniaku. Oznacza to, że dla etyloaminy w wyrażeniu:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

stosunek wartości licznika do mianownika jest wyższy niż dla amoniaku. Zatem w przypadku etyloaminy stężenie jonów OH^- jest wyższe w stosunku do stężenia niezdisocjowanych cząsteczek niż w przypadku amoniaku. Etyloamina jest mocniejszą zasadą niż amoniak.

Doświadczenie 2.

Badanie właściwości chemicznych trietyloaminy, cd.

Odczynniki: stężony kwas solny HCl (36%), trietyloamina $(CH_3CH_2)_3N$

Sprzęt laboratoryjny: parownicza porcelanowa, bagietka szklana

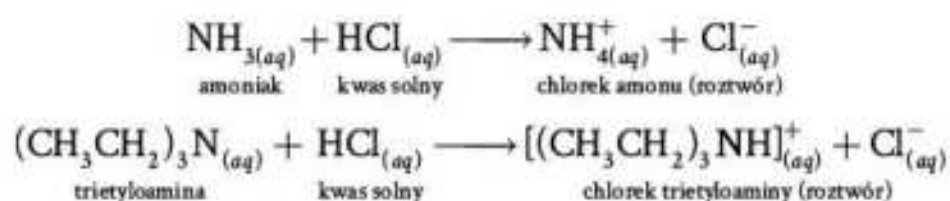
Opis:

Wlej do parowniczkę kilka cm^3 stężonego kwasu solnego. Zanurz koniec czystej i suchej bagietki szklanej w trietyloaminie i umieść go nad powierzchnią kwasu.

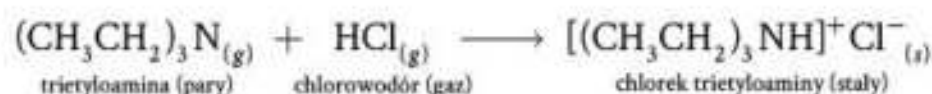


Rys. 2.3. Wokół zwilżonego w trietyloaminie końca bagietki powstają białe dymy.

Aminy, podobnie jak amoniak i inne zasady, reagują z wodnymi roztworami kwasów w reakcji zobojętnienia (neutralizacji). Produktem reakcji jest roztwór odpowiedniej soli amoniowej, na przykład:



Trietyloamina, podobnie jak amoniak i inne lotne aminy, reaguje również z chłorowodorem w fazie gazowej. Świadczą o tym gęste białe dymy złożone z drobnych cząstek stałego produktu reakcji, którym jest sól – chlorek trietyloaminy.



2.3. Właściwości amin aromatycznych

Doświadczenie 3.

Badanie właściwości chemicznych fenyloaminy (aniliny)

Odczynniki: fenyloamina (anilina) $C_6H_5NH_2$, rozcieńczony kwas solny HCl o stężeniu ok. 1 mol/dm^3 , roztwór fenoloftaleiny, uniwersalne papierki wskaźnikowe

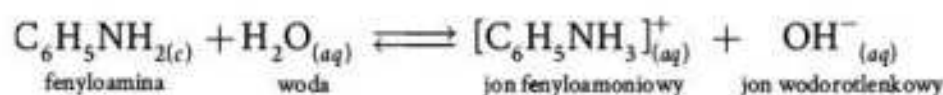
Sprzęt laboratoryjny: probówki, pipety Pasteura

Opis:

Wlej do probówki ok. 2 cm^3 wody. Następnie za pomocą pipety Pasteura dodaj ok. 1 cm^3 fenyloaminy. Wstrząśnij dobrze probówką. Zbadaj odczyn powstałej zawiesiny za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego. Następnie dodaj kilka kropel fenoloftaleiny. Do zawiesiny fenyloaminy w wodzie dodawaj stopniowo rozcieńczony kwas solny aż do uzyskania przezroczystego roztworu.

właściwości
fenyloaminy

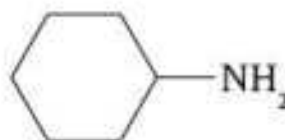
Fenyloamina (anilina) $C_6H_5NH_2$ jest cieczą o stosunkowo wysokiej temperaturze wrzenia: 184°C . Słabo rozpuszcza się w wodzie. Wodna zawiesina tego związku nie zmienia zabarwienia ani uniwersalnego papierka wskaźnikowego, ani fenoloftaleiny. Zatem fenyloamina jest znacznie słabszą zasadą niż aminy alifatyczne i alicykliczne (np. trietyloamina). Oznacza to, że tylko w bardzo niewielkim stopniu reaguje z wodą z utworzeniem jonów fenyloamoniowych $[C_6H_5NH_3]^+$ i wodorotlenkowych OH^- .



Fenyloamina i inne aminy aromatyczne chętnie reagują z mocnymi kwasami – tworzą odpowiednie sole amoniowe, łatwo rozpuszczalne w wodzie.

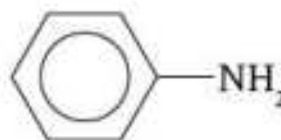


Ogólnie można przyjąć, że aminy aromatyczne są znacznie słabszymi zasadami niż aminy alifatyczne i alicykliczne. Na przykład stała dysocjacji zasadowej fenyloaminy (aniliny) jest około miliona razy mniejsza niż stała dysocjacji cykloheksyloaminy.



cykloheksyloamina

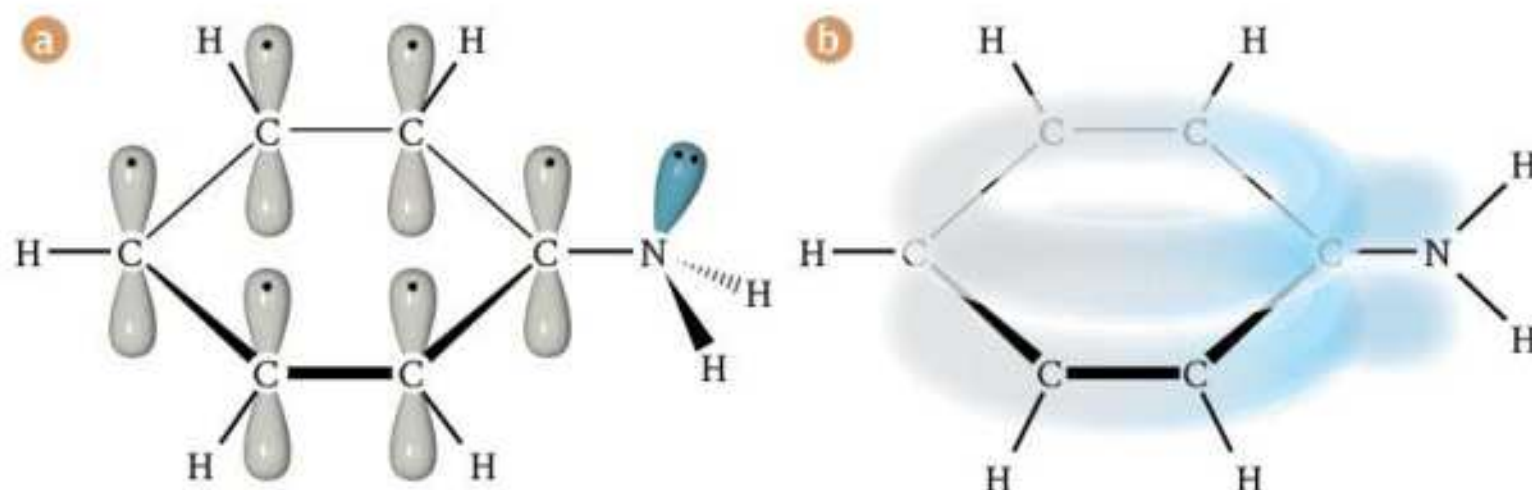
pierwszorzędowa
amina alicykliczna
 $K_b = 4,6 \cdot 10^{-4}$



fenyloamina (anilina)

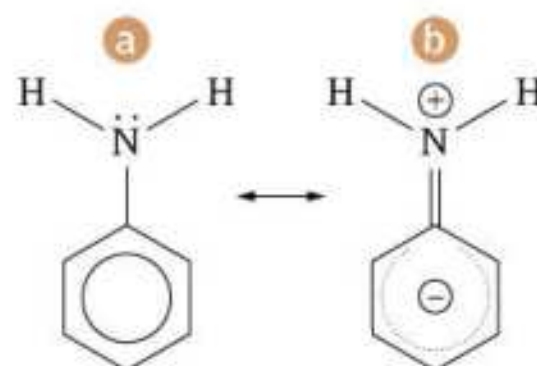
pierwszorzędowa
amina aromatyczna
 $K_b = 4,3 \cdot 10^{-10}$

W fenyloaminie i innych aminach aromatycznych atom azotu grupy aminowej o hybrydyzacji sp^3 jest bezpośrednio związany z atomem węgla o hybrydyzacji sp^2 wchodzącym w skład pierścienia aromatycznego. Orbital sp^3 atomu azotu z wolną parą elektronową znajduje się blisko orbitalu p atomu węgla i może przyjąć wobec niego orientację niemal równoległą (rys. 2.4.). W tej sytuacji wolna para elektronowa atomu azotu może wziąć udział w utworzeniu zdelokalizowanego układu elektronów π wspólnie z sześcioma elektronami na orbitalach p atomów węgla pierścienia aromatycznego. Zaangażowanie wolnej pary elektronowej w takie oddziaływanie powoduje, że atom azotu w aminach aromatycznych staje się uboższy w elektrony w porównaniu z aminami alifatycznymi i alicyklicznymi. W konsekwencji aminy aromatyczne wykazują zdecydowanie słabszą tendencję do wiązania jonów wodorowych, a tym samym są wyraźnie słabszymi zasadami niż aminy alifatyczne i alicykliczne (również niż amoniak).



Rys. 2.4. Delokalizacja wolnej pary elektronowej w cząsteczce fenyloaminy – wiązania typu σ (sigma) zostały przedstawione jako kreski. a) W wyniku hybrydyzacji sp^3 atomu azotu oraz hybrydyzacji sp^2 atomów węgla, orbital sp^3 atomu azotu, zawierający wolną parę elektronową (wyróżniony kolorem niebieskim), jest prawie równoległy do orbitali p atomów węgla (wyróżnionych kolorem szarym). b) Boczne nakładanie się orbitalu sp^3 atomu azotu z orbitalami p atomów węgla prowadzi do powstania zdelokalizowanego układu elektronów π , przedstawionego schematycznie w postaci chmur elektronowych nad i pod płaszczyzną pierścienia.

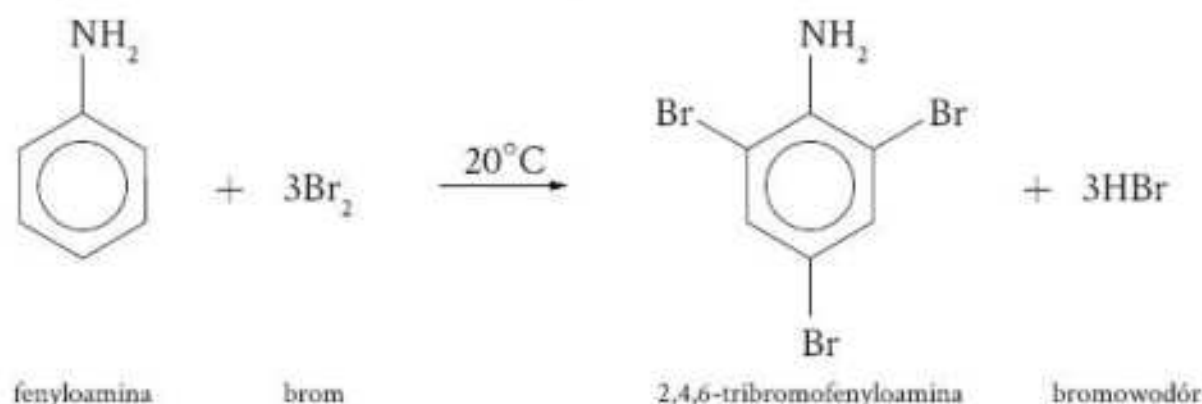
Dodatkowym skutkiem delokalizacji wolnej pary elektronowej w aminach aromatycznych jest wzmocnienie wiązania C–N, które nabiera częściowo charakteru wiązania podwójnego, oraz wzrost gęstości elektronowej w pierścieniu aromatycznym. Można to zilustrować za pomocą dwóch granicznych struktur rezonansowych (rys. 2.5.).



Rys. 2.5. Graniczne struktury rezonansowe fenyloaminy (aniliny). a) Struktura z wolną parą elektronową zlokalizowaną na atomie azotu grupy aminowej. b) Struktura, w której wolna para elektronowa została całkowicie zaangażowana w utworzenie zdelokalizowanego układu elektronów π , co spowodowało zwiększenie gęstości elektronów wewnątrz pierścienia.

W rzeczywistości cząsteczka fenyloaminy przyjmuje strukturę pośrednią między granicznymi strukturami a) i b) (co symbolizuje strzałka z dwoma grotami), w której wolna para elektronowa ulega częściowej delokalizacji w głąb pierścienia aromatycznego.

Skutkiem zwiększenia gęstości elektronów w pierścieniu benzenowym amin aromatycznych jest znaczący wzrost podatności tego pierścienia na reakcję bromowania i nitrowania. Na przykład fenyloamina reaguje z bromem już w temperaturze pokojowej z utworzeniem 2,4,6-tribromofenyloaminy (2,4,6-tribromoaniliny) – pochodnej, w której aż trzy atomy wodoru pierścienia aromatycznego zostały podstawione atomami bromu.



ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

- Wyjaśnij, jak międzycząsteczkowe wiązania wodorowe mogą wpływać na temperaturę wrzenia amin i na rozpuszczalność amin w wodzie.
- Dlaczego aminy i amoniak są zasadami?
- Napisz w zeszycie równania reakcji, które potwierdzą właściwości zasadowe etyloaminy: a) w roztworze wodnym, b) w fazie gazowej.
- Heksyloamina jest słabo rozpuszczalna w wodzie. Co się stanie, jeżeli do nieprzeźroczystej zawiesiny heksoaminy w wodzie dodamy kwasu solnego? Przemiany opisz w zeszycie oraz przedstaw za pomocą równań chemicznych.
- Narysuj w zeszycie wzory strukturalne kationów amoniowych powstałych z: a) propyloaminy, b) *N,N*-dimetyloetyloaminy, c) *N*-etylofenyloaminy.
- Stale dysocjacji dwóch zasad A i B wynoszą: $K_b(A) = 8 \cdot 10^{-4}$ i $K_b(B) = 2 \cdot 10^{-3}$. Wskaż, która z nich jest mocniejszą zasadą.
- Odpowiedz, dlaczego aminy aromatyczne są znacznie słabszymi zasadami niż aminy alifatyczne, alicykliczne i amoniak.
- Wyjaśnij, dlaczego w wyniku mieszania fenyloaminy z wodą powstaje nieprzeźroczysta zawiesina, a w wyniku mieszania tej samej aminy z rozcieńczonym kwasem solnym powstaje klarowny, przeźroczysty roztwór.

9. Napisz w zeszycie równanie chemiczne reakcji fenyloaminy z:

a) wodą, b) kwasem solnym, c) wodnym roztworem bromu.

Wymień zmiany w wyglądzie mieszaniny, jakie można zaobserwować w przykładzie c. Określ kolor, na jaki zmieni się uniwersalny papierek wskaźnikowy zwilżony tą mieszaniną. Wyjaśnij, dlaczego zaszła taka zmiana.

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Aminy są cieczami o nieprzyjemnym zapachu. Charakteryzują się wyższymi temperaturami wrzenia niż węglowodory o podobnej masie cząsteczkowej ze względu na zdolność do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.
- Dzięki obecności wolnej pary elektronowej zlokalizowanej na atomie azotu cząsteczki amoniaku i amin są zdolne do wiązania jonów wodorowych (protonów) H^+ . Amoniak i aminy są zasadami Brønsteda, reagują z wodą z utworzeniem jonów wodorotlenkowych OH^- oraz ulegają reakcji zobojętnienia.
- Aminy są słabymi zasadami. Zasadowość amin aromatycznych jest znacznie niższa niż zasadowość amin alifatycznych.
- Przyczyną niższej zasadowości amin aromatycznych jest delokalizacja wolnej pary elektronowej do pierścienia aromatycznego. Innym skutkiem delokalizacji elektronów jest wzrost reaktywności pierścienia aromatycznego w reakcji nitrowania i bromowania.

3. Otrzymywanie amin. Amidy

NA TEJ LEKCJI:

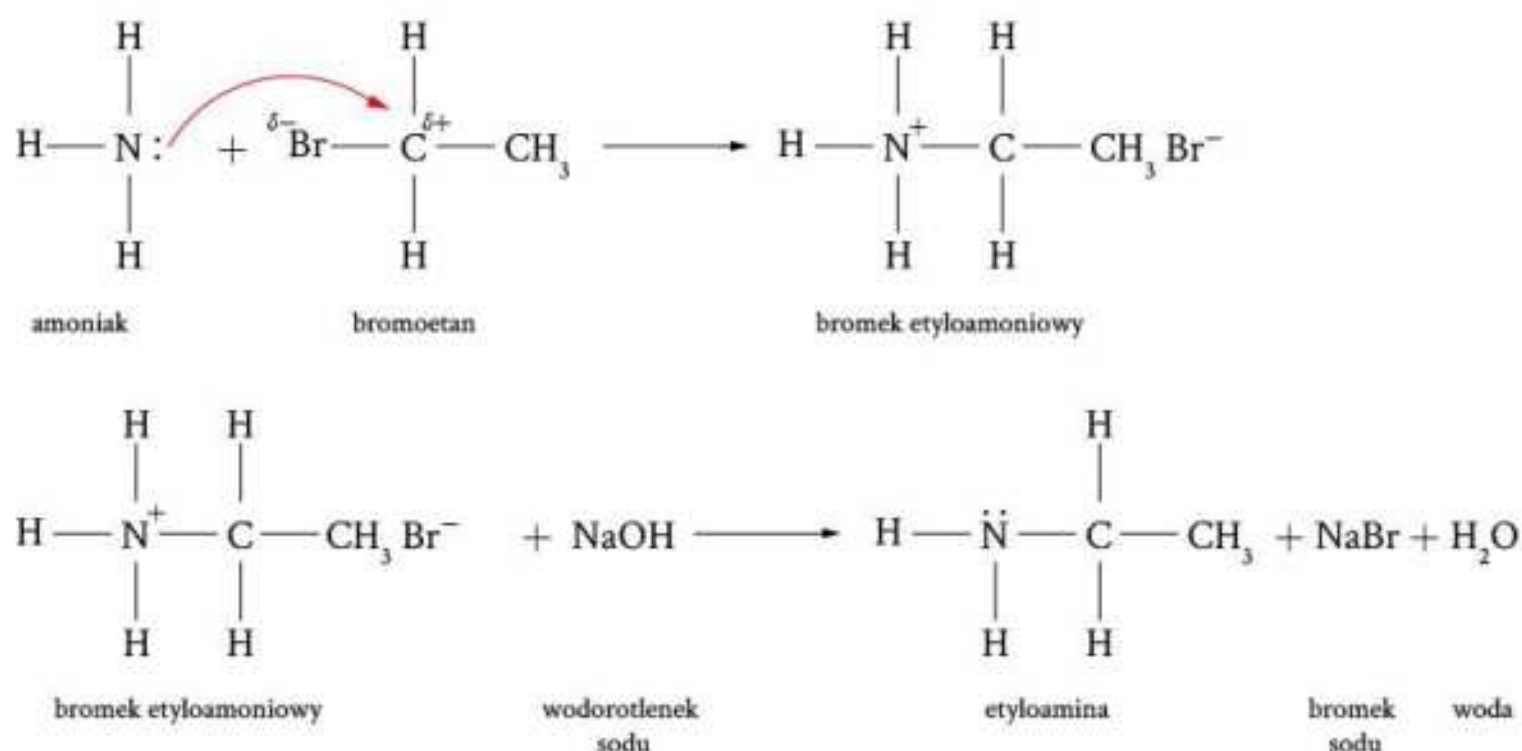
- dowiesz się, w jaki sposób otrzymuje się aminy w wyniku syntezy chemicznej;
- zapoznasz się z wieloetapową reakcją alkiłowania amoniaku;
- odkryjesz sposoby otrzymywania pochodnych kwasów karboksylowych zwanych amidami oraz zapoznasz się z właściwościami tych związków;
- poznasz strukturę i właściwości mocznika, diamidu kwasu węglowego;
- dowiesz się, co to jest reakcja biuretowa.

Aminy stanowią ważną grupę związków organicznych mających różnorodne zastosowania. Istnieje wiele metod otrzymywania tych związków na drodze syntezy chemicznej, stosowanych zarówno w laboratorium, jak i w przemyśle. Do najważniejszych należą alkiłowanie amoniaku (i amin) oraz redukcja różnych związków organicznych zawierających azot w cząsteczce.

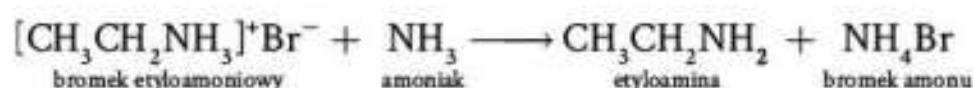
3.1. Otrzymywanie amin alifatycznych i aromatycznych

otrzymywanie
amin alifatycznych

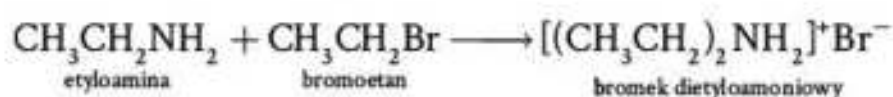
Jedną z metod otrzymywania amin alifatycznych jest alkiłowanie amoniaku. Polega ono na reakcji amoniaku z reaktywnym halogenoalkanem (najczęściej bromoalkanem lub jodoalkanem). Wolna para elektronowa amoniaku jest przyciągana do dodatnio naładowanego atomu węgla spolaryzowanego wiązania węgiel–fluorowiec. Powstaje sól amoniowa, którą można przeprowadzić w wolną aminę za pomocą mocnej zasady, na przykład wodorotlenku sodu. Przykładowo w reakcji amoniaku z bromoetanem może powstać pierwszorzędowa amina – etyloamina.



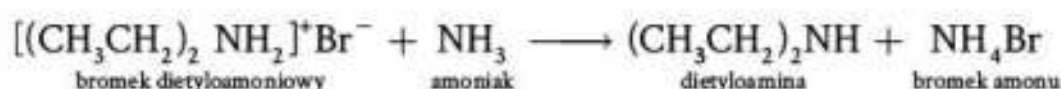
Reakcja amoniaku z bromoetanem nie zatrzymuje się jednak na tym etapie. Powstający początkowo bromek etyloamoniowy może reagować z amoniakiem z utworzeniem etyloaminy.



Podobnie jak w amoniaku, również w cząsteczce etyloaminy występuje wolna para elektronowa na atomie azotu, zatem może ona wejść w reakcję z kolejną cząsteczką bromku etylu i utworzyć bromek dietyloamoniowy.

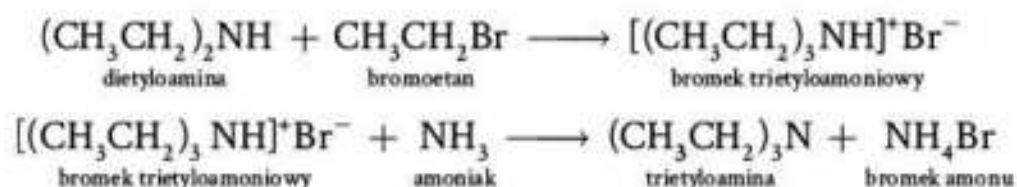


Ten z kolei może być przekształcony w dietyloaminę (aminę drugorzędową) w reakcji z następną cząsteczką amoniaku.



Dietyloamina znów ma wolną parę elektronową na atomie azotu i może reagować z kolejną cząsteczką bromoetanu. Produktem tej reakcji jest bromek tri-

etyloamoniowy, który może dalej reagować z amoniakiem z utworzeniem trietyloaminy (aminy trzeciorzędowej).

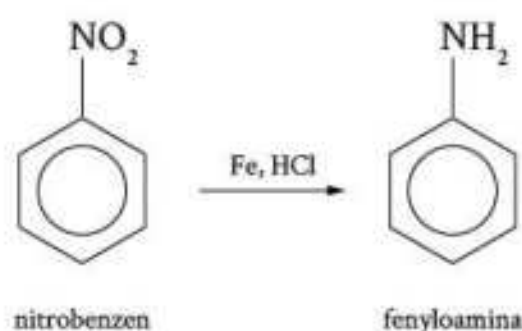


Dalsza reakcja trietyloaminy z bromoetanem może prowadzić nawet do powstania czwartorzędowej soli amoniowej – bromku tetraetyloamoniowego.



W rezultacie alkiłowanie amoniaku prowadzi do powstania złożonej mieszaniny produktów: aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowej oraz czwartorzędowej soli amoniowej. Z tego względu tę metodę rzadko wykorzystuje się do otrzymywania amin, chyba że przez nadmiar jednego z reagentów można zapewnić przebieg reakcji w kierunku pożądanego produktu. Stosowanie dużego nadmiaru amoniaku sprzyja powstawaniu amin pierwszorzędowych, podczas gdy nadmiar halogenoalkanu faworyzuje powstawanie amin trzeciorzędowych i czwartorzędowych soli amoniowych. Inne metody prowadzące do otrzymywania amin polegają na redukcji grup funkcyjnych zawierających azot, na przykład grupy amidowej $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_1\text{R}_2$ ($\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}$ lub grupa węglowodorowa), grupy nitrylowej $-\text{C}\equiv\text{N}$ lub grupy nitrowej $-\text{NO}_2$. Redukcja związków nitrowych jest stosowana powszechnie do otrzymywania amin aromatycznych. Na przykład fenyloaminę można otrzymać z nitrobenzenu za pomocą różnych środków redukcyjnych: metalicznego żelaza lub cynku w środowisku kwasu solnego, wodoru w obecności katalizatora niklowego czy też chlorku cyny(II).

otrzymywanie
amin aromatycznych

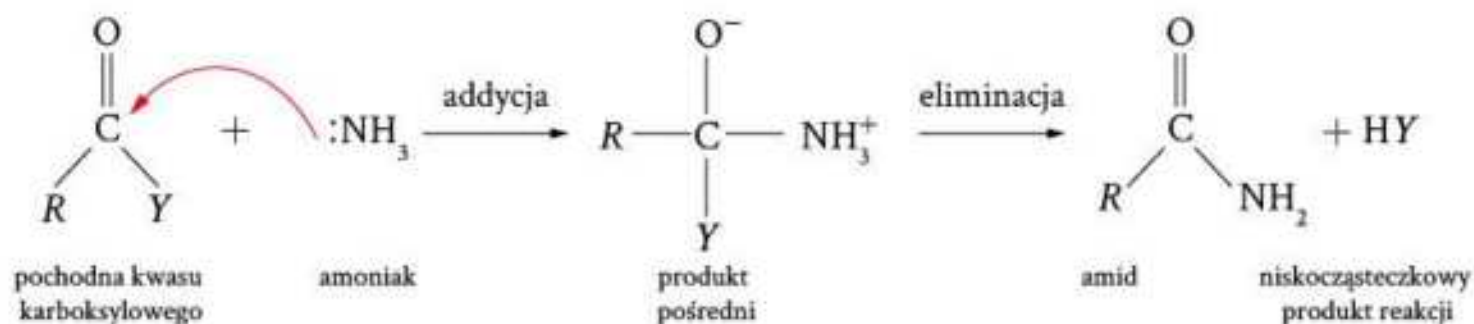


3.2. Amidy

Amidy są pochodnymi kwasów karboksylowych, w których grupa hydroksylowa OH związana z karbonylowym atomem węgla została zastąpiona grupą NH_2 , NHR_1 lub NR_1R_2 . Amidy powstają w wyniku reakcji amin lub amoniaku z reaktywnymi pochodnymi kwasów karboksylowych. W reakcji tej wolna para elektronowa znajdująca się na atomie azotu jest przyciągana do karbonylowego atomu węgla o ładunku dodatnim.

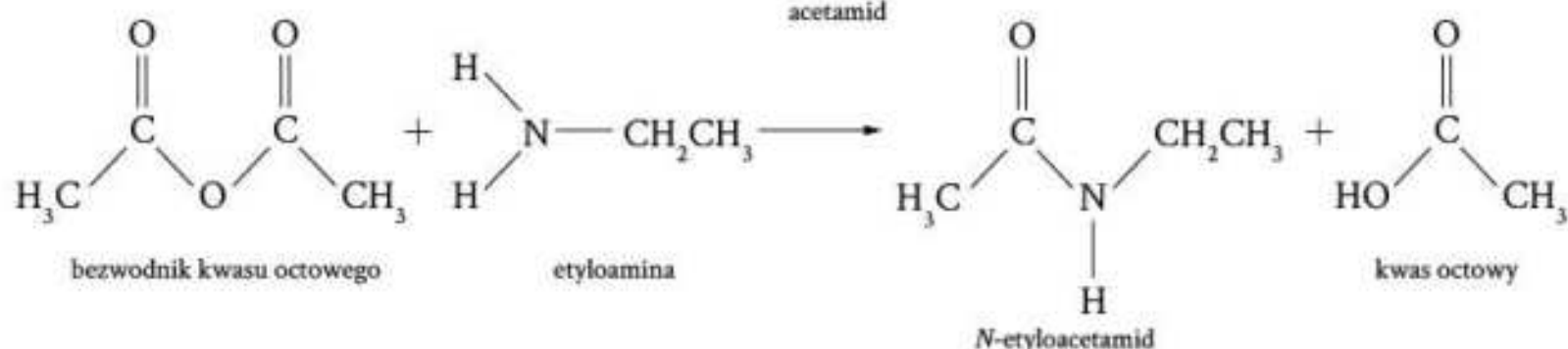
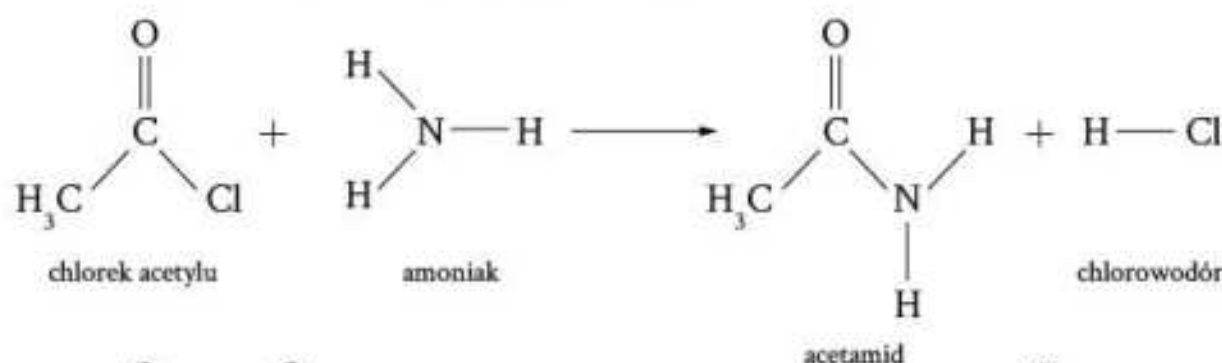
amidy

Cząsteczka aminy lub amoniaku najpierw przylacza się z utworzeniem produktu pośredniego, a ten z kolei przekształca się w amid przez odszczepienie cząsteczki o niewielkiej masie cząsteczkowej. Reakcje tego typu noszą nazwę nukleofilowej addycji/ eliminacji.



otrzymywanie amidów

➤ Kwasy karboksylowe ($\text{Y} = \text{OH}$) są zbyt mało reaktywne, dlatego do otrzymywania amidów stosuje się przede wszystkim chlorki kwasowe ($\text{Y} = \text{Cl}$) i bezwodniki kwasowe ($\text{Y} = \text{OCOR}$).



Doświadczenie 1.

Otrzymywanie i właściwości N-feniloacetamidu

Odczynniki: feniloamina (anilina) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, bezwodnik octowy $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

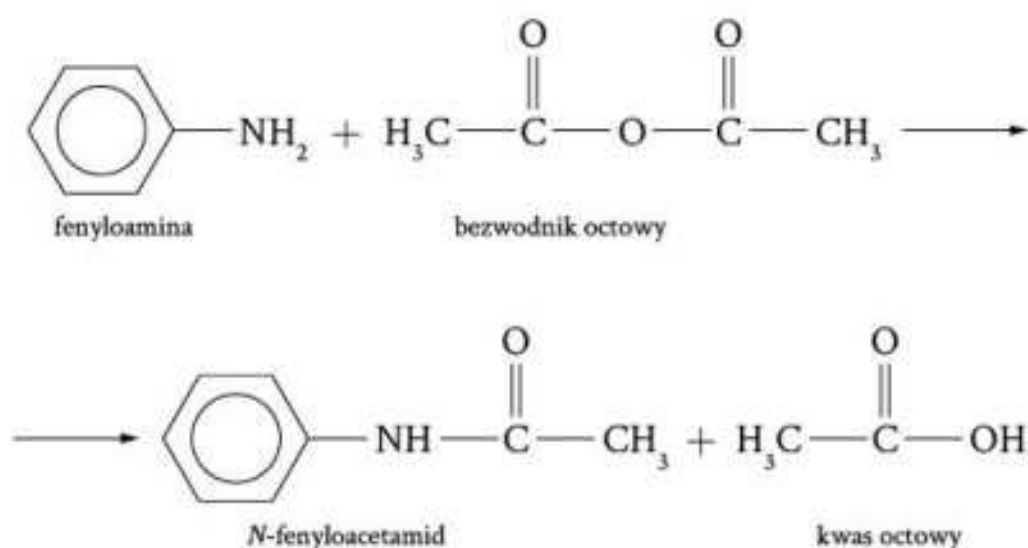
Sprzęt laboratoryjny: probówki, termometr, bagietka, lejek, sączeek z bibuły, uniwersalny papierek wskaźnikowy

Opis:

Do probówki wprowadź 1 cm^3 feniloaminy (aniliny) o temperaturze pokojowej. Zmierz temperaturę zawartości probówki termometrem laboratoryjnym. Następnie dodaj 1 cm^3 bezwodnika octowego i zamieszaj zawartość probówki końcówką termometru. Jednocześnie obserwuj wzrost temperatury mieszaniny. Zanotuj najwyższą temperaturę wskazywaną przez termometr. Usuń termometr i pozwól zawartości probówki ostygnąć (możesz to przy-

spieszyć, umieszczając probówkę w strumieniu zimnej wody). Do zestalonej zawartości dodaj 5 cm³ wody, bagietką szklaną rozkrusz masę i wymieszaj ją starannie z wodą. Odsącz powstały osad za pomocą lejka i sączka z bibuły. Przemyj osad kilkoma porcjami 3 cm³ wody i na koniec 3 cm³ 50-procentowej mieszaniny etanolu z wodą. Przenieś nieco uzyskanego kremowo-białego produktu do czystej probówki, dodaj 1 cm³ wody i wytrząśnij. Zbadaj odczyn powstałej mieszaniny za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

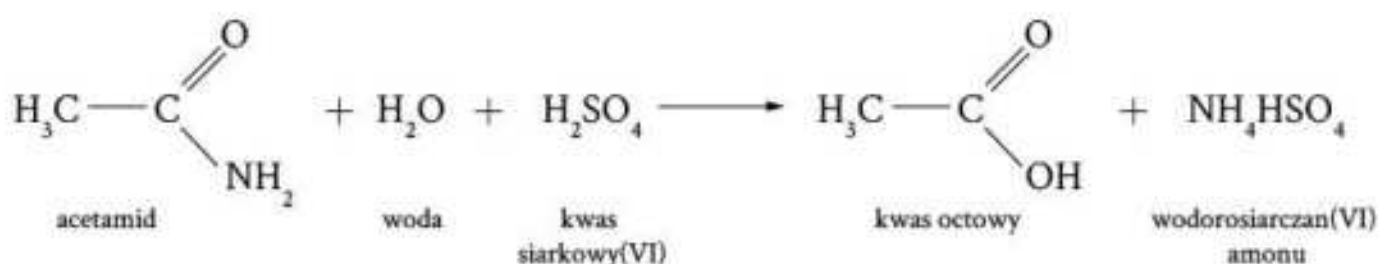
Fenyloamina energicznie reaguje z bezwodnikiem octowym z utworzeniem *N*-fenyloacetamidu. Reakcja jest silnie egzotermiczna, o czym świadczy wzrost temperatury. W podwyższonej temperaturze mieszanina produktów reakcji jest ciekle, a ostudzenie probówki powoduje wydzielenie zestalonego *N*-fenyloacetamidu. Przemywanie produktu wodą i 50-procentowym etanolem pozwala usunąć kwas octowy (produkt reakcji) oraz resztki nieprzereagowanych substratów (fenyloamina i bezwodnik octowy). *N*-fenyloacetamid słabo rozpuszcza się w wodzie. Odczyn wodnej zawiesiny tego związku jest obojętny, co wskazuje, że *N*-fenyloacetamid nie ma wyraźnego charakteru ani kwasowego, ani zasadowego.



W odróżnieniu od amin amidy nie wykazują właściwości zasadowych, mimo że mają wolną parę elektronową zlokalizowaną na atomie azotu. W amidach ta para elektronów jest silnie przyciągana przez grupę karbonylową związaną z atomem azotu, przez co wykazuje ona znacznie słabszą tendencję do wiązania jonów wodorowych H⁺.

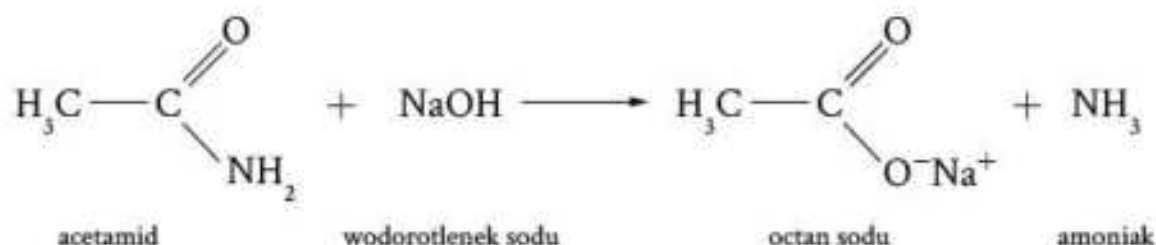
Amidy jako pochodne kwasów karboksylowych ulegają hydrolizie w środowisku kwasowym (np. pod wpływem kwasu siarkowego(VI)):

hydroliza amidów
w środowisku
kwasowym



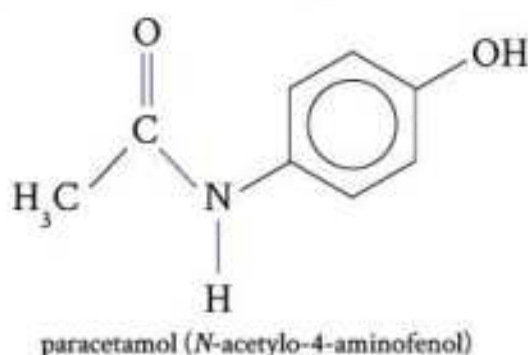
hydroliza amidów
w środowisku
zasadowym

oraz zasadowym (pod wpływem mocnych zasad, np. wodorotlenku sodu):



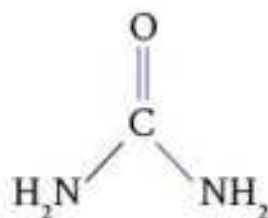
Produktami hydrolizy kwasowej amidów są kwas karboksylowy i sól amonu lub amoniowa, a produkty hydrolizy zasadowej to sól kwasu karboksylowego i amoniak lub amina.

Niektóre amidy wykazują silne działanie biologiczne na organizm człowieka i są wykorzystywane jako leki we współczesnej medycynie. Jednym z nich jest paracetamol – popularny lek o działaniu przeciwgorączkowym. Wchodzi w skład takich leków, jak Coldrex, APAP itp.



3.3. Mocznik

mocznik ► Mocznik jest szczególnym rodzajem amidu, w którym dwie grupy aminowe NH_2 są związane z atomem węgla grupy karbonylowej $\text{C}=\text{O}$:



Chociaż w cząsteczce brakuje fragmentu węglowodorowego, mocznik jest zaliczany do grupy związków organicznych, gdyż przez długi czas uważano, że może być wytworzony tylko przez organizmy żywe.

Doświadczenie 2.

Badanie właściwości mocznika

Odczynniki: mocznik $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, kwas solny HCl o stężeniu 1 mol/dm^3 , roztwór wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 , woda wapienna (nasycony wodny roztwór wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Sprzęt laboratoryjny: probówki, korek, rurka szklana, wąż elastyczny, zlewka, uniwersalne papierki wskaźnikowe



Opis:

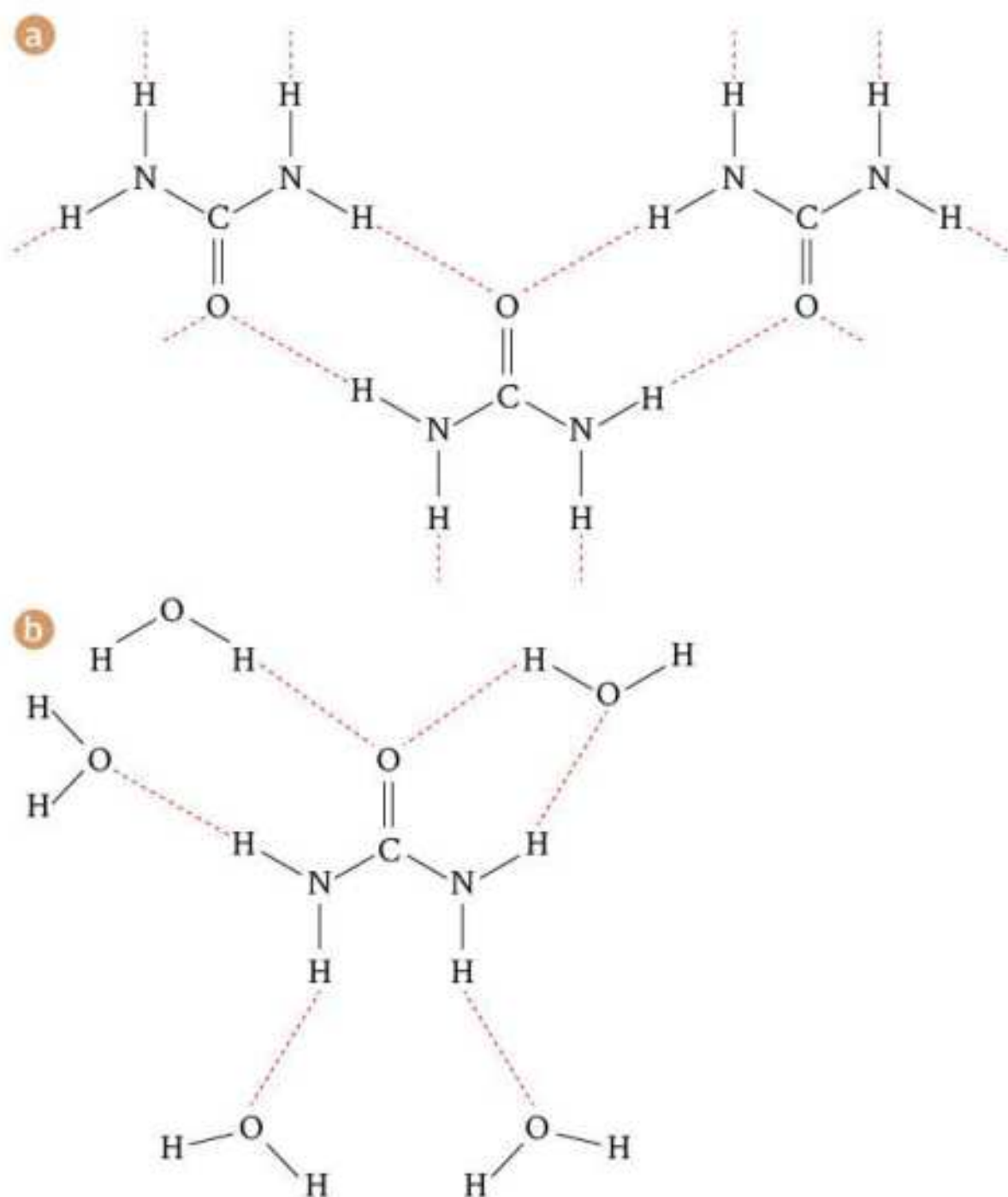
Do probówki wlej ok. 4 cm^3 wody, a następnie dodaj ok. 1 g stałego mocznika i wstrząśnij probówką. Zbadaj odczyn uzyskanego roztworu papierkiem wskaźnikowym. Część uzyskanego roztworu przelej do drugiej probówki. Do pierwszej probówki dodaj 2 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm^3 oraz zamknij wylot korkiem, przez który została przeciągnięta rurka szklana. Na zewnętrzny koniec rurki załóż wąż gumowy lub ze sztucznego tworzywa. Koniec węża zanurz w zlewce z wodą wapienną. Ostrożnie ogrzewaj zawartość probówki w płomieniu palnika, tak aby przez wodę wapienną przepływał równomierny strumień pęcherzyków gazu. Do drugiej probówki z roztworem mocznika dodaj 2 cm^3 wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/dm^3 . Ogrzej zawartość probówki do wrzenia. Ostrożnie zbadaj zapach produktów reakcji. U wylotu probówki umieść uniwersalny papierek wskaźnikowy.



Rys. 3.1. Badanie właściwości mocznika. a) Uniwersalny papierek wskaźnikowy nie zmienia zabarwienia w roztworze mocznika. b) Ogrzewanie roztworu mocznika z dodatkiem kwasu solnego prowadzi do wydzielenia gazu, który powoduje mętnienie wody wapiennej. c) Ogrzewanie roztworu mocznika z dodatkiem wodorotlenku sodu prowadzi do wydzielenia gazu o charakterystycznym zapachu, który zmienia barwę uniwersalnego papierka wskaźnikowego na niebieską.

Mocznik jest białą, krystaliczną substancją stałą o temperaturze topnienia 133°C . Bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie (w temperaturze 20°C w 100 cm^3 wody można rozpuścić 108 g mocznika). Wodne roztwory mocznika wykazują odczyn obojętny. Brak fragmentów węglowodorowych powoduje, że cząsteczki mocznika mogą oddziaływać ze sobą za pomocą licznych wiązań wodorowych (rys. 3.2.a). Możliwość tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami wody sprawia, że mocznik jest dobrze rozpuszczalny w wodzie (rys. 3.2.b).

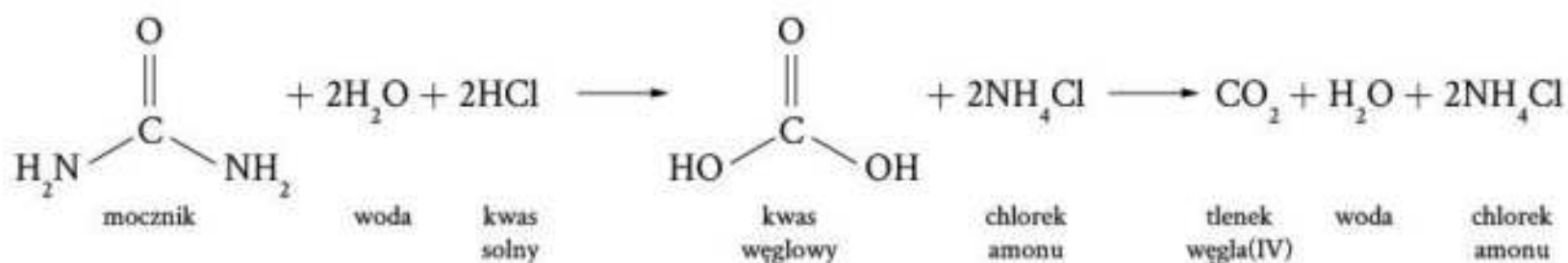
właściwości
mocznika



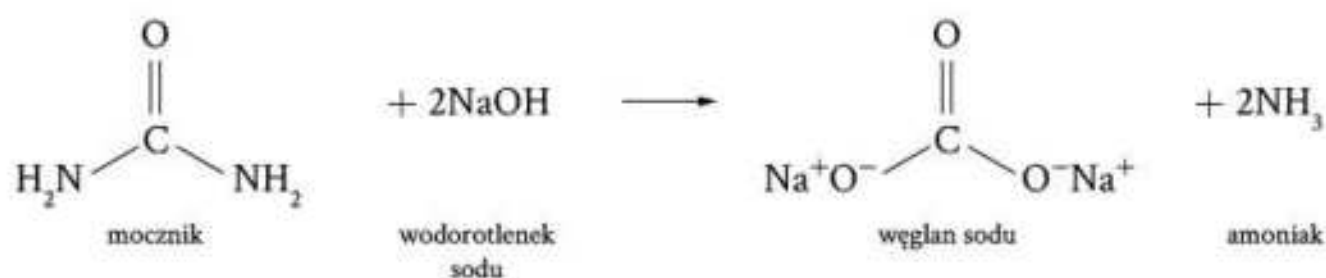
Rys. 3.2. Wiązania wodorowe (czerwona linia przerywana): a) między cząsteczkami mocznika, b) między cząsteczkami mocznika a cząsteczkami wody.

hydroliza mocznika

► Podobnie jak amidy, mocznik ulega reakcji hydrolizy zarówno w środowisku kwasowym, jak i zasadowym. Produktami hydrolizy kwasowej są sól amonowa i tlenek węgla(IV). Reakcja ta dowodzi, że mocznik jest amidem nieorganicznego kwasu węglowego. Produktem reakcji jest nietrwały kwas węglowy(IV), który natychmiast rozkłada się na wodę i tlenek węgla(IV).



Produktami hydrolizy zasadowej mocznika są węglan (sól kwasu węglowego) oraz amoniak.



Doświadczenie 3.

Reakcja biuretowa

Odczynniki: mocznik ($\text{NH}_2)_2\text{CO}$, roztwór wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 , roztwór siarczanu(VI) miedzi(II) o stężeniu 1 mol/dm^3

Sprzęt laboratoryjny: probówki, pipeta Pasteura, uniwersalne papierki wskaźnikowe

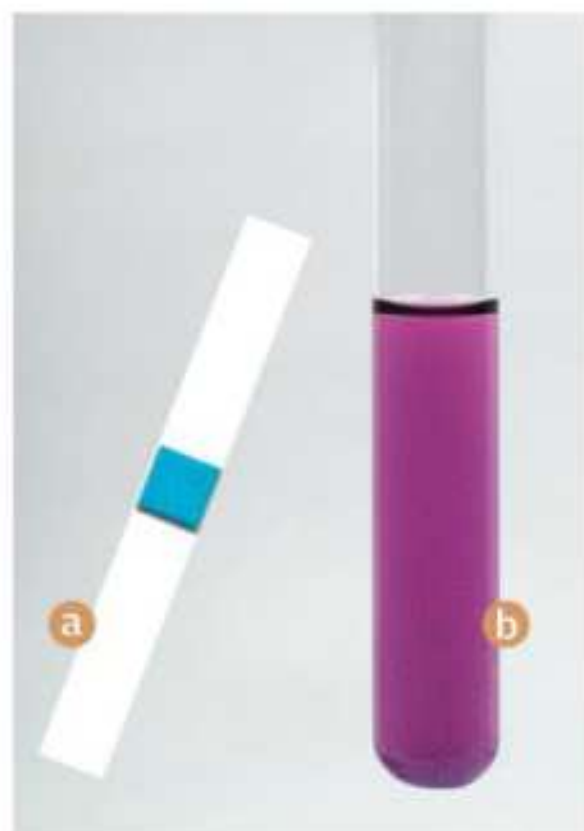
Opis:

Do probówki wsyp ok. 1 g mocznika. Zawartość probówki ogrzewaj nad płomieniem palnika, aż mocznik się stopi. Ostrożnie zbadaj zapach wydzielającego się gazu. Umieść u wylotu probówki uniwersalny papierek wskaźnikowy. Następnie ochłódź zawartość probówki i rozpuść produkt w kilku cm^3 wody. Aby przyspieszyć rozpuszczanie, możesz ogrzać mieszaninę. Do ostudzonego roztworu dodaj 1 cm^3 roztworu wodorotlenku sodu i kilka kropel roztworu siarczanu miedzi(II).

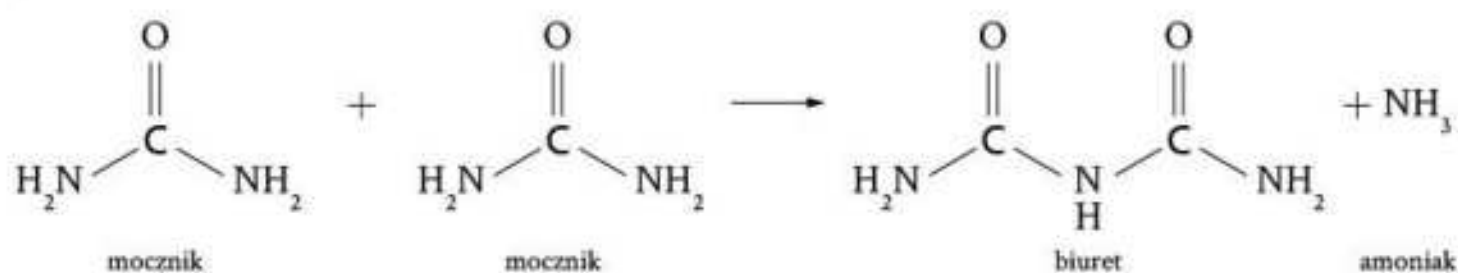
Rys. 3.5. Reakcja biuretowa.

a) Ogrzewanie mocznika prowadzi do wydzielania gazu, który barwi uniwersalny papierek wskaźnikowy na niebiesko.

b) Dodanie soli miedzi(II) do roztworu produktu reakcji prowadzi do powstania fioletowego zabarwienia roztworu.



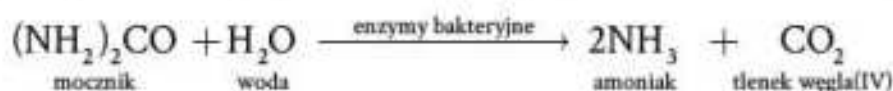
W podwyższonej temperaturze cząsteczki mocznika reagują ze sobą, tworząc produkt o nazwie *biuret*.



Reakcja ta jest przykładem kondensacji, czyli takiej reakcji, w której dwie cząsteczki substratów łączą się ze sobą z jednoczesnym wydzielaniem innej cząsteczki o niewielkiej masie cząsteczkowej. Kondensacji cząsteczek mocznika towarzyszy wydzielanie się amoniaku, który łatwo można zidentyfikować po charakterystycznym zapachu oraz zabarwieniu uniwersalnego papierka wskaźnikowego na niebiesko. W środowisku zasadowym biuret tworzy z jonami miedzi(II) fioletowy związek kompleksowy, dlatego dodanie do roztworu biuretu

najpierw roztworu wodorotlenku sodu, a następnie siarczanu(VI) miedzi(II), powoduje fioletowe zabarwienie. Jest to **reakcja biuretowa**, którą wykorzystuje się również do wykrywania obecności białek w roztworze.

Mocznik to związek o ważnym znaczeniu w fizjologii ssaków i człowieka. Jest nietoksycznym produktem metabolizmu (przemiany materii) białek, który jest usuwany z organizmu wraz z moczem. Mocznik jest produkowany przez przemysł chemiczny na wielką skalę. Na świecie wytwarza się ok. 100 mln ton mocznika rocznie, z czego blisko 90% wykorzystuje się w rolnictwie jako nawóz azotowy. W glebie pod wpływem enzymów bakterii w niej zawartych mocznik stopniowo hydrolizuje, w wyniku czego przekształca się w amoniak i tlenek węgla(IV).



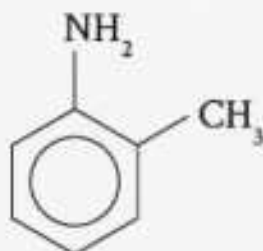
Amoniak może być dalej utleniany do azotanów(III) przez bakterie glebowe z rodzaju *Nitrosomonas* i dalej do azotanów(V) przez bakterie *Nitrobacter*.



Zarówno jony azotanowe(V) NO_3^- , jak i jony amonowe NH_4^+ powstające z amoniaku w glebie mogą być przyswajane przez rośliny, dlatego mocznik stanowi dla nich cenne źródło azotu. Mocznik ma zastosowanie również przy produkcji polimerów (żywic mocznikowo-formaldehadowych), materiałów wybuchowych (azotan(V) mocznika), leków i wielu innych.

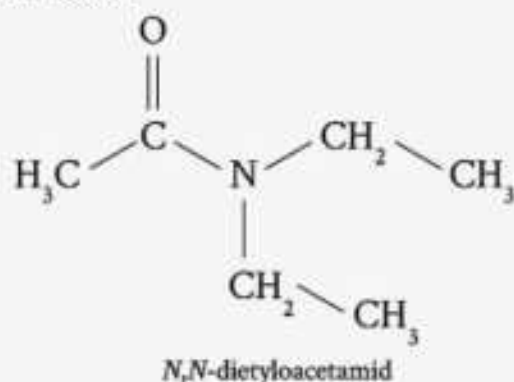
ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Przedstaw mechanizm reakcji alkilowania amoniaku. Jakie produkty mogą powstać w wyniku reakcji bromometanu z amoniakiem?
2. Podaj, jakich substratów należy użyć, aby otrzymać aminę o wzorze:



3. Zaproponuj szereg przemian, w wyniku których:
 - a) z amoniaku będzie można otrzymać butyloaminę jako jedyny produkt reakcji,
 - b) z benzenu będzie można otrzymać fenyloaminę.
4. Określ, jakie związki chemiczne zalicza się do amidów. Wyjaśnij mechanizm przebiegu nukleofilowej addycji/eliminacji na przykładzie reakcji otrzymywania amidów.
5. Bezwodnikiem octowym podziałano na dimetyloaminę. Zapisz w zeszycie równanie reakcji. Użyj wzorów półstrukturalnych.

6. Dlaczego amidy zaliczamy do pochodnych kwasów karboksylowych?
7. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne produktów reakcji *N,N*-dietyloacetamidu z wodnym roztworem:
 - a) wodorotlenku sodu NaOH,
 - b) wodnym roztworem kwasu solnego HCl.
 Podaj nazwy powstałych produktów.



8. Napisz w zeszycie równania reakcji chemicznych, które wskazują, że mocznik jest amidem kwasu węglowego.
9. Wyjaśnij przyczyny wyjątkowo dobrej rozpuszczalności mocznika w wodzie.
10. Zapisz w zeszycie równanie reakcji biuretovej. Określ jej typ.
11. Porównaj zawartość procentową azotu w moczniku $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ i w powszechnie stosowanym nawozie azotowym – azotanie(V) sodu NaNO_3 . Który z nich dostarcza więcej azotu glebie (w przeliczeniu na 1 kilogram nawozu)?

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Aminy alifatyczne można otrzymać przez alkiłowanie amoniaku. Aminy aromatyczne otrzymuje się na ogół przez redukcję odpowiednich związków nitrowych.
- Amidy są pochodnymi kwasów karboksylowych, w których grupa hydroksylowa została zastąpiona grupą aminową. Amidy powstają w wyniku reakcji amin z reaktywnymi pochodnymi kwasów karboksylowych.
- Amidy nie wykazują właściwości zasadowych, ich wodne roztwory i zawiesiny mają odczyn obojętny. Ulegają reakcji hydrolizy pod wpływem mocnych kwasów i zasad.
- Mocznik, diamid kwasu węglowego, jest bezbarwnym ciałem stałym, dobrze rozpuszczalnym w wodzie wskutek tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami wody. Wodne roztwory mocznika wykazują odczyn obojętny.
- Mocznik ulega hydrolizie kwasowej i zasadowej. Ogrzewanie go w wysokiej temperaturze prowadzi do powstania produktu kondensacji – biuretu. Mocznik jest ważnym produktem przemysłowym wykorzystywanym do otrzymywania nawozów sztucznych, tworzyw sztucznych i leków.

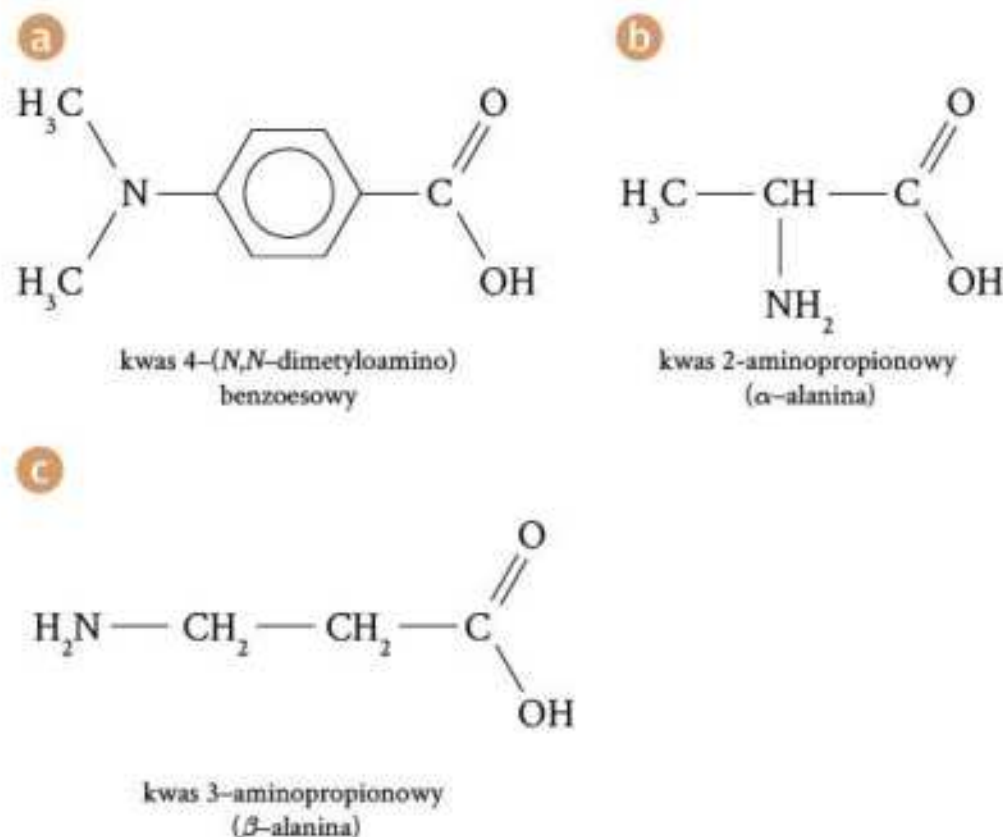
4. Aminokwasy

NA TEJ LEKCJI:

- zapoznasz się z najważniejszymi cechami budowy cząsteczek aminokwasów;
- poznasz nazwy systematyczne, zwyczajowe i skróty trójliterowe aminokwasów biogennych;
- dowiesz się, jak klasyfikujemy aminokwasy ze względu na budowę grupy bocznej;
- odkryjesz zjawisko chiralności cząsteczek aminokwasów oraz znaczenie określeń *stereoizomer*, *enancjomer* i *diastereoizomer*;
- dowiesz się, dlaczego aminokwasy biogenne (poza glicyną) są optycznie czynne;
- poznasz sposób graficznego przedstawiania enancjomerów za pomocą tzw. rzutów Fischera;
- odkryjesz, w jaki sposób obserwowane właściwości fizyczne i chemiczne aminokwasów zależą od struktury cząsteczek aminokwasów;
- poznasz strukturę jonu obojnego oraz właściwości kwasowo-zasadowe aminokwasów;
- dowiesz się, jakim innym reakcjom ulegają aminokwasy.

aminokwasy
– związki
dwufunkcyjne

Aminokwasy są związkami dwufunkcyjnymi – w jednej cząsteczce zawierają dwie grupy funkcyjne: grupę aminową oraz grupę karboksylową (rys. 4.1.).

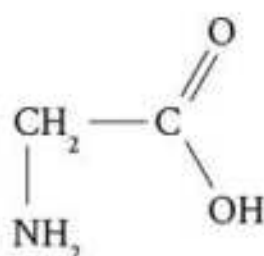


Rys. 4.1. Przykładowe struktury aminokwasów. Tylko aminokwas przedstawiony na rys. b należy do grupy aminokwasów biogennych.

Szczególne znaczenie mają aminokwasy o wzorze ogólnym $RCH(NH_2)COOH$, w których pierwszorzędowa grupa aminowa NH_2 jest związana z atomem węgla bezpośrednio sąsiadującym z grupą karboksylową. Taką strukturę mają tzw. **aminokwasy biogenne** (białkowe), kodowane przez kwasy nukleinowe i będące składnikami białek – biomolekuł o podstawowym znaczeniu dla organizmów żywych.

4.1. Struktura aminokwasów

Aminokwasem o najprostszej strukturze jest kwas aminooctowy, znany również pod nazwą zwyczajową *glicyna*.



Glicyna należy do grupy tzw. α -aminokwasów, gdyż grupa aminowa NH_2 jest związana z atomem węgla, który znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karboksylowej (grupa aminowa i karboksylowa są połączone z tym samym atomem węgla). Glicyna jest również aminokwasem biogennym. Aminokwas mający o jeden atom węgla więcej może już występować w formie dwóch izomerów strukturalnych: aminokwasu alfa (grupa aminowa znajduje się na atomie węgla bezpośrednio związanym z grupą karboksylową, rys. 4.1.b) oraz aminokwasu beta (grupa aminowa znajduje się przy atomie węgla oddzielonym od grupy karboksylowej dodatkową grupą CH_2 , rys. 4.1.c).

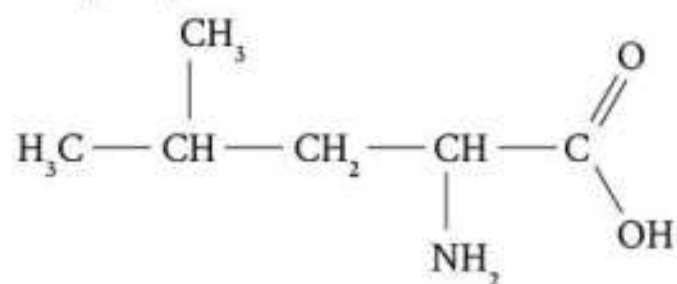
Nazwy systematyczne aminokwasów tworzy się przez uzupełnienie nazwy kwasu karboksylowego o przedrostek amino- i wskazanie położenia oraz ewentualnie sposobu podstawienia grupy aminowej.

nazwy
systematyczne
aminokwasów

W aminokwasach alifatycznych atomowi węgla grupy karboksylowej zawsze nadaje się numer 1, potem kolejno numeruje się pozostałe atomy węgla w najdłuższym łańcuchu. W aminokwasach biogennych grupa aminowa zawsze występuje przy atomie węgla oznaczonym numerem 2. Przyjęło się je określać nazwami zwyczajowymi oraz trójliterowymi skrótami (rys. 4.2.). Na przykład aminokwas o systematycznej nazwie kwas 2-amino-3-fenylopropanowy nosi nazwę zwyczajową *fenyloalanina* i określany jest skrótem Phe.

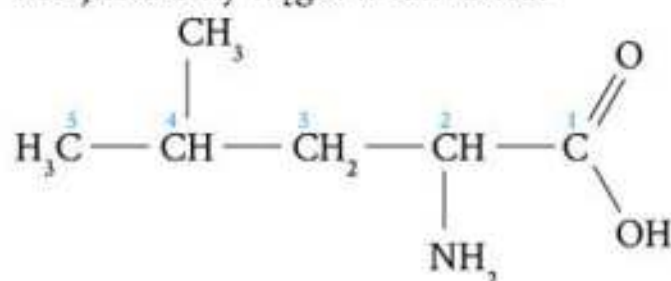
Przykład 1.

Nadaj nazwę systematyczną aminokwasowi o wzorze:



Rozwiązanie:

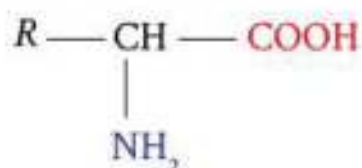
W najdłuższym łańcuchu węglowym cząsteczki aminokwasu znajduje się pięć atomów węgla. Zatem aminokwas jest pochodną kwasu pentanowego. Atomowi węgla w grupie karboksylowej nadajemy numer 1 i numerujemy kolejne atomy węgla w łańcuchu:



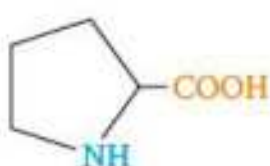
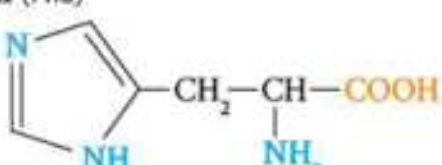
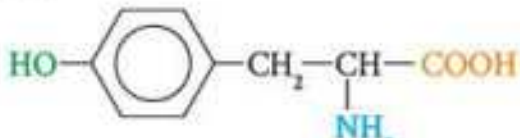
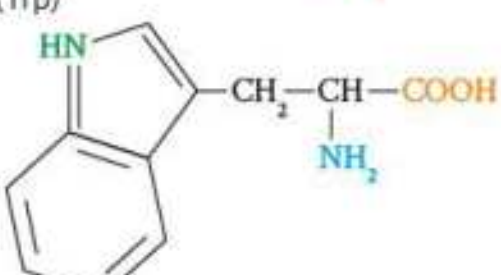
Widzimy, że przy atomie węgla numer 4 znajduje się grupa metylowa CH_3 , a przy atomie węgla numer 2 – grupa aminowa NH_2 . Zatem pełna nazwa systematyczna związku brzmi kwas 2-amino-4-metylopentanowy. Zwróć uwagę, że ten związek należy do grupy α -aminokwasów.

Jest to aminokwas biogeny o nazwie zwyczajowej leucyna.

Aminokwasy biogenne, należące bez wyjątku do grupy α -aminokwasów, mogą łączyć się ze sobą za pomocą wiązań kowalencyjnych w bardzo długie cząsteczki białek. W żywych komórkach biosynteza białek z aminokwasów zachodzi w rybosomach, zgodnie z informacją genetyczną zawartą w DNA. Mimo ogromnej liczby i różnorodności białek występujących w naturze ich cząsteczki są zbudowane z reszt zaledwie 20 różnych aminokwasów biogeny. Z wyjątkiem proliny wszystkie te aminokwasy posiadają w swojej strukturze pierwszorzędową grupę aminową. Można więc je przedstawić wzorem ogólnym:



wzór ogólny
aminokwasów

$R=H$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
glicyna (Gly)	
R : niepolarne podstawniki węglowodorowe	
alanina (Ala)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
walina (Val)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
leucyna (Leu)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
izoleucyna (Ile)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
fenyloalanina (Phe)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
prolina (Pro)	
R : podstawniki o charakterze zasadowym	
lizyna (Lys)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
arginina (Arg)	$\begin{array}{c} \text{HN} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$
histydyna (His)	
R : podstawniki o charakterze kwasowym	
kwas asparaginowy (Asp)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{HO} \end{array}$
kwas glutaminowy (Glu)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{HO} \end{array}$
R : podstawniki o charakterze polarnym	
seryna (Ser)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
treonina (Thr)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
tyrozyna (Tyr)	
cysteina (Cys)	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
metionina (Met)	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
asparagina (Asn)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$
glutamina (Gln)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$
tryptofan (Trp)	

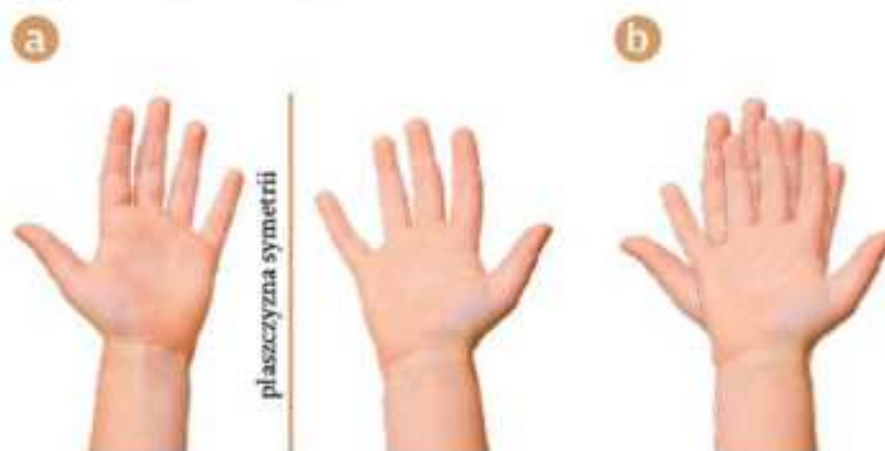
Rys. 4.2. Aminokwasy biogenne: struktura, nazwy zwyczajowe oraz ich trójliterowe skróty.

Aminokwasy biogenne dzielimy na kilka grup strukturalnych ze względu na budowę podstawnika *R*. W glicynie Gly, która jest najprostszym aminokwasem, podstawnikiem *R* jest po prostu atom wodoru. W alaninie Ala, walinie Val, leucynie Leu, izoleucynie Ile i fenyloalaninie Phe podstawnikiem jest fragment węglowodorowy o niskiej polarności. Do tej grupy aminokwasów można zaliczyć również prolinę, która wyjątkowo zawiera drugorzędową grupę aminową. W skład podstawników *R* pozostałych aminokwasów wchodzi atomy azotu, tlenu lub siarki. W kwasie asparaginowym Asp i glutaminowym Glu podstawniki *R* mają charakter wybitnie kwasowy ze względu na obecność dodatkowej grupy karboksylowej COOH. Z kolei podstawniki *R* w lizynie Lys, argininie Arg i histydynie His zawierają dodatkowe grupy aminowe, co nadaje im charakter zasadowy. Odrębną grupę stanowią aminokwasy, w których podstawniki *R* zawierają polarne lub słabo polarne grupy funkcyjne, ale nie wykazują wyraźnego charakteru kwasowego lub zasadowego. Do tej grupy należą na przykład seryna Ser z grupą hydroksylową OH, cysteina z grupą tiolową SH i glutamina z grupą amidową CONH₂.

4.2. Chiralność aminokwasów

chiralność
aminokwasów

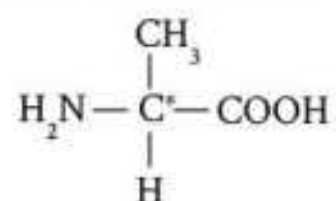
Chiralność jest szczególnym rodzajem stereoizomerii. Częsteczką jest chiralna wtedy, gdy jej lustrzane odbicie nie jest z nią identyczne, tzn. gdy cząsteczki i jej lustrzanego odbicia nie da się na siebie nałożyć. Chiralne mogą być wszystkie trójwymiarowe obiekty o niskiej symetrii. Na przykład jedna dłoń stanowi lustrzane odbicie drugiej, ale nie da się ich nałożyć na siebie tak, by w obu dłoniach skierowanych wnętrzem do góry wszystkie odpowiadające sobie palce znalazły się w tych samych miejscach (rys. 4.3.).



Rys. 4.3. Dłonie są obiektami chiralnymi. a) Lewa dłoń stanowi lustrzane odbicie prawej dłoni. Jednak nie są one identyczne. b) Jeżeli dłonie zwrócone do góry wnętrzem nałożysz na siebie, to zobaczysz, że odpowiadające sobie palce nie znajdują się w tym samym miejscu, np. kciuki znajdują się po przeciwnych stronach.

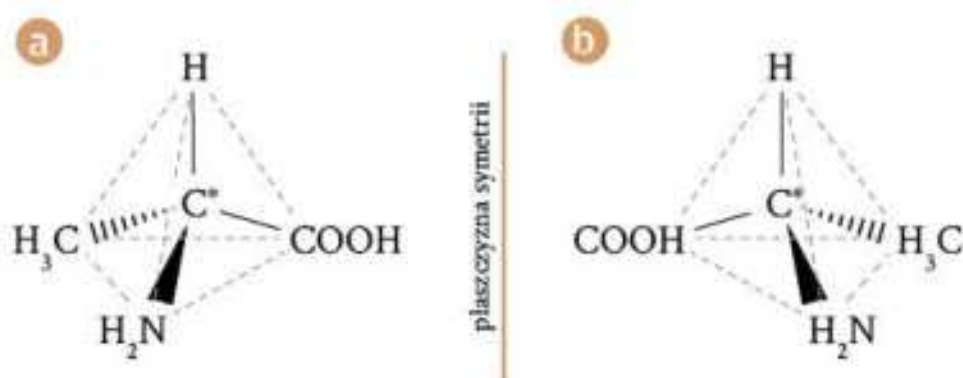
Nazwa *chiralność* pochodzi od greckiego słowa *cheir*, które oznacza właśnie rękę. Wiele innych obiektów w naszym otoczeniu ma charakter chiralny, na przykład śruby (z gwintem lewym lub prawym), drzwi (lewe, prawe).

Chiralność cząsteczek chemicznych jest związana w większości przypadków (ale nie wyłącznie!) z obecnością tzw. asymetrycznego atomu węgla. W ten sposób określa się atom węgla o hybrydyzacji sp^3 tworzący wiązania z czterema różnymi podstawnikami (atomami lub grupami atomów), jak w cząsteczce alaniny:



Wyróżniony atom węgla wiąże się z grupami karboksylową COOH, aminową NH_2 i metylową CH_3 oraz z atomem wodoru H. We wzorach cząsteczek asymetryczny atom węgla niekiedy oznacza się gwiazdką.

Wiązania tworzone przez asymetryczny atom węgla są skierowane do naroży czworościanu foremnego. Jeżeli porównuje się ze sobą przestrzenny model cząsteczki alaniny z jego lustrzanym odbiciem (rys. 4.4.), to można stwierdzić, że obie cząsteczki nie są identyczne. Nie da się obrócić lustrzanego odbicia w taki sposób, aby wszystkie odpowiadające sobie atomy nałożyły się na siebie. Zatem cząsteczka alaniny jest chiralna i może występować w postaci dwóch stereoizomerów. W przypadku, gdy stereoizomeria jest spowodowana chiralnością cząsteczki, mówimy o izomerach optycznych albo **enancjomerach**.

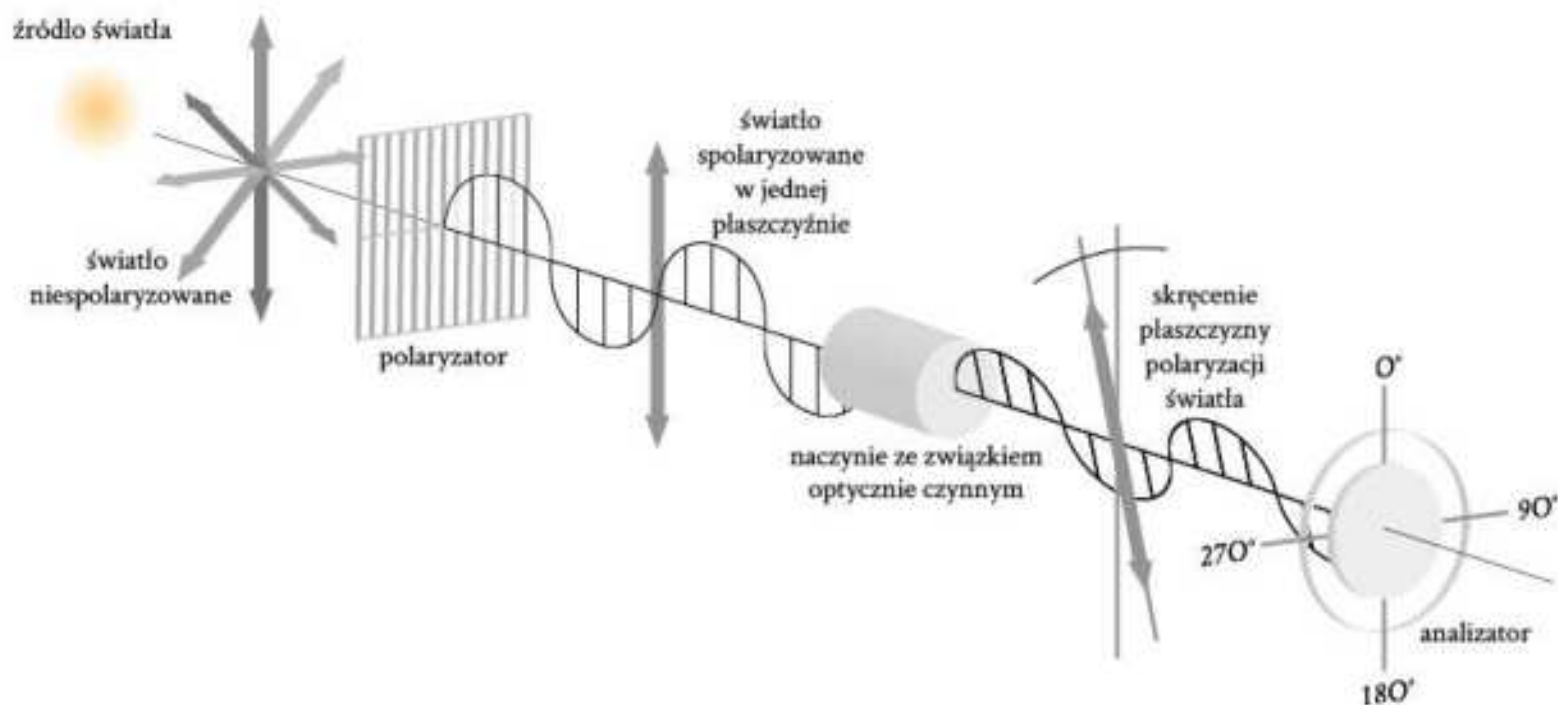


Rys. 4.4. a) Cząsteczka alaniny oraz b) jej lustrzane odbicie.

Podobna sytuacja występuje w cząsteczkach wszystkich pozostałych aminokwasów biogennych, z wyjątkiem glicyny. W każdym z nich atom węgla związany bezpośrednio z grupą karboksylową jest asymetrycznym atomem węgla. Dlatego wszystkie aminokwasy biogenne (z wyjątkiem glicyny) mogą istnieć w postaci co najmniej dwóch enancjomerów. Enancjomery mają identyczne właściwości fizyczne (np. temperaturę topnienia, rozpuszczalność w wodzie) i chemiczne (ulegają tym samym reakcjom). Różnią się jedynie tym, że skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego w przeciwnych kierunkach.

Światło jest rodzajem fali elektromagnetycznej, w której drganiom pola elektrycznego towarzyszą również drgania pola magnetycznego. W promieniu zwykłego światła drgania te odbywają się we wszystkich możliwych kierunkach prostopadłych do promienia. Natomiast w promieniu światła spolaryzowanego

drgania elektryczne zachodzą tylko w jednej płaszczyźnie. Światło spolaryzowane można uzyskać, przepuszczając promień świetlny przez tzw. polaryzator, na przykład folię ze specjalnego tworzywa polaroid. Polaryzator przepuszcza fale świetlne drgające wyłącznie w jednej wyróżnionej płaszczyźnie, wygaszając fale drgające w innych płaszczyznach. Związki chiralne, w tym również enancjomery aminokwasów, oddziałują ze światłem spolaryzowanym, skręcając płaszczyznę drgań (rys. 4.5.). Z tego względu określa się je jako związki optycznie czynne. Enancjomery będące wzajemnym lustrzanym odbiciem skręcają płaszczyznę polaryzacji o ten sam kąt, ale w przeciwnym kierunku.

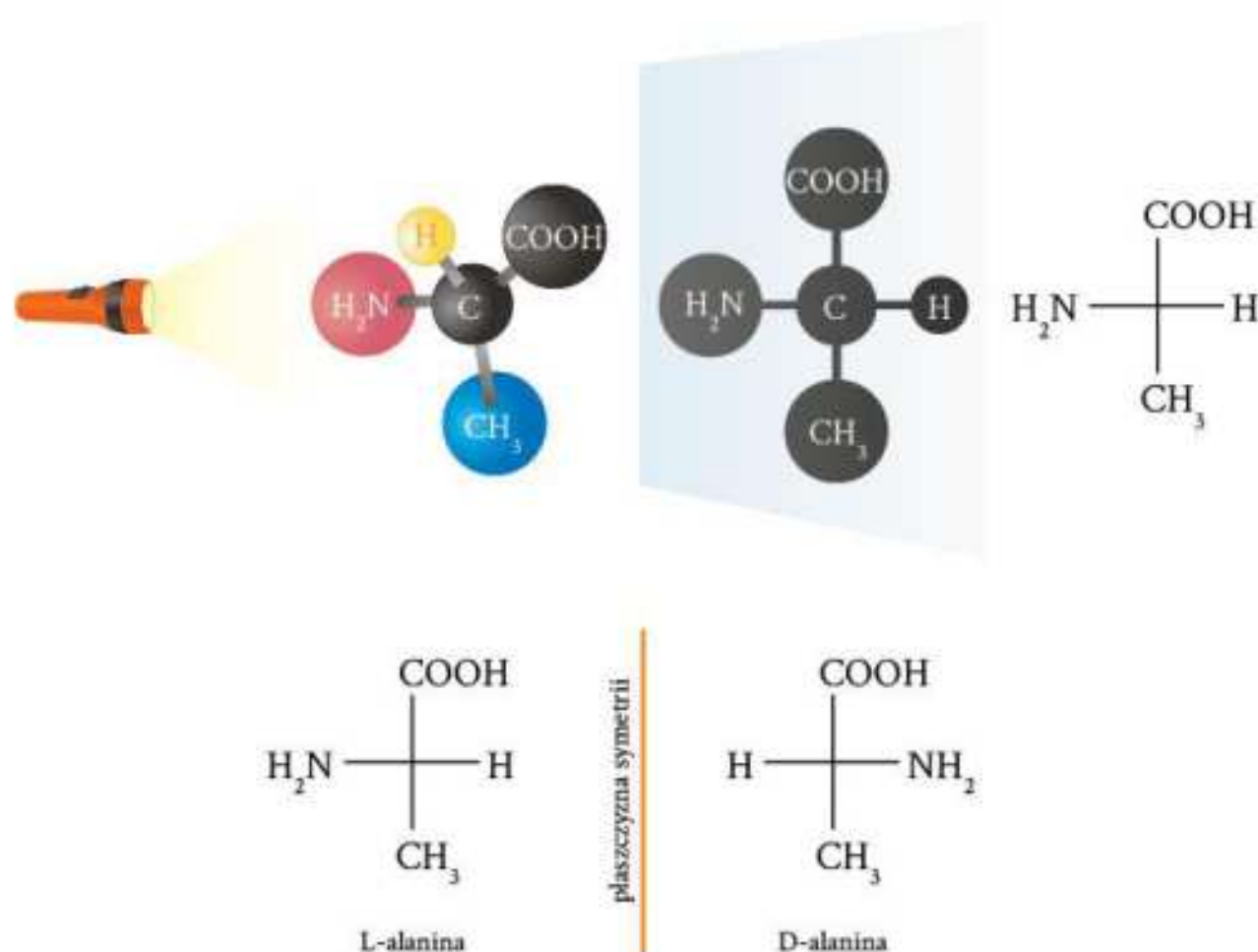


Rys. 4.5. Skręcanie płaszczyzny polaryzacji światła przez związki optycznie czynne.

wzory rzutowe
Fischera

Różnicę w budowie przestrzennej enancjomerów aminokwasów można przedstawić za pomocą tzw. **wzorów rzutowych Fischera**, które powstają w następujący sposób (rys. 4.6.):

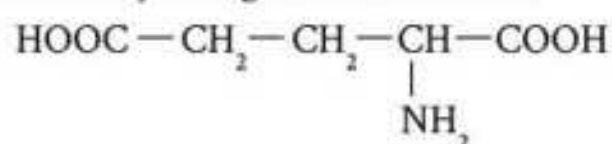
- cząsteczkę aminokwasu ustawia się tak, aby grupa karboksylowa związana z asymetrycznym atomem węgla była skierowana ku górze, a podstawnik *R* – ku dołowi;
- ustawioną w ten sposób cząsteczkę rzutuje się na pionową płaszczyznę znajdującą się za cząsteczką;
- jeżeli na powstałym rzucie grupa aminowa znajduje się po lewej stronie asymetrycznego atomu węgla, to izomer określa się jako enancjomer *L*, a jeżeli znajduje się po prawej – jako enancjomer *D*.



Rys. 4.6. Wzory Fischera enancjomerów alaniny.

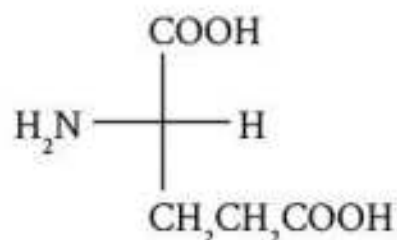
Przykład 2.

Przedstaw wzór rzutowy Fischera kwasu glutaminowego uzyskanego wskutek hydrolizy białek zawartych w glonach morskich.

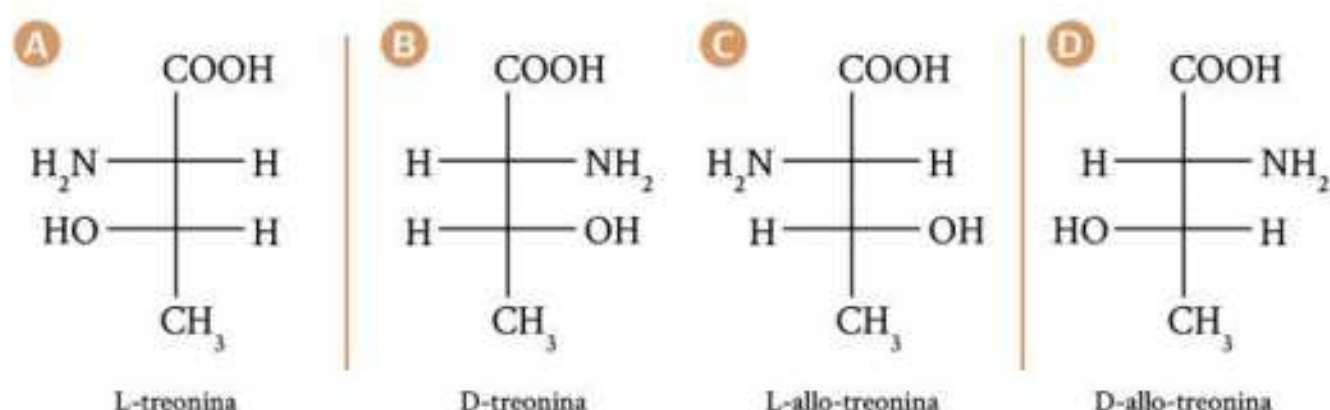


Rozwiązanie:

Kwas glutaminowy jest pochodzenia naturalnego, więc jest enancjomerem szeregu *L*. W projekcji Fischera, w której grupa karboksylowa związana z asymetrycznym atomem węgla znajduje się u góry, grupę aminową umieszczamy po lewej stronie:



W projekcji Fischera enancjomery *L* i *D* są swoimi lustrzanymi odbiciami (rys. 4.6.). Wszystkie chiralne aminokwasy biogenne wchodzące w skład naturalnych białek występują jako enancjomery szeregu *L*. W cząsteczkach niektórych aminokwasów występują dwa lub więcej asymetryczne atomy węgla, np. w cząsteczce treoniny (rys. 4.7.).



Rys. 4.7. Stereoizomery treoniny w projekcji Fischera. Stereoizomery A i B są wzajemnymi lustrzanymi odbiciami, więc stanowią parę enancjomerów. Stereoizomery C i D również są wzajemnymi odbiciami lustrzanymi. Są zatem drugą parą enancjomerów i mają identyczne właściwości fizyczne, przy czym różnią się tymi właściwościami od A i B. Stereoizomery A i C, A i D, B i C, B i D nie są wzajemnymi odbiciami lustrzanymi, są więc związkami o różnych właściwościach fizycznych, tzw. diastereoizomerami.

Jeden z tych atomów węgla jest związany z grupami karboksylową –COOH, aminową NH₂ i CH(OH)CH₃ oraz z atomem wodoru. Drugi natomiast jest związany z grupami hydroksylową OH, metylową CH₃ i CH(NH₂)COOH oraz z atomem wodoru. Ze względu na obecność dwóch asymetrycznych atomów węgla treonina może tworzyć cztery stereoizomery. Łatwo zauważyć, że są to dwie pary enancjomerów, gdyż cząsteczka B stanowi lustrzane odbicie cząsteczki A oraz cząsteczka D stanowi lustrzane odbicie cząsteczki C. Natomiast ani C, ani D nie są lustrzanymi odbiciami ani A, ani B, więc nie są względem siebie enancjomerami. Stereoizomery niebędące względem siebie enancjomerami nazywamy **diastereoizomerami**. W odróżnieniu od enancjomerów diastereoizomery różnią się od siebie właściwościami fizycznymi, na przykład temperaturą topnienia, rozpuszczalnością itp.

diastereoizomery ▶

4.3. Właściwości aminokwasów

Doświadczenie 1.

Badanie właściwości glicyny (kwasu aminooctowego)

Odczynniki: glicyna (kwas aminooctowy), uniwersalny papierek wskaźnikowy

Sprzęt laboratoryjny: probówki, palnik laboratoryjny

Opis:

W suchej probówce umieść nieco stałej glicyny. Ostrożnie ogrzewaj probówkę w płomieniu palnika, obserwując zmianę zabarwienia zawartości. W innej probówce umieść nieco glicyny, dodaj wodę i dobrze wstrząśnij. Zbadaj odczyn powstałego roztworu za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego.



W wysokiej temperaturze glicyna ulega topnieniu.



Topnieniu glicyny towarzyszy zmiana barwy na ciemnobrunatną.



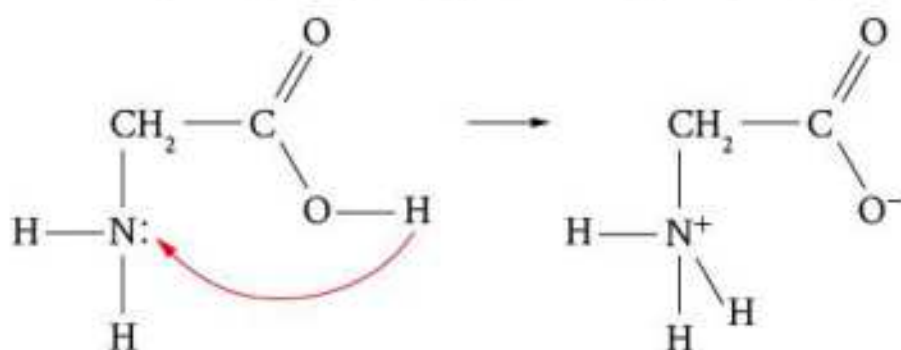
Glicyna dobrze rozpuszcza się w wodzie.



Wodny roztwór glicyny wykazuje odczyn obojętny.

W cząsteczce typowego aminokwasu, na przykład glicyny (kwasu aminooctowego), znajdują się dwie grupy funkcyjne o zdecydowanie odmiennych właściwościach kwasowo-zasadowych. Grupa karboksylowa $-\text{COOH}$ jest grupą o charakterze kwasowym, łatwo oddaje jon wodorowy (proton) H^+ , przez co przekształca się w obdarzony ładunkiem ujemnym anion karboksylanowy $-\text{COO}^-$. Z kolei grupa aminowa $-\text{NH}_2$ wskutek obecności wolnej pary elektronowej na atomie azotu wykazuje właściwości zasadowe. Dzięki nim przylączy uwolniony przez grupę karboksylową jon wodorowy H^+ i przekształca się w kation amoniowy $-\text{H}_3\text{N}^+$. W rezultacie powstaje twór obdarzony zarówno ładunkiem ujemnym, jak i ładunkiem dodatnim, który nazywamy **jonem obojnaczym** (rys. 4.8.).

♦ jon obojnaczy



Rys. 4.8. Mechanizm powstawania jonu obojnaczego glicyny (kwasu aminooctowego).

Wypadkowy ładunek elektryczny jonu obojnaczego wynosi zero, jednakże obecność ładunków dodatniego i ujemnego w jednej cząsteczce w znaczący sposób wpływa na obserwowane właściwości fizyczne i chemiczne aminokwasów.

Glicyna mimo niewielkiej masy cząsteczkowej ($M = 75$) jest krystalicznym związkiem stałym, który ulega stopieniu dopiero powyżej 200°C ($T_f = 233^\circ\text{C}$). Procesowi topnienia towarzyszy wyraźny rozkład substancji prowadzący do powstania ciemnej, zwęglonej pozostałości. Glicyna dobrze rozpuszcza się w wodzie, a roztwór wodny tego aminokwasu wykazuje odczyn obojętny.

Inne aminokwasy mają właściwości zbliżone do glicyny. Są bezbarwnymi, krystalicznymi substancjami w mniejszym lub większym stopniu rozpuszczalnymi w wodzie. Mają wysokie temperatury topnienia. Ogrzewanie aminokwasów w wysokiej temperaturze prowadzi do ich rozkładu.

oddziaływa-
nia między-
cząsteczkowe
w aminokwasach

Obserwowane właściwości wynikają z wewnętrznej struktury aminokwasów. W stanie stałym aminokwasy występują wyłącznie w formie jonów obojnych ułożonych w regularny sposób w kryształach. Jony te silnie oddziałują ze sobą wskutek elektrostatycznego przyciągania między swoimi fragmentami naładowanymi różnoimiennie: dodatnio naładowana grupa $-H_3N^+$ jednego z jonów obojnych silnie przyciąga ujemnie naładowaną grupę $-COO^-$ innego jonu itd. Elektrostatyczne oddziaływania międzycząsteczkowe są tak silne, że aminokwasy ulegają topnieniu dopiero w bardzo wysokiej temperaturze, w której rozrywają się również wiązania kowalencyjne wewnątrz cząsteczki. Dlatego topnieniu aminokwasów towarzyszy ich rozkład, który obserwujemy jako szczenie (zwęglenie) próbki. Struktura jonu obojnego ułatwia również oddziaływanie z cząsteczkami wody za pomocą wiązań wodorowych, co sprawia, że aminokwasy dość dobrze rozpuszczają się w wodzie.

odczyn wodnych
roztworów
aminokwasów

Roztwory wodne aminokwasów zawierające jedną grupę aminową i jedną grupę karboksylową w cząsteczce mają odczyn zbliżony do obojętnego (pH bliskie 6). W takich aminokwasach charakter zasadowy grupy aminowej jest praktycznie równoważony przez charakter kwasowy grupy karboksylowej. Aminokwasy te w roztworze występują w formie jonów obojnych. Inny odczyn będą miały roztwory aminokwasów, które w cząsteczce mają dodatkową grupę karboksylową, na przykład kwas asparaginowy i kwas glutaminowy. Dysocjacja tej dodatkowej grupy powoduje, że odczyn roztworów tych związków jest wyraźnie kwasowy (pH ok. 3). Z kolei roztwory aminokwasów posiadających dodatkową grupę o charakterze zasadowym, jak lizyna, arginina i histydyna, wykazują wyraźnie zasadowy odczyn roztworu (pH ok. 10).

Doświadczenie 2.

Badanie rozpuszczalności fenyloalaniny

Odczynniki: fenyloalanina, wodny roztwór kwasu solnego HCl o stężeniu 1 mol/dm^3 , wodny roztwór wodorotlenku sodu NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 , uniwersalny papierek wskaźnikowy

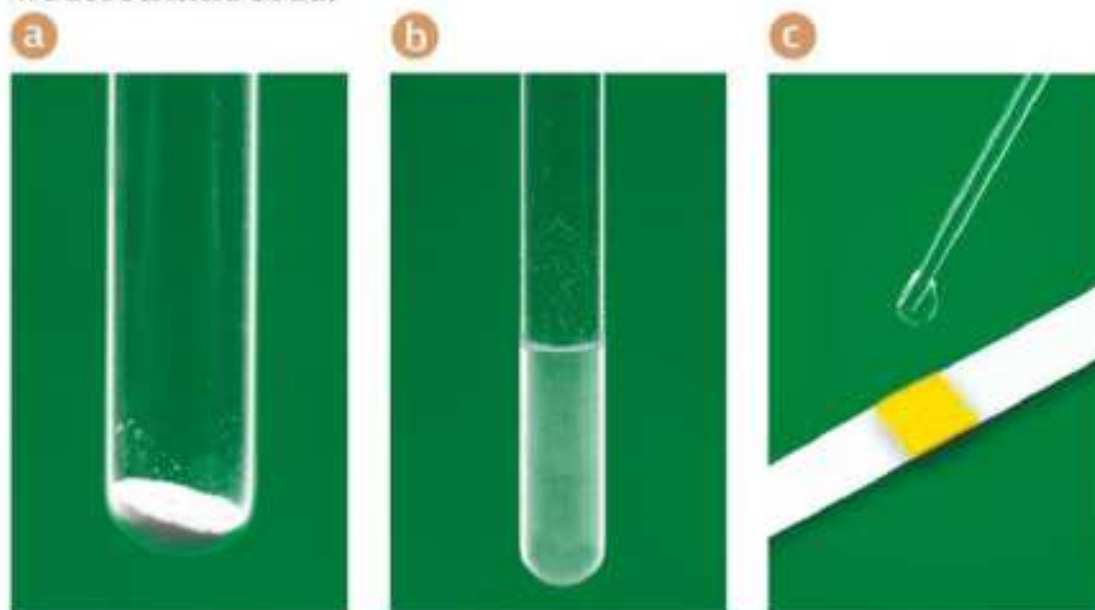
Sprzęt laboratoryjny: probówki, pipety Pasteura

Opis:

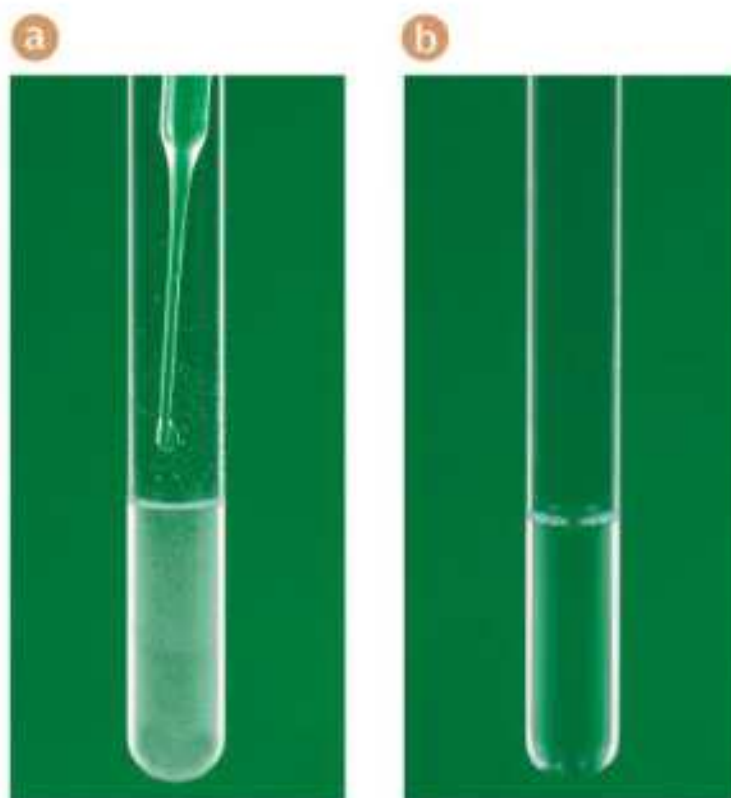
Umieść w probówce ok. 100 mg fenyloalaniny, dodaj do niego 1 cm^3 wody, po czym wstrząśnij zawartością probówki. Przenieś kroplę uzyskanej mieszaniny na uniwersalny papierek wskaźnikowy, by zbadać odczyn zawiesiny. Część zawiesiny (mniej więcej połowę) umieść w drugiej probówce. Do zawiesiny w pierwszej probówce dodawaj po kropli roztwór kwasu solnego.



Po dodaniu każdej kropli wstrząśnij zawartością. Powtórz doświadczenie z zawiesiną w drugiej probówce, ale tym razem dodawaj po kropli roztwór wodorotlenku sodu.



- a) Fenyloalanina jest białym, krystalicznym ciałem stałym.
- b) Słabo rozpuszcza się w wodzie.
- c) Zawiesina fenyloalaniny w wodzie nie zmienia zabarwienia uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

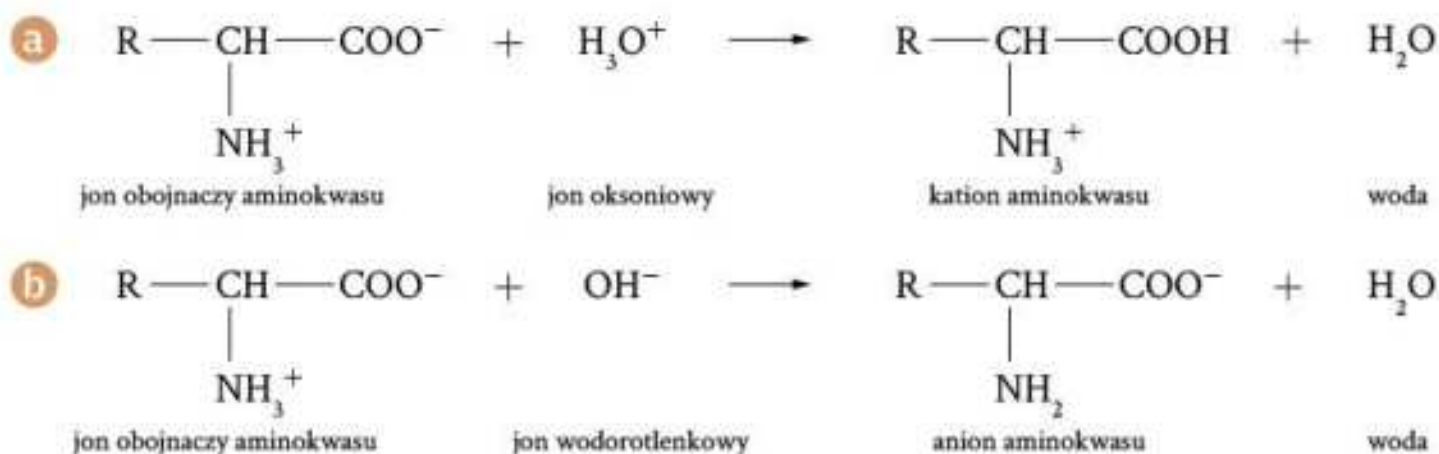


Dodanie do zawiesiny fenyloalaniny kwasu a) lub zasady b) powoduje wzrost rozpuszczalności tego związku.

Ze względu na obecność dużego podstawnika węglowodorowego (pierścienia benzenowego) w cząsteczce rozpuszczalność fenyloalaniny w wodzie jest znacznie niższa niż rozpuszczalność glicyny. Ponieważ cząsteczka fenyloalaniny zawiera jedną grupę karboksylową (o charakterze kwasowym) i jedną aminową (o charakterze zasadowym), odczyn zawiesiny wodnej tego aminokwasu jest praktycznie obojętny. Dodanie do zawiesiny zarówno kwasu, jak i wodorotlenku, powoduje wyraźny wzrost rozpuszczalności fenyloalaniny.

Jeżeli stały aminokwas jest rozpuszczany w wodzie, przechodzi on do roztworu w formie jonów obojnych. Jony obojne silnie przyciągają się wzajemnie przeciwnie naładowanymi biegunami, co utrudnia rozpuszczanie.

Gdy do takiego roztworu zostanie dodany kwas, na przykład solny, chwilowo wzrośnie stężenie jonów oksoniowych H_3O^+ , które natychmiast wejdą w reakcję z grupą $-\text{COO}^-$ znajdującą się w jonie obojnym (rys. 4.9.a). Powstanie dodatnio naładowany kation aminokwasu.

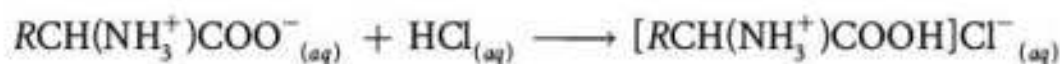


Rys. 4.9. Równania reakcji jonu obojnego aminokwasu z a) kwasem, b) zasadą. Wszystkie jony w roztworze są silnie solwatowane przez cząsteczki wody.

Jednoimiennie naładowane kationy już nie przyciągają się wzajemnie, wręcz przeciwnie – odpychają się siłami elektrostatycznymi. Zanika tendencja jonów do łączenia się ze sobą i rozpuszczalność aminokwasu w roztworze rośnie. Z kolei dodanie zasady do zawiesiny/ roztworu jonów obojnych powoduje chwilowy wzrost stężenia jonów wodorotlenkowych OH^- . Jony te reagują z grupą $-\text{H}_3\text{N}^+$, łącząc się z jonem wodorowym H^+ i tworząc cząsteczkę wody (rys. 4.9.b), a jon obojny ulega przekształceniu w anion aminokwasu. Znowu jednoimiennie naładowane aniony raczej się odpychają, dlatego dodanie zasady również powoduje wzrost jego rozpuszczalności.

amfoteryczny
charakter
aminokwasów

Zatem aminokwasy wykazują charakter amfoteryczny. Reagują z kwasami, tworząc sole o charakterze soli amoniowej (np. chlorki, siarczany(VI)):

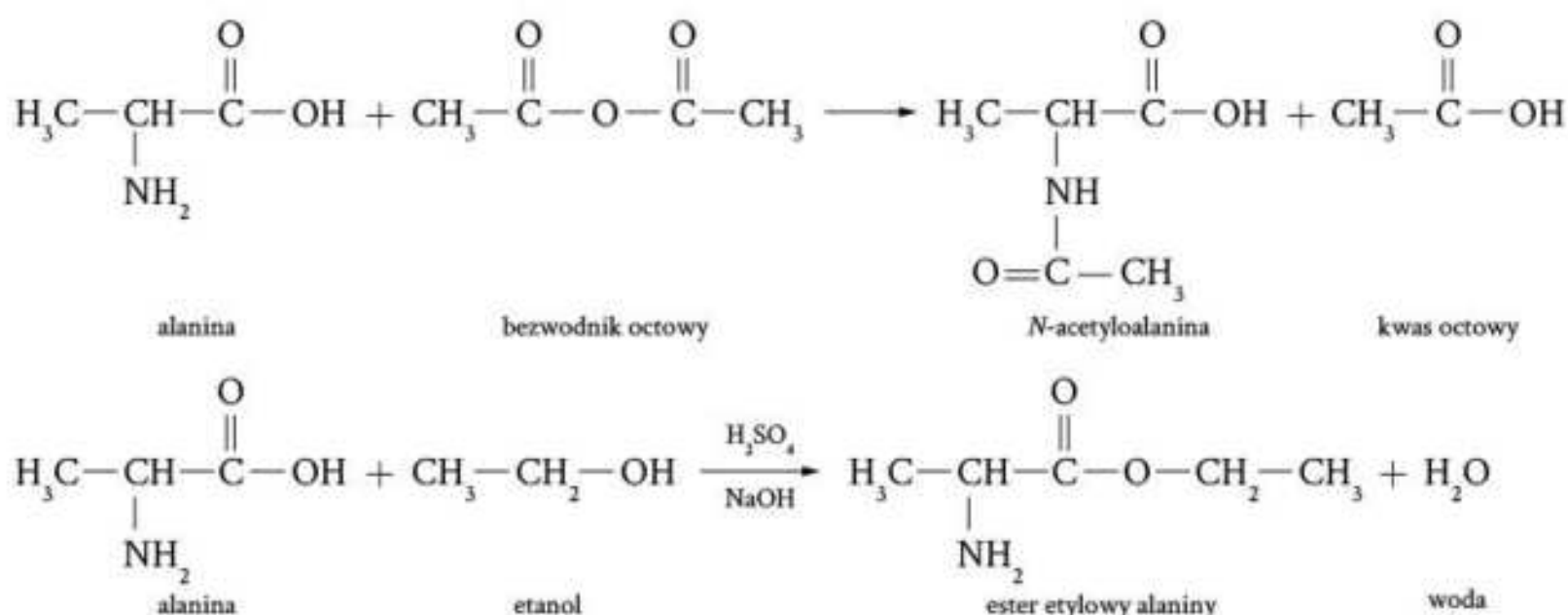


a także z zasadami, tworząc sole sodowe, potasowe itp.:



Sole te rozpuszczają się w wodzie znacznie lepiej niż same aminokwasy.

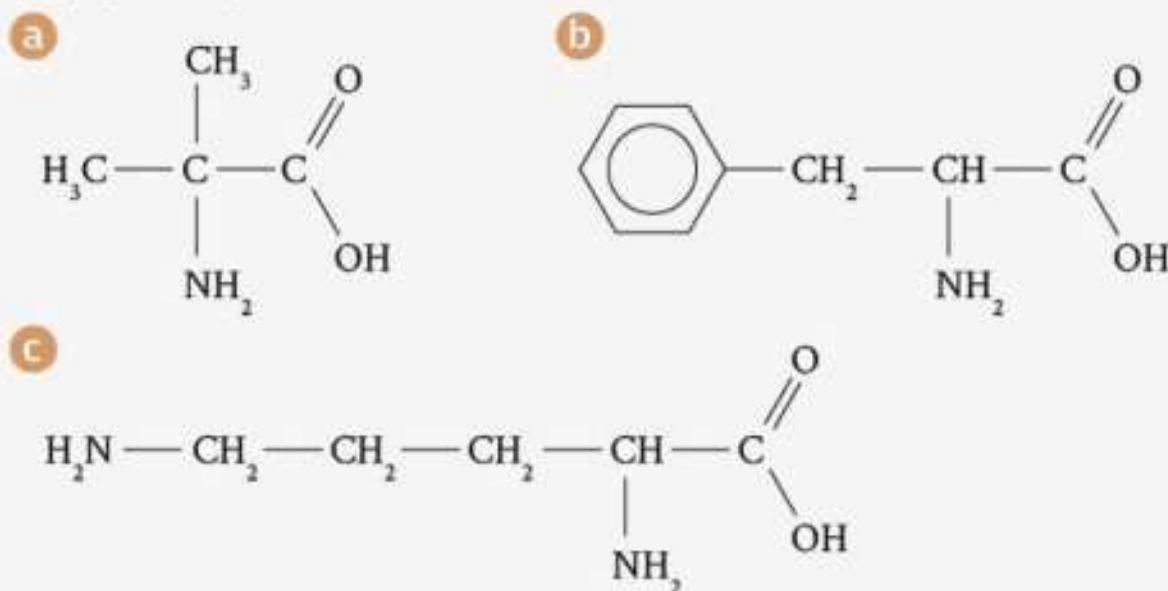
Aminokwasy wchodzą w reakcje chemiczne charakterystyczne zarówno dla grupy aminowej, jak i dla grupy karboksylowej. Na przykład, podobnie jak aminy, reagują z bezwodnikami kwasowymi z utworzeniem amidów (tzw. pochodnych *N*-acylowych) oraz jako kwasy tworzą estry aminokwasów w reakcji z alkoholami (rys. 4.10.).



Rys. 4.10. Reakcje aminokwasu alaniny z a) bezwodnikiem octowym – powstaje *N*-acetylowa pochodna alaniny (amid); b) etanolem – powstaje ester etylowy alaniny. Reakcja estryfikacji jest katalizowana kwasem, zatem w pierwszym etapie powstają kationy z grupą $-\text{NH}_3^+$, które następnie pod wpływem rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu przekształcają się w obojętne elektrycznie cząsteczki estru.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Przedstaw ogólną strukturę cząsteczek aminokwasów.
2. Podaj nazwy systematyczne aminokwasów:



3. Określ prawdziwość poniższych stwierdzeń dotyczących aminokwasów biogennych. Odpowiedź zapisz w zeszycie.

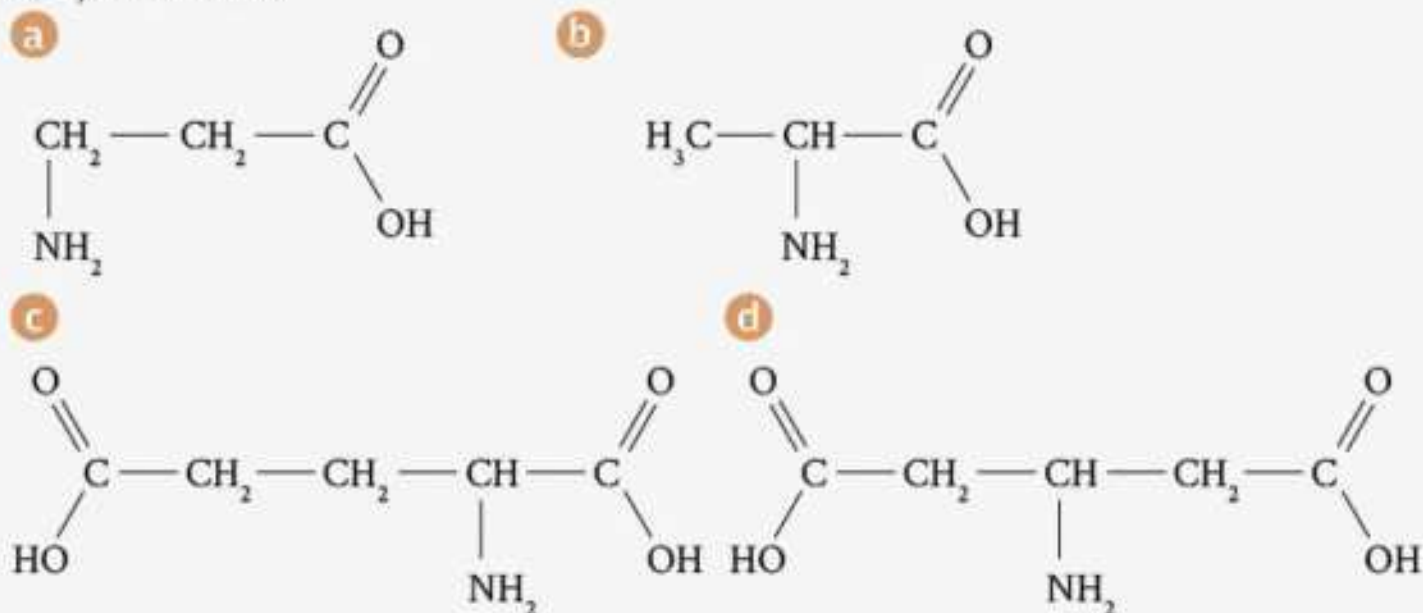
Wszystkie aminokwasy biogenne:

	Zdanie	P/F
A	zaliczamy do grupy α -aminokwasów.	
B	zawierają przynajmniej jedną grupę karboksylową COOH w cząsteczce.	
C	zawierają przynajmniej jedną pierwszorzędową grupę aminową NH_2 w cząsteczce.	
D	mogą wchodzić w skład cząsteczek białek naturalnych.	
E	mają w cząsteczce niepolarną grupę <i>R</i> złożoną wyłącznie z atomów węgla i wodoru.	

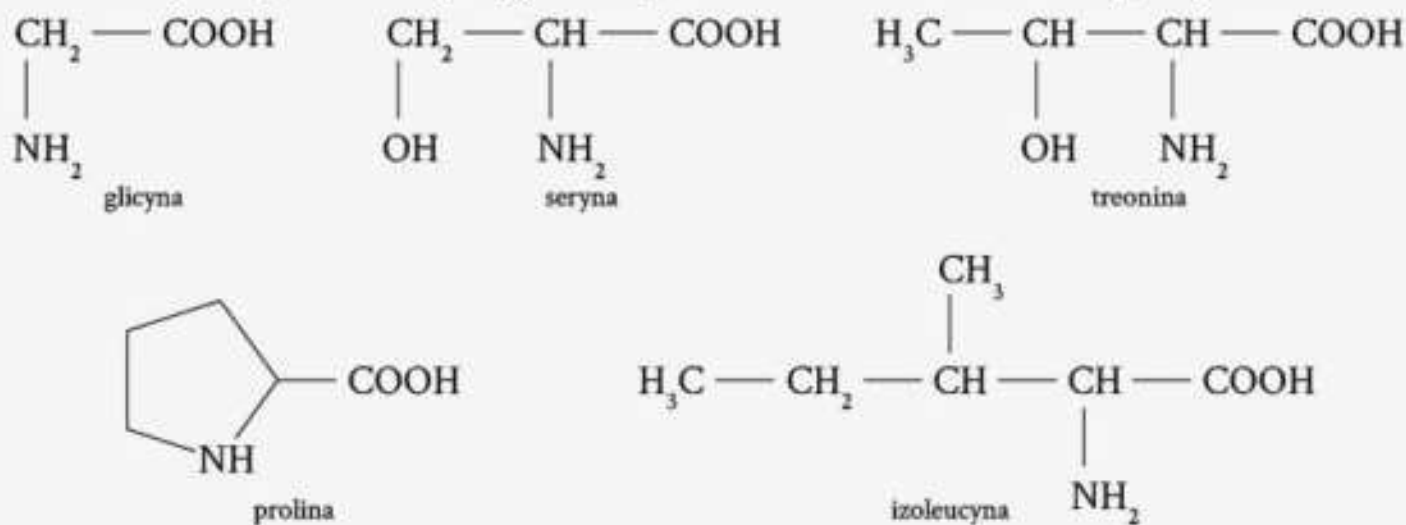
4. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne poniższych aminokwasów biogennych oraz podaj ich nazwy zwyczajowe:

- kwask 2-amino-3-metylopentanowy
- kwask 2-amino-3-hydroksybutanowy
- kwask 2,6-diaminoheksanowy
- kwask 2-amino-3-(4'-hydroksyfenylo)propanowy

5. Wskaż, które z poniższych aminokwasów mogą występować w postaci pary enancjomerów, a które nie.



6. Wskaż asymetryczne atomy węgla w cząsteczkach aminokwasów biogennych.



7. Przedstaw w zeszycie za pomocą wzorów rzutowych Fischera:

- D-alaninę, b) L-leucynę, c) kwask D-asparaginowy, d) L-lizynę.

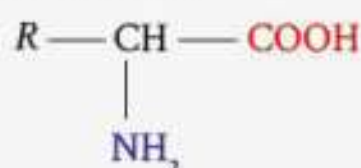
8. Opisz w zeszycie właściwości fizyczne aminokwasów. Wyjaśnij, dlaczego aminokwasy ulegają topnieniu dopiero w wysokiej temperaturze i są rozpuszczalne w wodzie.

9. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne jonów obojnych tworzonych przez:

- glicynę, b) leucynę, c) prolinę, d) kwask glutaminowy.

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Aminokwasy to związki dwufunkcyjne. Ich cząsteczki zawierają grupy karboksylową i aminową. Aminokwasy, których reszty wchodzi w skład cząsteczek białek, to aminokwasy biogenne. Można je opisać wzorem ogólnym:



Do opisu aminokwasów biogennych powszechnie stosuje się ich nazwy zwyczajowe.

- Aminokwasy biogenne, z wyjątkiem glicyny, są związkami optycznie czynnymi i mogą występować w postaci enancjomerów. Wszystkie optycznie czynne aminokwasy biogenne są izomerami *L*.
- W stanie stałym aminokwasy występują w formie jonów obojnych. Z powodu silnych oddziaływań elektrostatycznych między tymi jonami aminokwasy ulegają topnieniu w wysokiej temperaturze.
- Aminokwasy wykazują charakter amfoteryczny. Reagują zarówno z kwasami, jak i zasadami, tworząc odpowiednie sole.
- Aminokwasy wchodzi w reakcje chemiczne typowe zarówno dla grupy aminowej (np. tworzenia amidów), jak i dla grupy karboksylowej (np. tworzenia estrów).

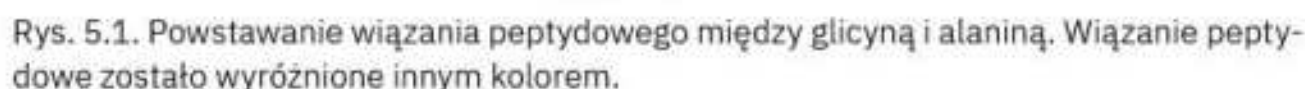
5. Peptydy

NA TEJ LEKCJI:

- dowiesz się, co to jest wiązanie peptydowe i jak powstają peptydy;
- poznasz budowę cząsteczek peptydów;
- zapoznasz się z reakcjami hydrolizy kwasowej i enzymatycznej peptydów;
- odkryjesz, w jaki sposób selektywną hydrolizę peptydów można wykorzystać do określenia budowy ich cząsteczek;
- dowiesz się, że peptydy ulegają reakcji biuretowej.

Aminokwasy łączą się ze sobą w łańcuchy za pomocą specyficznej odmiany wiązania amidowego zwanej **wiązaniem peptydowym**. Powstaje ono, gdy grupa aminowa jednej cząsteczki aminokwasu reaguje z grupą karboksylową drugiej cząsteczki, a jednocześnie następuje odщczepienie cząsteczki wody.

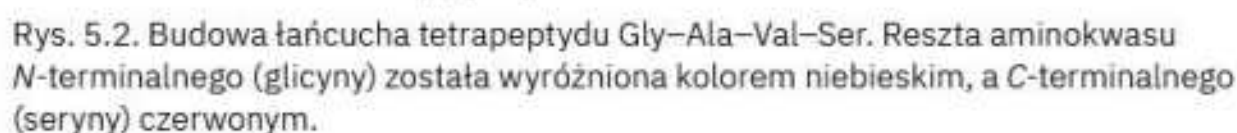
◀ wiązanie
peptydowe



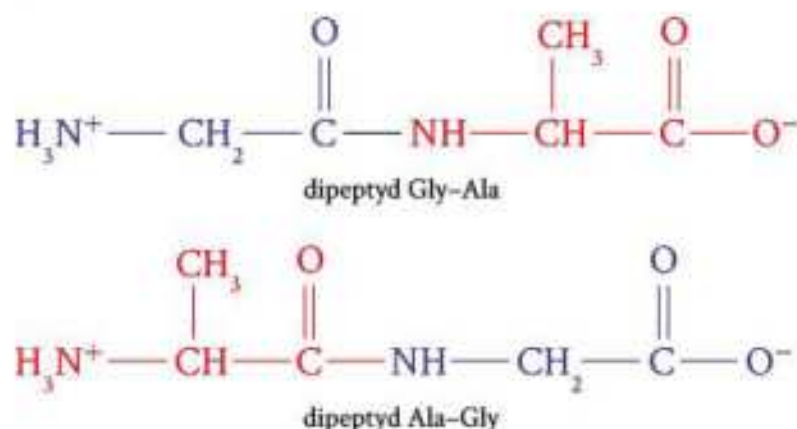
5.1. Budowa peptydów

budowa peptydów ➤ W zależności od liczby reszt aminokwasów związanych ze sobą wiązaniami peptydowymi rozróżniamy **dipeptydy** (dwie reszty), **tripeptydy** (trzy reszty) itd. Peptydy zawierające do 20 reszt aminokwasów określamy nazwą **oligo-peptydy**, a peptydy o dłuższych łańcuchach nazywamy **polipeptydami**.

Na jednym z końców łańcucha peptydowego znajduje się reszta aminokwasu mająca wolną grupę aminową – aminokwas ten określa się jako *N*-terminalny. Na drugim końcu cząsteczki znajduje się reszta aminokwasu z wolną grupą karboksylową – ten aminokwas jest określany jako *C*-terminalny. Cząsteczki peptydów zazwyczaj przedstawia się w taki sposób, że aminokwas *N*-terminalny znajduje się po lewej stronie, a aminokwas *C*-terminalny po prawej (rys. 5.2.). Kolejność (sekwencję) reszt w łańcuchu peptydowym podaje się w formie ciągu trójliterowych symboli aminokwasów. Należy pamiętać, że w roztworze wodnym o pH zbliżonym do obojętnego, peptydy – podobnie jak aminokwasy – występują w formie jonów obojnaczych, w których terminalne grupy funkcyjne przyjmują formę zjonizowaną, odpowiednio H_3N^+ i COO^- .



W wyniku reakcji dwóch cząsteczek takiego samego aminokwasu, na przykład glicyny Gly, powstaje dipeptyd Gly–Gly. Dwa różne aminokwasy, na przykład glicyna Gly i alanina Ala, mogą już utworzyć dwa różne dipeptydy: Gly–Ala oraz Ala–Gly, w zależności od tego, który aminokwas stanie się *N*-terminalny, a który *C*-terminalny (rys. 5.3.).



Rys. 5.3. Struktura dwóch dipeptydów powstałych w wyniku reakcji cząsteczek glicyny (Gly, kolor niebieski) i alaniny (Ala, kolor czerwony).

Przykład 1.

Ile tripeptydów o różnej strukturze może powstać, gdy reagują ze sobą dwa aminokwasy: glicyna Gly i alanina Ala?

Rozwiązanie:

Tripeptyd składa się z trzech reszt aminokwasów połączonych ze sobą wiązaniami peptydowymi.

Powstałe tripeptydy mogą mieć następujące struktury:

- jedna reszta Gly i dwie reszty Ala: Gly–Ala–Ala, Ala–Gly–Ala, Ala–Ala–Gly;
- dwie reszty Gly i jedna reszta Ala: Gly–Gly–Ala, Gly–Ala–Gly, Ala–Gly–Gly;
- wszystkie reszty tego samego rodzaju: Gly–Gly–Gly, Ala–Ala–Ala.

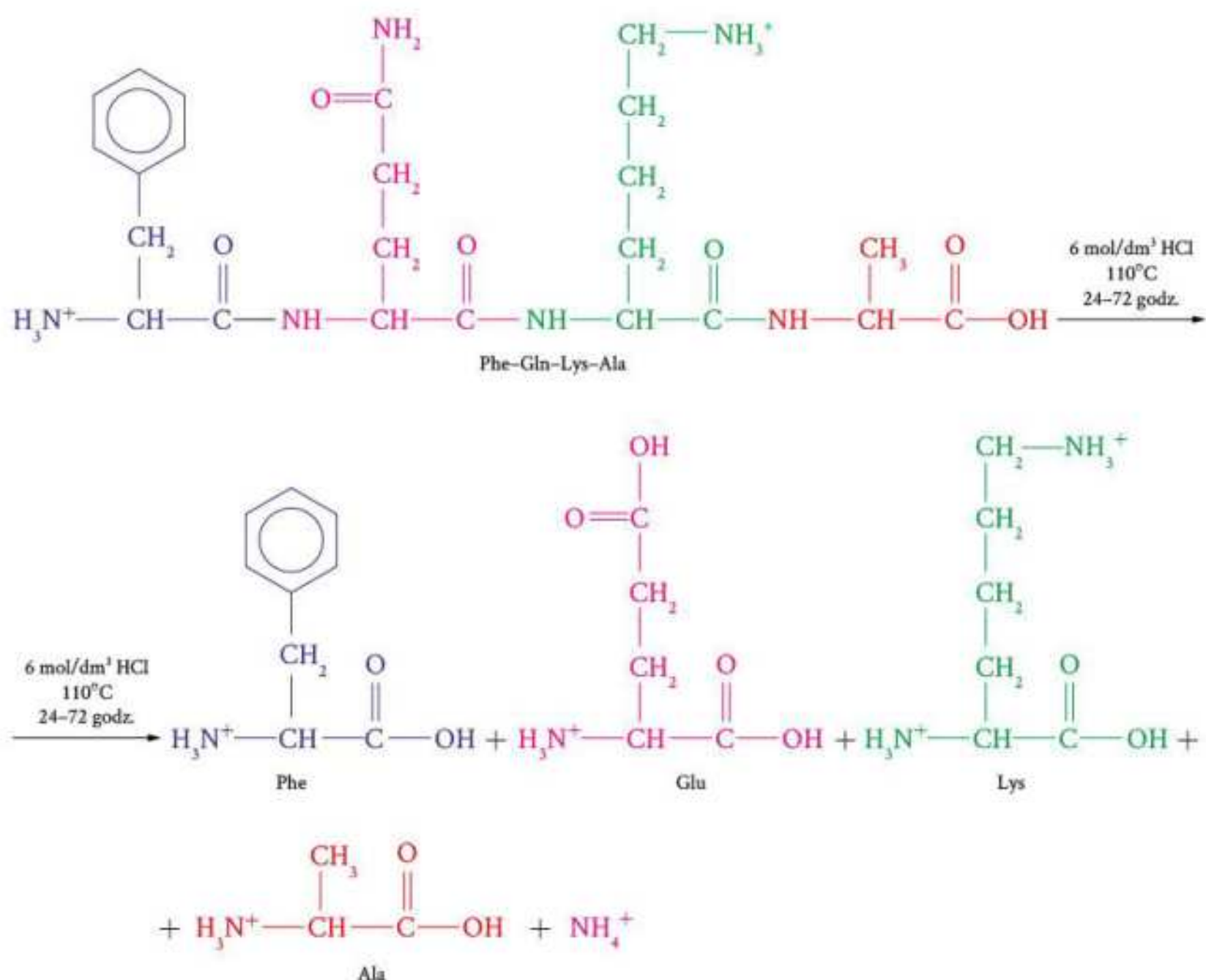
Zatem w wyniku tej reakcji może powstać 8 różnych tripeptydów!

W miarę wzrostu długości łańcucha peptydowego oraz liczby rodzajów aminokwasów wchodzących w skład tego łańcucha liczba możliwych kombinacji gwałtownie rośnie. Zatem, aby otrzymać peptyd o pożądanej sekwencji aminokwasów w łańcuchu, nie wystarczy zmieszać ze sobą odpowiednich aminokwasów w określonej proporcji. Trzeba jeszcze zadbać o to, aby łączyły się one we właściwej kolejności. W organizmach żywych biosynteza łańcuchów polipeptydowych z aminokwasów zachodzi za pomocą złożonego aparatu enzymatycznego sterowanego informacją genetyczną zapisaną w cząsteczkach kwasu deoksyrybonukleinowego DNA. W laboratorium chemicy do otrzymywania peptydów stosują bardzo złożone i pracochłonne procedury syntetyczne.

5.2. Właściwości peptydów

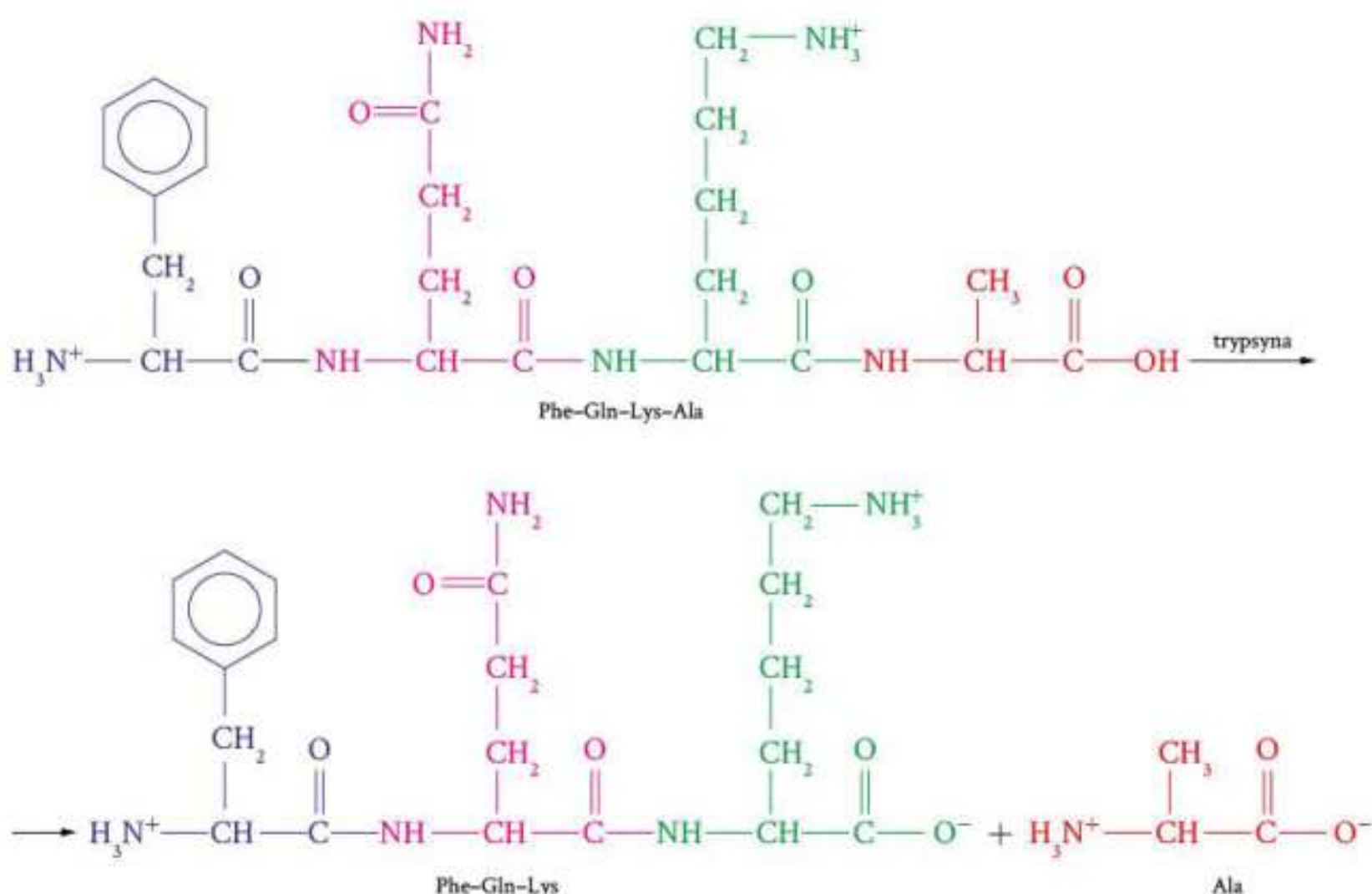
hydroliza wiązania
peptydowego

Wiązanie peptydowe, podobnie jak wiązanie amidowe, jest dość odporne na hydrolizę w środowisku obojętnym. Hydroliza wiązania peptydowego wymaga prowadzenia reakcji w środowisku kwasowym bądź zasadowym. Na rysunku 5.4. przedstawiono schemat hydrolizy tetrapeptydu Phe–Gln–Lys–Ala w środowisku kwasowym. Reakcja z kwasem solnym powoduje hydrolizę wszystkich wiązań peptydowych z odtworzeniem poszczególnych aminokwasów. Jednocześnie hydrolizie ulegają grupy amidowe w bocznym łańcuchu glutaminy z utworzeniem odpowiednio kwasu glutaminowego Glu oraz chlorku amonu NH_4Cl . Zatem produktem hydrolizy tetrapeptydu za pomocą kwasu solnego będą aminokwasy Phe, Glu, Lys, Ala oraz chlorek amonu.

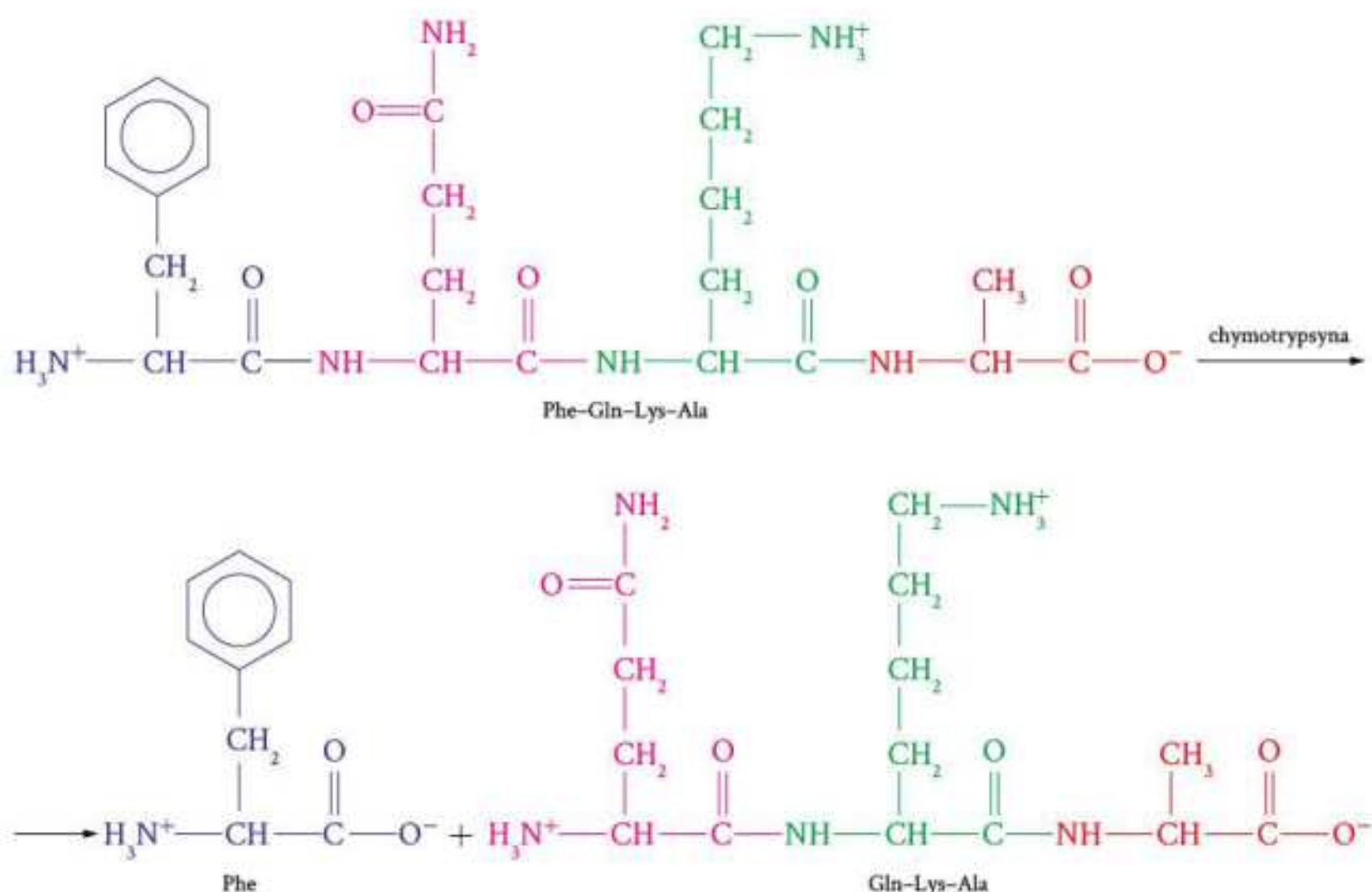


Rys. 5.4. Hydroliza tetrapeptydu Phe–Gln–Lys–Ala za pomocą kwasu solnego o stężeniu 6 mol/dm^3 w temperaturze 110°C . Hydrolizie ulegają – oprócz wszystkich wiązań peptydowych – również grupa amidowa w bocznym łańcuchu Gln, której produktem jest sól kationu amonowego NH_4^+ . Ponieważ reakcja przebiega w środowisku kwaśnym, grupy aminowe występują w postaci kationu H_3N^+ , a grupy karboksylowe COOH nie są zjonizowane.

Hydrolizę peptydów można przeprowadzić w bardziej selektywny sposób za pomocą enzymów. Na przykład działanie enzymu trypsyny powoduje hydrolizę wiązań peptydowych tworzonych przez grupy karboksylowe argininy Arg i lizyny Lys, przy czym pozostałe wiązania peptydowe pozostają nietknięte. W tetrapeptydzie Phe-Gln-Lys-Ala występuje jedno wiązanie peptydowe tworzone przez grupę karboksylową lizyny – między Lys i Ala. Hydrolizie ulegnie tylko to wiązanie. Zatem produktami hydrolizy tetrapeptydu za pomocą trypsyny będzie tripeptyd Phe-Gln-Lys oraz aminokwas Ala (rys. 5.5.). Z kolei enzym chymotrypsyna powoduje selektywną hydrolizę wiązań peptydowych tworzonych przez grupę karboksylową fenyloalaniny Phe, tyrozyny Tyr i tryptofanu Trp. Zatem działanie tego enzymu na tetrapeptyd Phe-Gln-Lys-Ala prowadzi do powstania tripeptydu Gln-Lys-Ala oraz aminokwasu Phe (rys. 5.6.).



Rys. 5.5. Hydroliza tetrapeptydu Phe-Gln-Lys-Ala za pomocą trypsyny. Tylko wiązanie peptydowe tworzone przez grupę karboksylową lizyny Lys ulega hydrolizie. Produktami hydrolizy są tripeptyd Phe-Gln-Lys oraz aminokwas alanina Ala. Ponieważ reakcja przebiega w środowisku obojętnym, zarówno grupy aminowe, jak i karboksylowe są zjonizowane.



Rys. 5.6. Hydroliza tetrapeptydu Phe-Gln-Lys-Ala za pomocą chymotrypsyny. Tylko wiązanie peptydowe tworzone przez grupę karboksylową fenyloalaniny Phe ulega hydrolizie. Produktami hydrolizy są tripeptyd Gln-Lys-Ala oraz aminokwas fenyloalanina Phe. Ponieważ reakcja przebiega w środowisku obojętnym, zarówno grupy aminowe, jak i karboksylowe są zjonizowane.

Przykład 2.

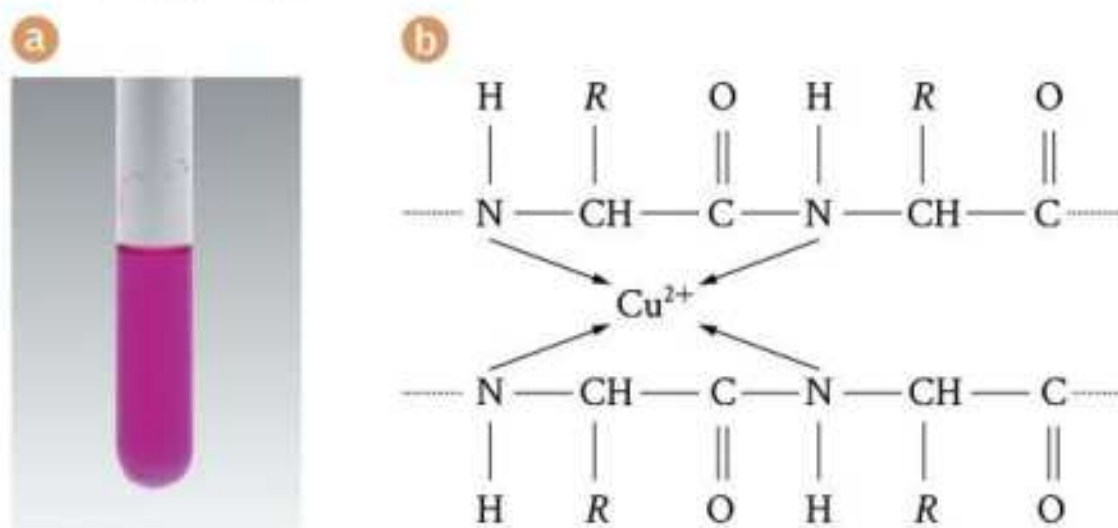
Produktem całkowitej hydrolizy pewnego heksapeptydu jest mieszanina czterech aminokwasów: glicyny Gly, alaniny Ala, waliny Val i fenyloalaniny Phe o wzajemnym stosunku molowym 2:2:1:1. W wyniku częściowej hydrolizy prowadzonej w łagodniejszych warunkach (tylko niektóre wiązania peptydowe ulegają hydrolizie) otrzymano fragmenty: Gly-Ala-Val, Ala-Gly-Gly oraz Val-Phe. Określ sekwencję reszt aminokwasów w łańcuchu peptydowym.

Rozwiązanie:

Stosunek molowy aminokwasów uzyskanych w wyniku całkowitej hydrolizy wskazuje, że cząsteczka heksapeptydu składa się z dwóch reszt glicyny Gly, dwóch reszt alaniny Ala, jednej reszty waliny Val i jednej reszty fenyloalaniny Phe. Sekwencja jednego z fragmentów Ala-Gly-Gly informuje, że dwie reszty glicyny są bezpośrednio ze sobą związane, zatem *N*-terminalna reszta glicyny we fragmencie Gly-Ala-Val (na lewym końcu) musi być tożsama z *C*-terminalną resztą Gly w Ala-Gly-Gly (na prawym końcu). Heksapeptyd

musi zatem zawierać taką sekwencję pięciu reszt: Ala–Gly–Gly–Ala–Val. Obecność fragmentu Val–Phe jednoznacznie wskazuje, że fenyloalanina jest aminokwasem C-terminalnym heksapeptydu, którego pełna sekwencja to Ala–Gly–Gly–Ala–Val–Phe.

Hydrolizę wiązań peptydowych wykorzystuje się do ustalenia, z jakich aminokwasów składa się łańcuch peptydowy, oraz do określenia sekwencji reszt aminokwasów, czyli kolejności ich powiązania ze sobą. Peptydy zawierające przynajmniej trzy reszty aminokwasów w cząsteczce ulegają reakcji biuretowej – w środowisku zasadowym tworzą fioletowe związki kompleksowe z jonami miedzi(II) (rys. 5.7).

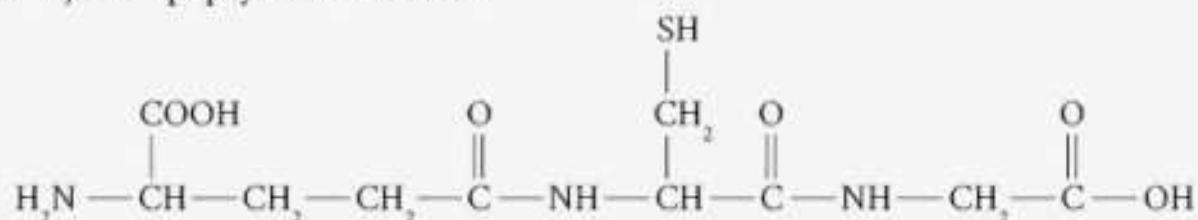


Rys. 5.7. Reakcja biuretowa peptydów i białek; a) fioletowy produkt reakcji; b) struktura fioletowego związku kompleksowego peptydów z jonami miedzi(II), strzałki oznaczają wiązania koordynacyjne.

ZADANIA DO ROZWIĄZANIA

1. Wskaż podobieństwa i różnice między wiązaniami peptydowym i amidowym.
2. Narysuj w zeszycie wzory półstrukturalne oraz podaj skrótowe nazwy wszystkich dipeptydów, które mogą powstać z alaniny i fenyloalaniny (również takich, które powstają w wyniku reakcji między dwoma cząsteczkami tego samego aminokwasu).
3. Narysuj w zeszycie wzór półstrukturalny tetrapeptydu Ala–Gly–Gly–Phe. Czy peptyd o odwrotnej kolejności aminokwasów, Phe–Gly–Gly–Ala, jest takim samym związkiem chemicznym?
4. Jak przebiega hydroliza peptydów za pomocą:
 - a) kwasu solnego,
 - b) trypsyny,
 - c) chymotrypsyny?
5. Ustal, ile fragmentów powstanie w wyniku hydrolizy dekapeptydu
 Ala–Arg–Gly–Phe–Ser–Lys–Val–Glu–Tyr–Phe
 za pomocą:
 - a) kwasu solnego,
 - b) enzymu trypsyny.

6. W skład łańcucha heksapeptydu wchodzi jedna reszta argininy Arg, jedna reszta fenyloalaniny Phe oraz cztery reszty glicyny Gly. W wyniku hydrolizy tego peptydu za pomocą chymotrypsyny otrzymano pojedynczy aminokwas Phe oraz pentapeptyd. Z kolei hydroliza, do której wykorzystano trypsynę, doprowadziła do powstania dwóch różnych tripeptydów. Podaj sekwencję aminokwasów w peptydzie.
7. Glutation jest ważną cząsteczką biologiczną biorącą udział w reakcjach z różnymi utleniaczami w organizmach żywych. Z punktu widzenia budowy chemicznej cząsteczka glutationu jest tripeptydem o wzorze:



- a) Reszty jakich aminokwasów wchodzi w skład cząsteczki glutationu?
- b) Na czym polega nietypowość wiązania peptydowego tworzonego przez aminokwas *N*-terminalny?
8. Reakcję biuretową stosuje się do wykrywania peptydów i mocznika (patrz rozdział 3.3.). Wyjaśnij, czy barwne produkty obu reakcji są takie same. Wskaż ewentualne różnice.

PODSUMOWANIE LEKCJI

- Cząsteczki aminokwasów mogą się łączyć ze sobą specjalnymi wiązaniami w peptydy. W zależności od liczby reszt aminokwasów w łańcuchu peptydowym wyróżniamy: dipeptydy, tripeptydy itd. oraz oligopeptydy (do 20 reszt) i polipeptydy (powyżej 20 reszt). Budowę cząsteczki peptydu określamy, podając sekwencję trójliterowych skrótów nazw aminokwasów.
- Hydroliza peptydów w środowisku kwasowym prowadzi do powstania mieszaniny aminokwasów. Natomiast hydroliza enzymatyczna pozwala na selektywną hydrolizę określonych wiązań peptydowych. Analiza produktów hydrolizy peptydów jest ważną metodą określania składu aminokwasowego peptydu oraz ustalania sekwencji reszt aminokwasów w łańcuchu peptydowym.
- W tzw. reakcji biuretovej peptydy składające się z co najmniej trzech reszt aminokwasów tworzą z jonem miedzi(II) w środowisku zasadowym związki kompleksowe o barwie fioletowej.

Podsumowanie przed sprawdzianem

- Aminy są organicznymi pochodnymi amoniaku. Aminy klasyfikujemy jako alifatyczne (np. etyloamina $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) oraz aromatyczne (np. fenyloamina $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). Aminy dzielimy na pierwszorzędowe o wzorze ogólnym NH_2R , drugorzędowe NHR_1R_2 i trzeciorzędowe $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ (R , R_1 , R_2 , R_3 oznaczają grupy węglowodorowe).
- Dzięki obecności wolnej pary elektronowej na atomie azotu zdolnej do wiązania jonu wodorowego (protonu) H^+ aminy są słabymi zasadami. Aminy aromatyczne są znacznie słabszymi zasadami niż alifatyczne. Natomiast wszystkie aminy reagują z mocnymi kwasami i tworzą sole amoniowe.
- Aminy alifatyczne można otrzymać przez alkilowanie amoniaku, a aminy aromatyczne – przez redukcję odpowiednich związków nitrowych.
- Amoniak i aminy reagują z chlorkami i bezwodnikami kwasowymi, dając amidy. Amidy nie wykazują właściwości zasadowych, ulegają hydrolizie pod wpływem mocnych kwasów i zasad. Mocznik jest diamidem kwasu węglowego. Jego obecność można wykryć za pomocą reakcji biuretovej. Jest on ważnym produktem przemysłowym.
- Aminokwasy $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ zawierają w cząsteczce grupę karboksylową i aminową. Te, które są wykorzystywane przez komórki do biosyntezy białek, nazywamy aminokwasami biogennymi. W stanie stałym i w roztworach o odczynie zbliżonym do obojętnego występują w formie jonów obojnaczych $\text{RCH}(\text{H}_3\text{N}^+)\text{COO}^-$. Wykazują charakter amfoteryczny – reagują z kwasami i zasadami z utworzeniem odpowiednich soli.
- Cząsteczki aminokwasów mogą łączyć się ze sobą wiązaniami peptydowymi. W ten sposób powstają peptydy. Ulegają one hydrolizie pod wpływem kwasów i specyficznie działających enzymów. Obecność peptydów można wykryć za pomocą reakcji biuretovej.

Ważne!

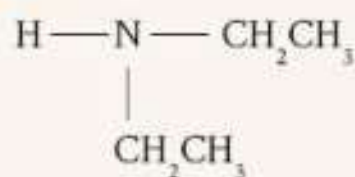
Po zapoznaniu się z tym działem zdobędziesz następujące umiejętności:

- przedstawianie struktury amoniaku, amin, amidów, aminokwasów i peptydów w postaci wzorów elektronowych i półstrukturalnych, porównywanie tych struktur;
- określanie właściwości kwasowo-zasadowych amoniaku, amin, amidów i aminokwasów;
- przedstawianie za pomocą równań chemicznych najważniejszych reakcji amin, amidów, aminokwasów i peptydów oraz najważniejszych metod otrzymywania amin;
- rozpoznawanie reszt aminokwasów, z których jest zbudowany łańcuch peptydowy, zapisywanie sekwencji aminokwasów za pomocą trzyliterowych skrótów;
- projektowanie i wykonywanie doświadczeń ilustrujących najważniejsze właściwości amin, amidów, aminokwasów i peptydów.

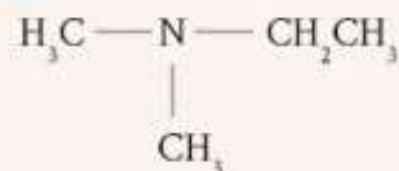
Sprawdź, czy umiesz!

1. Przeanalizuj wzory trzech amin przedstawionych poniżej i wykonaj polecenia.

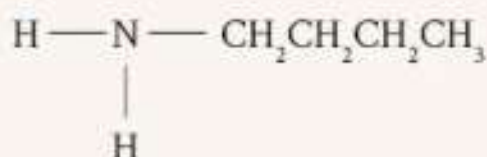
A



B

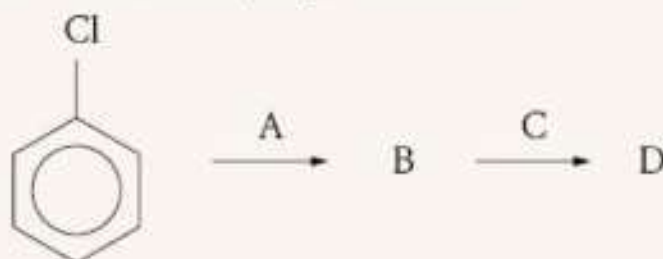


C

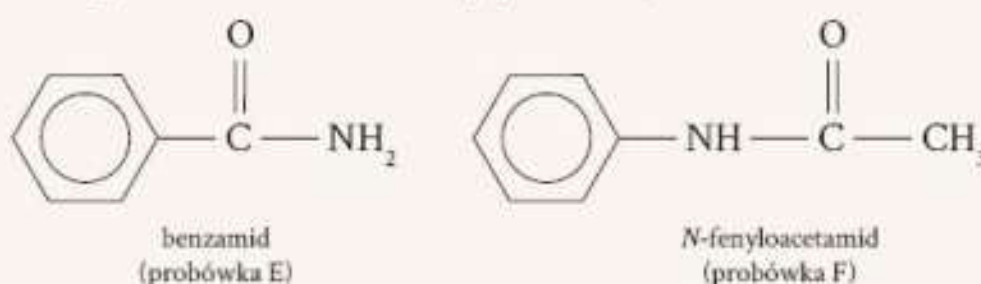


- Narysuj w zeszycie wzory sumaryczne amin. Jaką wspólną nazwę możesz nadać tej grupie związków na podstawie wzorów sumarycznych?
 - Określ rzędowość każdej aminy.
 - Podaj nazwy amin.
 - Napisz w zeszycie równanie chemiczne reakcji aminy A z wodą. Na jaki kolor zabarwi się uniwersalny papierek wskaźnikowy w roztworze tej aminy?
 - Napisz w zeszycie równanie chemiczne reakcji aminy C z kwasem solnym.
2. Naszkicuj w zeszycie wzory półstrukturalne amin: a) heksyloaminy, b) *N*-metyloetyloaminy, c) *N,N*-dimetylofenyloaminy. Określ rzędowość każdej z nich.
3. Jedna z nieoznakowanych probówek zawiera zawiesinę heksyloaminy w wodzie, a druga – zawiesinę fenyloaminy w wodzie (obie aminy tylko częściowo rozpuszczają się w wodzie). Wykonaj polecenia.
- Podaj, jak w najprostszy sposób stwierdzić, w której probówce znajduje się heksyloamina, a w której – fenyloamina.
 - Jak zmieni się wygląd zawiesiny w obu probówkach, jeżeli dodamy do nich nadmiar kwasu solnego?
 - Odpowiedz, czy w wyniku dodania wody bromowej (roztworu bromu w wodzie) do którejś z probówek można zaobserwować znikanie pomarańczowej barwy wody bromowej. Uzasadnij odpowiedź.
4. Napisz w zeszycie równanie reakcji chemicznej etyloaminy z kwasem solnym. Ile gramów 10-procentowego roztworu kwasu solnego należy zużyć, aby przekształcić 2 gramy tej aminy w odpowiednią sól amoniową?
5. Zapisz w zeszycie równania reakcji, które mogą zajść w mieszaninie jodometanu CH_3I i amoniaku NH_3 .

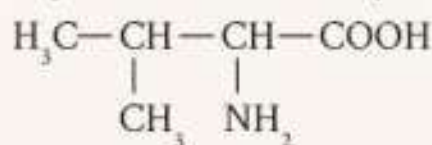
6. Narysuj w zeszycie wzór strukturalny związku D o nazwie 4-chlorofenyloamina i uzupełnij schemat reakcji otrzymywania tej aminy. Podaj nazwy związku B oraz wyjściowego substratu. Opisz odczynniki A i C zastosowane w tych przemianach.



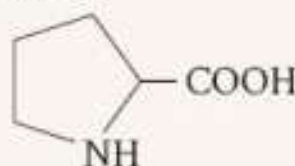
7. Probówka E zawiera benzamid, a probówka F – *N*-fenyloacetamid. Obie substancje są krystalicznymi ciałami stałymi słabo rozpuszczalnymi w wodzie. Czy mając do dyspozycji roztwory wodne kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 oraz wodorotlenku sodu NaOH , można rozróżnić oba amidy? Zapisz w zeszycie równania zachodzących reakcji.



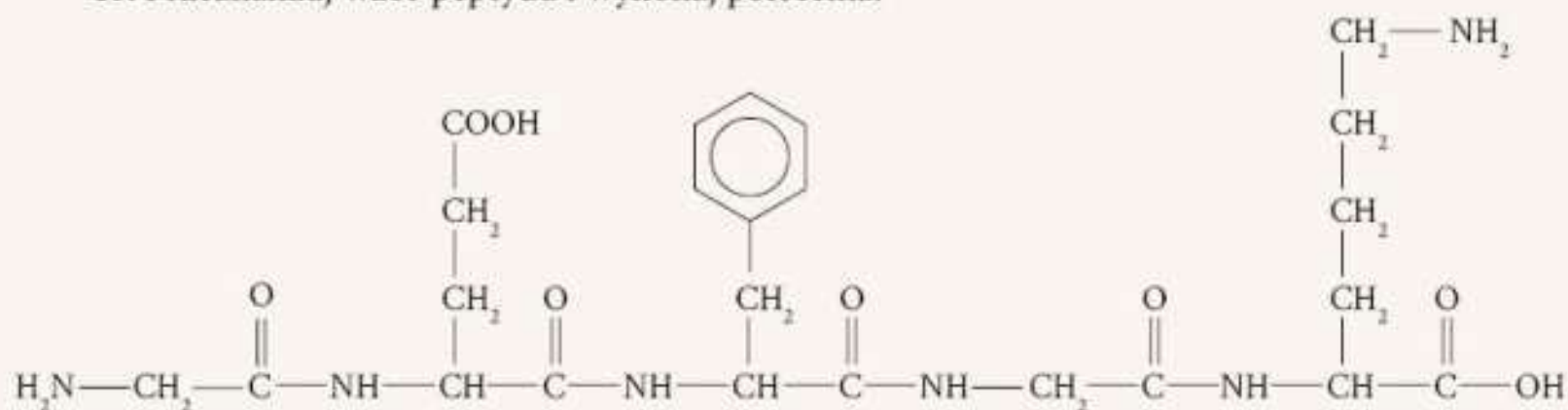
8. Wzór poniżej przedstawia strukturę aminokwasu waliny.



- Jakie cechy budowy waliny uzasadniają zaliczenie jej do grupy aminokwasów?
 - Podaj nazwę systematyczną waliny.
 - Narysuj w zeszycie wzory strukturalne form, w których walina wystąpi w roztworze wodnym o $\text{pH} = 3$, $\text{pH} = 6$ i $\text{pH} = 11$.
 - Czy walina tworzy enancjomery? Jeżeli tak, wskaż asymetryczny atom/ asymetryczne atomy węgla i przedstaw w zeszycie enancjomery w projekcji Fischera.
 - Podaj za pomocą sekwencji skrótów trójliterowych strukturę możliwych dipeptydów i tripeptydów utworzonych z glicyny i waliny.
9. Czym się różni struktura aminokwasu proliny (rys.) od struktury wszystkich pozostałych aminokwasów biogennych? Zaproponuj strukturę dipeptydu utworzonego z dwóch cząstek proliny. Odpowiedź zapisz w zeszycie.



10. Przeanalizuj wzór peptydu i wykonaj polecenia.



- Określ rodzaj tego peptydu pod względem liczby reszt aminokwasowych w cząsteczce (np. dipeptyd, tripetyd).
- Podaj, ile różnych aminokwasów otrzyma się w wyniku hydrolizy kwasowej tego peptydu.
- Wymień nazwy zwyczajowe tych aminokwasów.
- Podaj skrótową nazwę peptydu w postaci sekwencji trójliterowych skrótów.
- Podaj nazwy aminokwasów C-terminalnego i N-terminalnego.
- Odpowiedz, jak należy napisać wzór tego peptydu z uwzględnieniem zdolności grupy aminowej i grupy karboksylowej do występowania w formie zjonizowanej.
- Opisz w zeszycie wynik dodania do tego peptydu roztworu soli miedzi(II) i rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodu.

Odpowiedzi do wybranych zadań

1. Wstęp do chemii organicznej

1. 33%

2. b-f

3. tylko pojedyncze: a, b

jedno podwójne (C=C), pozostałe pojedyncze: c

jedno potrójne, pozostałe pojedyncze: d

4. Polskie Towarzystwo Chemiczne przyznaje Medal imienia Stanisława Kostaneckiego, polskiego chemika (1860–1910), który jest uważany za jednego z twórców Wydziału Chemii na Uniwersytecie w Bernie (Szwajcaria). Był jednym z założycieli Szwajcarskiego Towarzystwa Chemicznego. W Bernie rozwinął prace nad naturalnymi barwnikami żółtymi oraz podstawy nauki o flawonach i flawonoidach.

I Węglowodory

2. Alkany – budowa, nazewnictwo, właściwości fizyczne

3. stan wzbudzony – hybrydyzacja sp^3 , wiązania pojedyncze, kowalencyjne, typu sigma

4. a, c – propan; b – *n*-heksan

5. a, c, f

6. C – 84,2%, H – 15,8%

7. w etanie (0,25 g H)

8. 122 g

3. Alkany – właściwości chemiczne

1. substitucji, bromu, rodniki

2. C_2H_6

3. a) 2-bromopropan b) 3-chloroheptan c) 4-chlorooktan

4. 4 związki:

1-chloroheptan $CH_2Cl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$,

2-chloroheptan $CH_3-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$,

3-chloroheptan $CH_3-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$,

4-chloroheptan $CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-CH_2-CH_2-CH_3$.

5. a) $CH_4 + Br_2 \xrightarrow{\text{światło}} CH_3Br + HBr$

b) $CH_3Br + Br_2 \xrightarrow{\text{światło}} CH_2Br_2 + HBr$

c) $CH_3-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{światło}} CH_3-CH_2Cl + HCl$

6. B

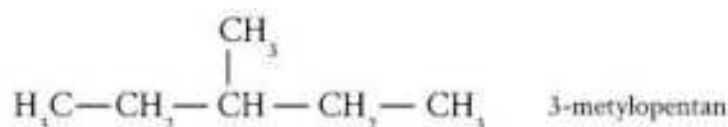
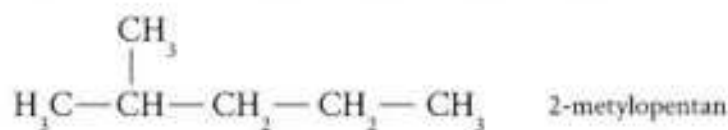
7. oktan

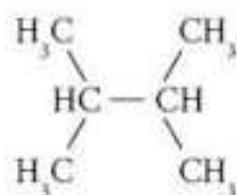
4. Izomeria

1. B, C, D

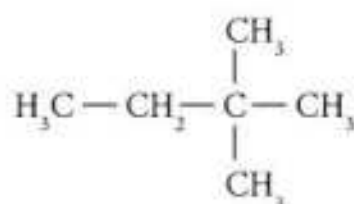
2. c

3. $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ *n*-heksan

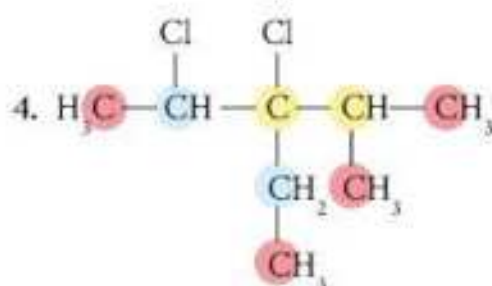




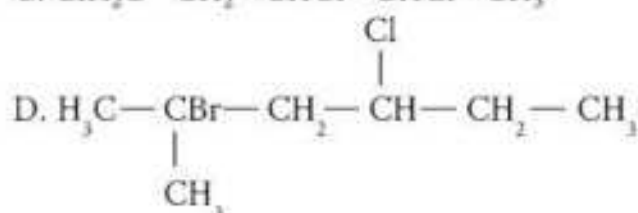
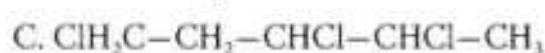
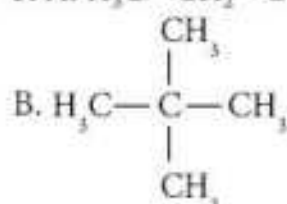
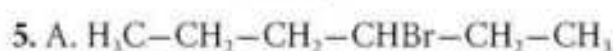
2,2-dimetylobutan



2,2-dimetylobutan



- I-rzędowy
- II-rzędowy
- III-rzędowy



6. a) 2-bromo-3-chloro-4-metylopentan

b) 2-bromo-2-metylopropan

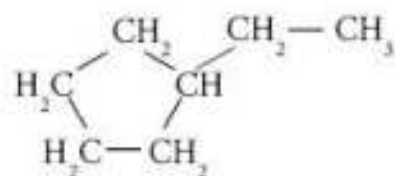
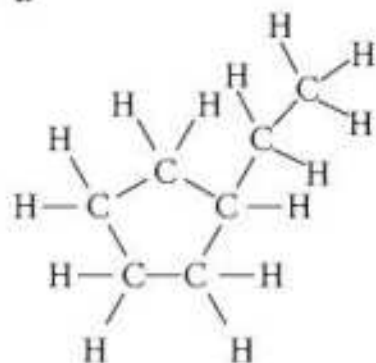
c) 2,3,4-trichloro-1,1,1-trijodo-2,4-dimetyloheksan

d) 2,2-dichloro-4-jodo-4-metyloheksan

7. 1-chloro-2,2-dimetylopropan

5. Cykloalkany

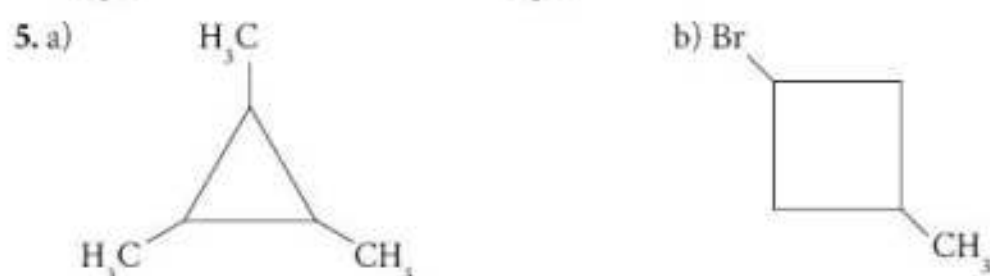
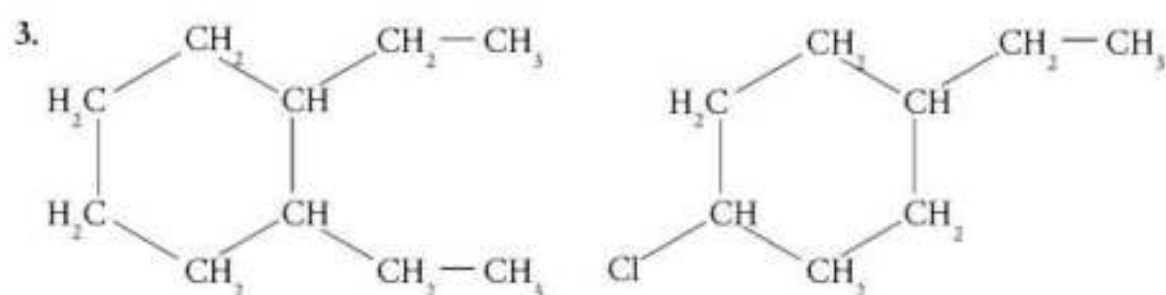
1.



etylocyklopentan

2.





6. a) 1,2,4-trimetylocyklopentan

b) 1-etylo-2-metylocyklopentan

7. a) Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cykloalkanie wyraźnie rośnie jego temperatura wrzenia. W przypadku temperatury topnienia nie można stwierdzić jednoznacznie takiej zależności.

b)

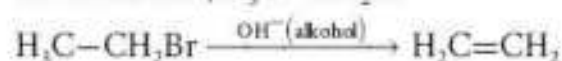
Nazwa cykloalkanu	Stan skupienia w temperaturze 25°C	Stan skupienia w temperaturze 0°C
cyklopropan	gaz	gaz
cyklobutan	gaz	ciecz
cyklopentan	ciecz	ciecz
cykloheksan	ciecz	ciało stałe

6. Alkeny – nazewnictwo, właściwości fizyczne, otrzymywanie

1. $\sigma - 5, \pi - 1$

2. alken, zasady (NaOH lub KOH), eliminacji

3. bromoetan, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$



4. a, b, c

5. A: propan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

B: 2-bromopropan $\text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ lub 1-bromopropan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$

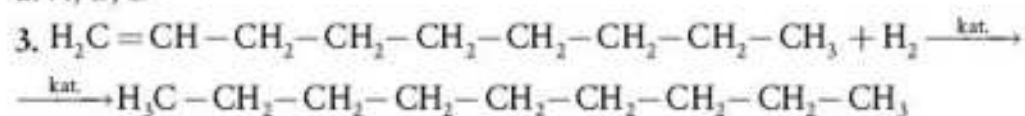
X: substytucja

Y: eliminacja

7. Alkeny – właściwości chemiczne

1. reakcje addycji

2. A, B, D



nonan

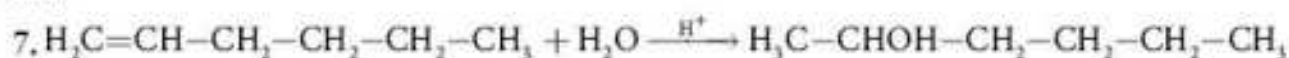
4. 2-chloroheksan



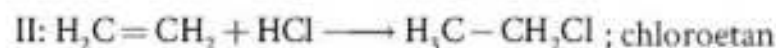
5. substraty: hept-1-en, jodowodór

produkt: 2-jodoheptan

6. B



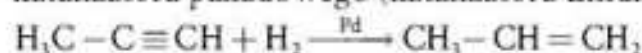
8. X: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, etan; A: Cl_2 , chlor; Y: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, eten; B: HCl , chlorowodór



9. Do obu probówek należy dodać kilka kropel roztworu bromu albo roztworu manganianu(VII) potasu. W probówce, w której nastąpi odbarwienie roztworu bromu lub roztworu manganianu(VII) potasu, będzie alken.

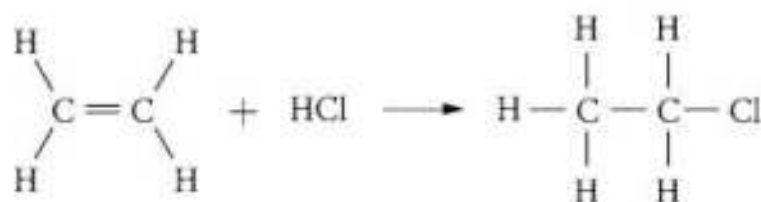
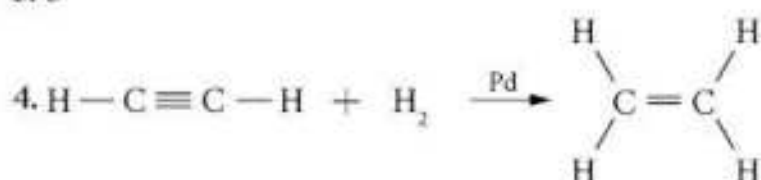
8. Alkiny – budowa, właściwości

1. Trzeba przeprowadzić uwodornianie (reakcję addycji wodoru) do propynu w obecności katalizatora palladowego (katalizatora Lindlara).



2. B, C

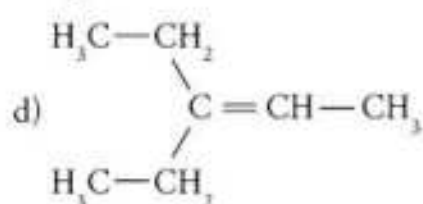
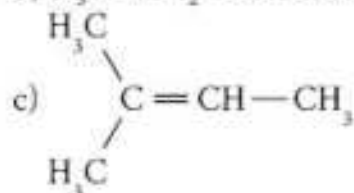
3. b



9. Izomeria węglowodorów

1. a) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



2. a) heks-2-yn

b) okt-4-yn

c) 3-metylopent-1-en

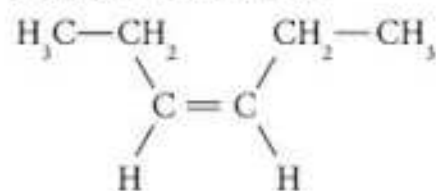
d) heks-2,4-dien

e) 3,3-dimetylobut-1-en

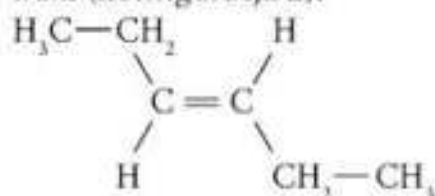
3. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

4. Atomy węgla tworzące wiązanie podwójne muszą być związane z różnymi podstawnikami (grupami atomów lub atomami). Dodatkowo w wypadku izomerii *cis-trans* podstawniki te muszą być parami identyczne.

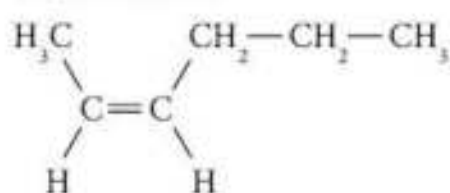
5. *cis* (konfiguracja *Z*):



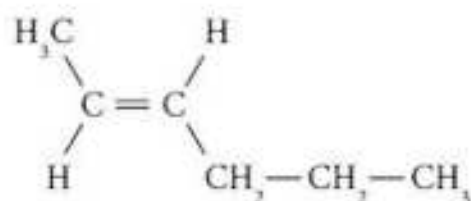
trans (konfiguracja *E*):



6. c) heks-2-en

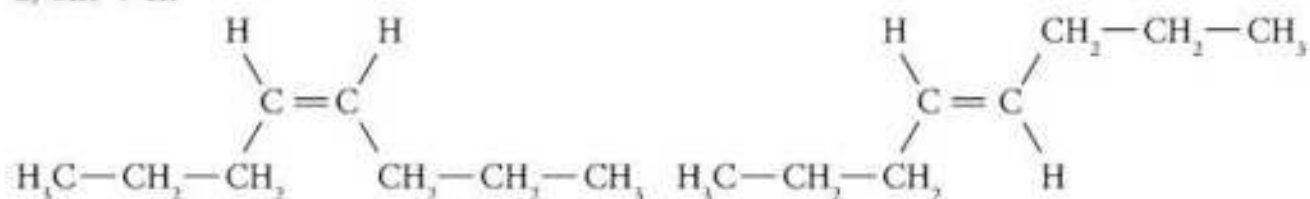


konfiguracja *Z*



konfiguracja *E*

d) okt-4-en



konfiguracja *cis*

konfiguracja *trans*

10. Polimery syntetyczne

1. polimer – związek wielkocząsteczkowy zbudowany z powtarzających się ugrupowań atomów identycznych lub podobnych (zwanymi merami) połączonych za pomocą jednakowych wiązań

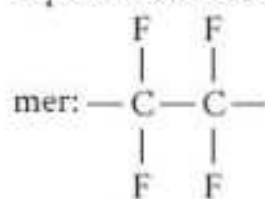
mer – najmniejszy powtarzający się fragment cząsteczki polimeru (pochodzący od użytego substratu w procesie tworzenia tego polimeru)

monomer – związek chemiczny, którego cząsteczki mogą łączyć się w makrocząsteczki (ulegać polimeryzacji)

3.

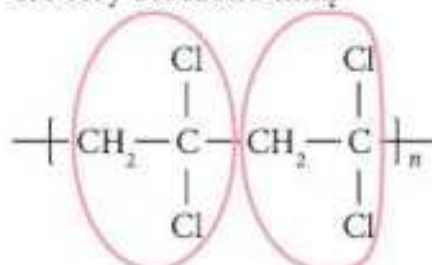
polietylen	eten $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
polipropylen	propen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
poli(chlorek winylu)	chloroeten $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$

5. politetrafluoroetylen



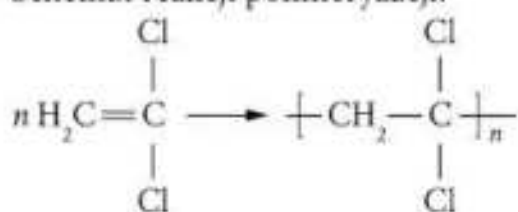
monomer: $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, 1,1,2,2-tetrafluoroeten

6. Mery otoczono linią



Wzór i nazwa monomeru: $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, 1,1-dichloroeten

Schemat reakcji polimeryzacji:



11. Wprowadzenie do węglowodorów aromatycznych

1. A

2. $\sigma-12$, $\pi-1$ (zdelokalizowane)

Podobieństwa: powstają w wyniku bocznego nakładania się niezhybrydizowanych orbitali p atomów węgla.

Różnice: w cząsteczkach alkenów wiązania π są tworzone przez dwa nakładające się orbitale p , natomiast w związkach aromatycznych wiązania te powstają w wyniku nakładania się bocznego sześciu orbitali p .

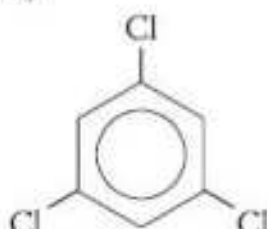
3. prawda – C

falsz – A, B, D

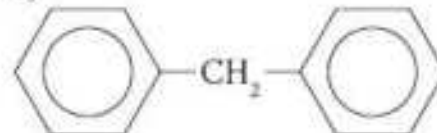
4. a)



b)



c)



5. a) 1,2-dimetylobenzen (1,2-ksylen)

b) 1,4-dinitrobenzen

c) 1,4-dichlorobenzen

d) 2-chloro-1,3-dimetylobenzen

e) 3-fenyl-2,4-dimetylopropan

f) 2-metylo-1,3,5-trinitrobenzen

7. 1. $3\text{C} + \text{CaO} \xrightarrow{\text{temperatura}} \text{CaC}_2 + \text{CO}$

2. $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$

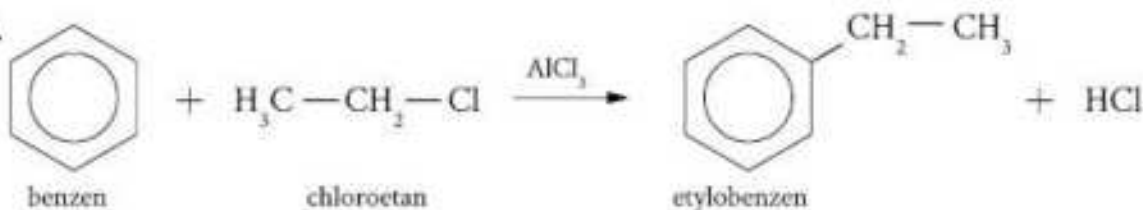
3. $3\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} \text{C}_6\text{H}_6$

12. Właściwości chemiczne benzenu

1. prawda – b, c, d, e

falsz – a, f

2.



3. chlorometan, CH_3Cl

4. B

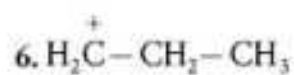
5. $\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

$3\text{C} + \text{CaO} \xrightarrow{\text{temperatura}} \text{CaC}_2 + \text{CO}$

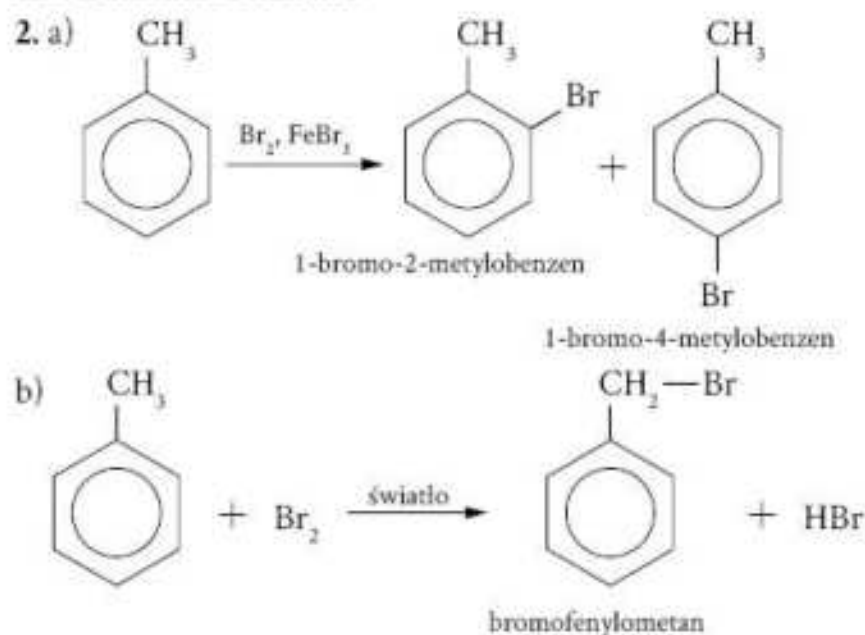
$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$
acetylen (etyń)

$3\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} \text{C}_6\text{H}_6$
acetylen (etyń) benzen

$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
benzen nitrobenzen



13. Pochodne benzenu

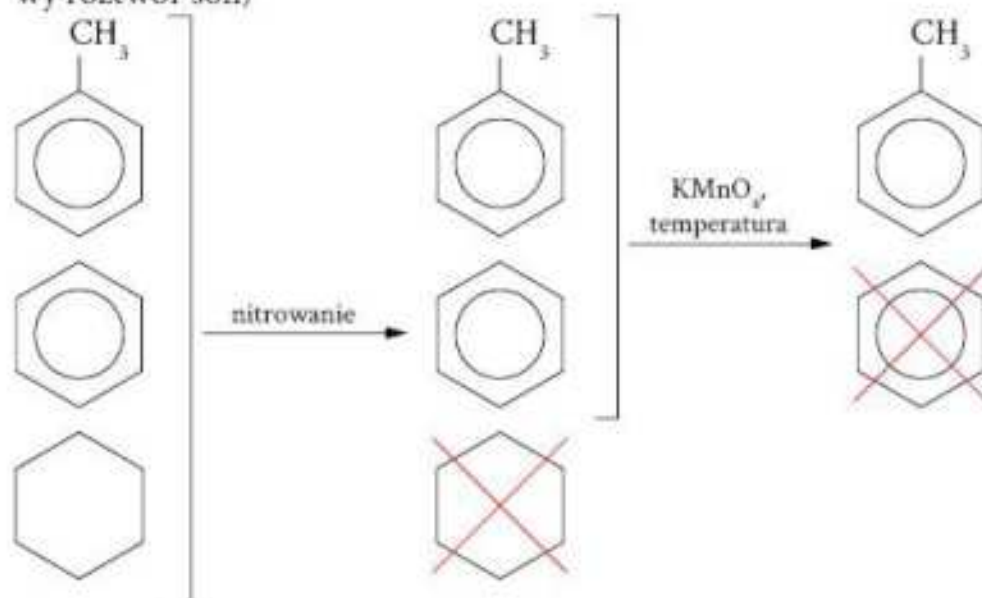


3. b

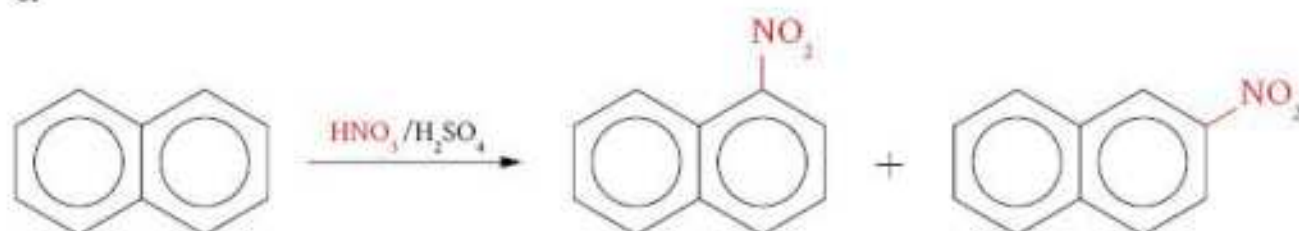
4. czerwony

5.1. Odróżnienie węglowodorów aromatycznych od nasyconych – reakcja nitrowania (nie ulega jej cykloheksan)

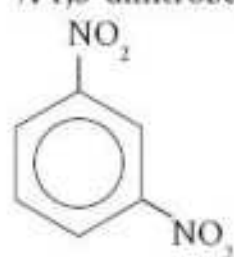
5.2. Odróżnienie benzenu od toluenu – reakcja z manganianem(VII) potasu na gorąco (nie ulega jej benzen – nie odbarwia różowego roztworu soli, toluen – reaguje, odbarwia różowy roztwór soli)



6.



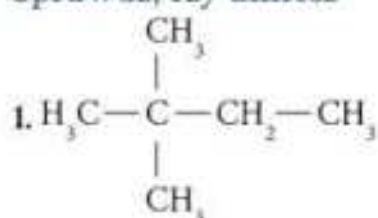
7. 1,3-dinitrobenzen



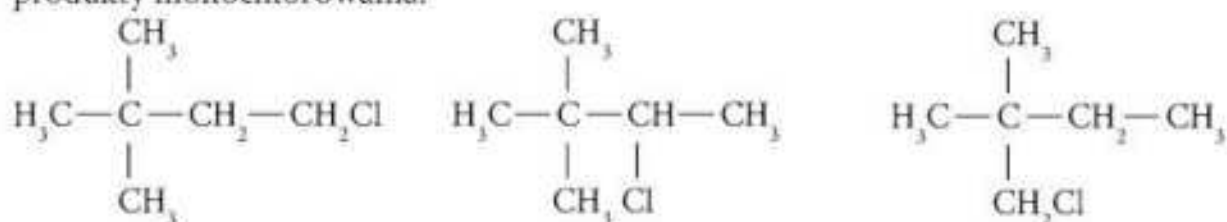
14. Naturalne źródła węglowodorów. Ropa naftowa

2. Proces rozszczepiania dużych cząsteczek związków organicznych na mniejsze cząsteczki; zachodzi w obecności katalizatora lub w wysokiej temperaturze; frakcje: olej napędowy, nafta.
3. Proces przeróbki frakcji zawierających malocząsteczkowe, nierozgałęzione węglowodory, prowadzony w obecności katalizatora, w wysokiej temperaturze i ciśnieniu; w wyniku tego procesu otrzymuje się węglowodory rozgałęzione, nienasycone, cykliczne, aromatyczne i tym samym zwiększa się liczbę oktanową benzyny.
4. benzen – związek aromatyczny o wzorze C_6H_6 , benzyna – mieszanina węglowodorów
5. Im wyższą liczbę oktanową ma benzyna, tym wyższa jest jej jakość.
6. oktan, izomeria konstytucyjna
7. B

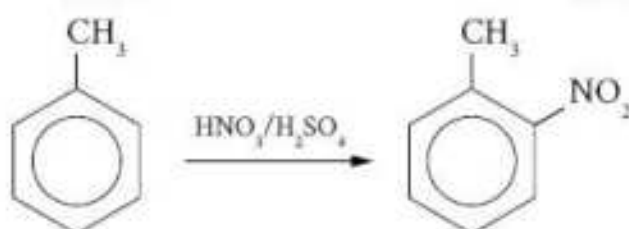
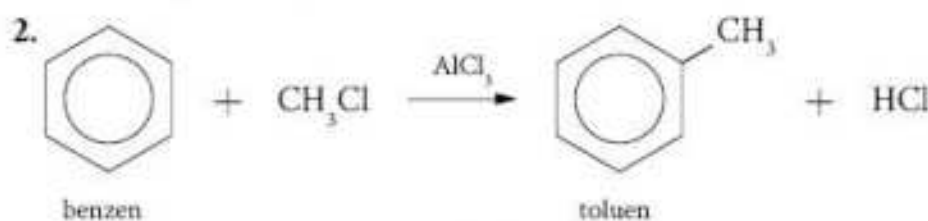
Sprawdź, czy umiesz



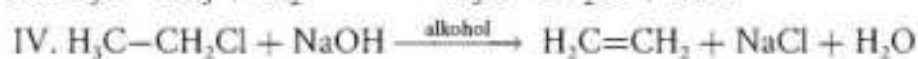
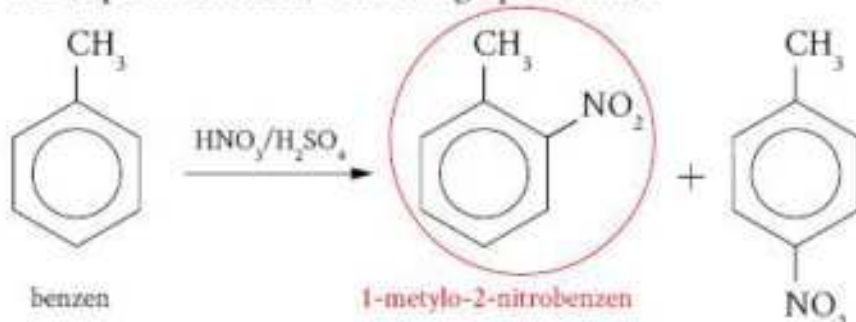
węglowodór 2,2-dimetylobutan
produkty monochlorowania:



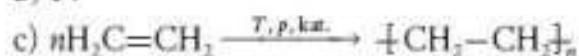
1-chloro-3,3-dimetylobutan 3-chloro-2,2-dimetylobutan 1-chloro-2,2-dimetylobutan



lub (z podkreśleniem właściwego produktu):



b) IV



nazwa: polietylen, mer: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

4. a)

A.	B.	C.	D.
cykloheksan	cykloheksen	heksan (n-heksan)	heks-1-en

b) A i D; C – 6, H – 12

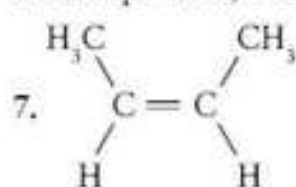
d) B i D

c) B, D, A, C

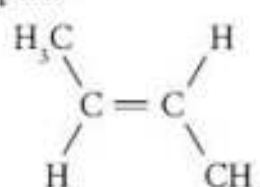
e) B i D

5. P, F, F, P

6. A: hept-1-en, B: toluen C: benzen, D: n-heptan



cis-but-2-en



trans-but-2-en

8. A – V, B – III, C – IV, D – II

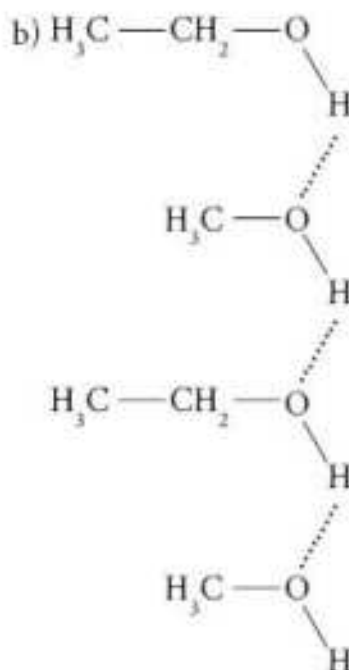
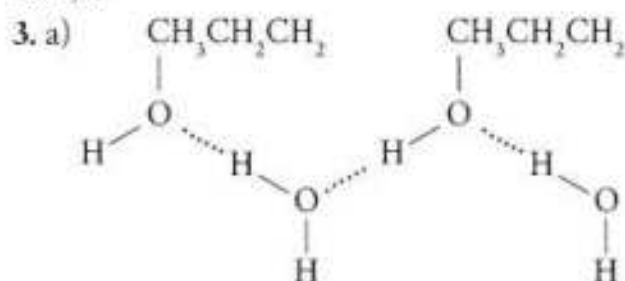
II Alkohole i fenole

1. Alkohole monohydroksylowe – budowa, właściwości fizyczne, otrzymywanie

1. alkohole: pochodne alkanów, w których cząsteczkach jeden lub więcej atomów wodoru jest zastąpionych grupą hydroksylową

alkan-1-ol: alkohol monohydroksylowy, w którego cząsteczkach grupa hydroksylowa znajduje się w przy 1 atomie węgla

2. A, E



odległości pomiędzy cząsteczkami (wiązania wodorowe O H) większe niż między atomami w samej cząsteczce

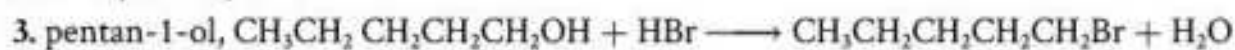
alkohol monohydroksylowy: alkohol zawierający jedną grupę hydroksylową w cząsteczce

5. wszystkie atomy węgla hybrydyzacja sp^3 , $\sigma - 14$, $\pi - 0$

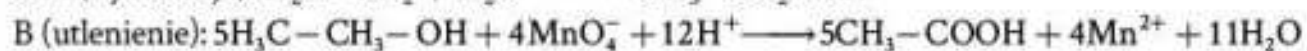
2. Alkohole monohydrosylowe – właściwości chemiczne



2. a – II; b – VI; c – V



4. a, c



3. Izomeria alkoholi. Właściwości fizyczne i chemiczne izomerów

1. izomery położenia grupy hydroksylowej: [a/d, c] i [h, f]

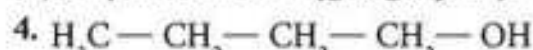
izomery konstytucyjne: a/d, c, e

ten sam związek: a, d

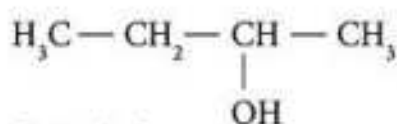
2. a) 2,3-dimetylopentan-3-ol

b) 2,3,3-trimetylobutan-2-ol

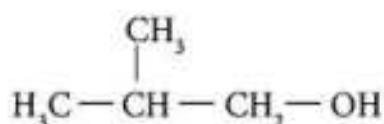
3. jednym atomem węgla, grupa hydroksylowa, grupy hydroksylowej



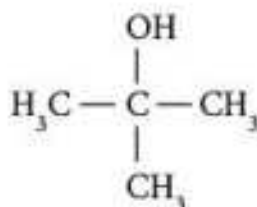
butan-1-ol



butan-2-ol

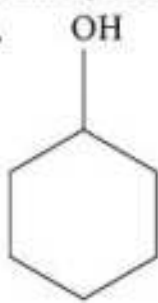


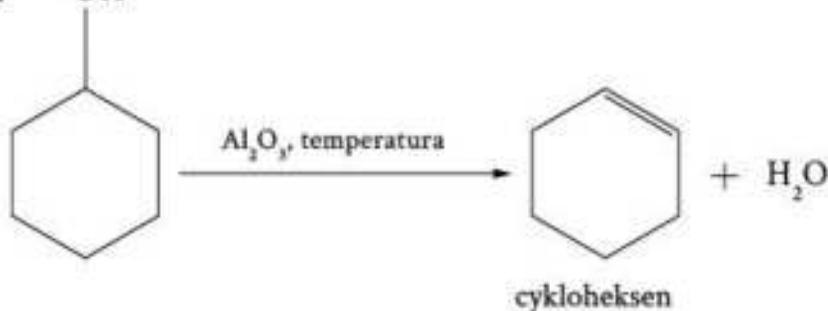
2-metylopropan-1-ol



2-metylopropan-2-ol

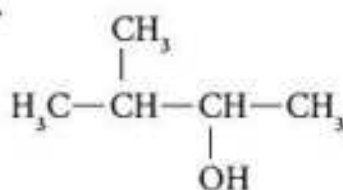
5. alken, substytucji grupy hydroksylowej, większa

6. 

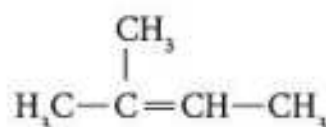


cykloheksen

7.



alkohol: 3-metylobutan-2-ol



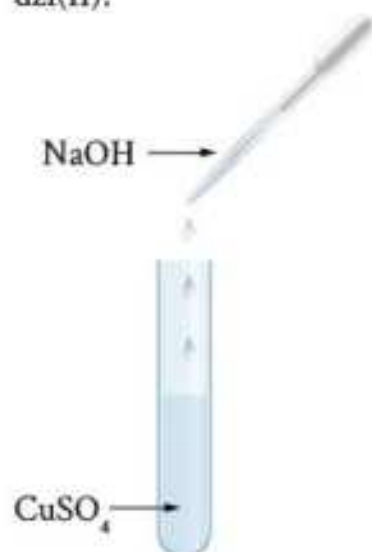
produkt: 2-metylobut-2-en

4. Alkohole polihydroksylowe

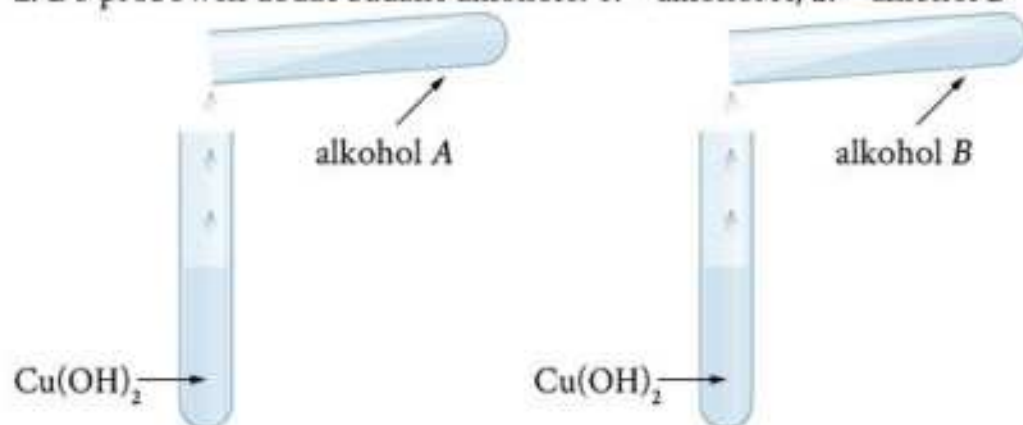
1.D

4. Należy przeprowadzić reakcję obu alkoholi z wodorotlenkiem miedzi(II).

1. Przygotować w dwóch probówkach w jednakowy sposób osad wodorotlenku miedzi(II):



2. Do probówek dodać badane alkohole: 1. – alkohol A, 2. – alkohol B



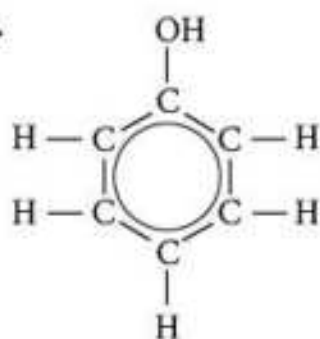
3. Dokładnie wytrząsać zawartość obu probówek.

Propan-1,2,3-triol znajduje się w probówce, w której osad wodorotlenku znika i pojawia się fioletowoniebieski roztwór.

5. B

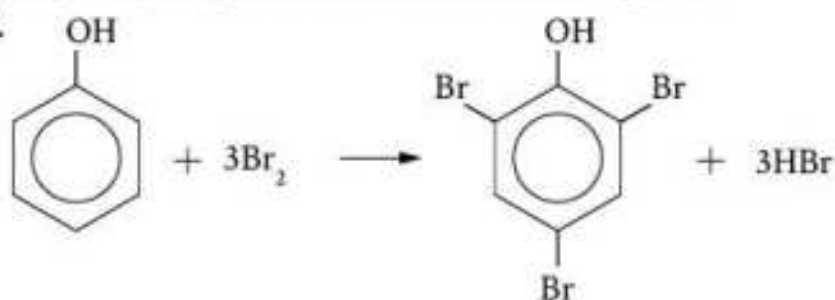
5. Fenole

2.

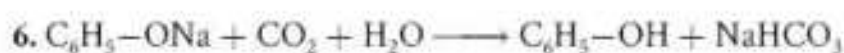


3. Użyto stężonego roztworu kwasu azotowego(V).

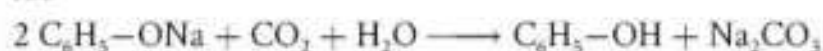
4.



5. Na, NaOH



lub

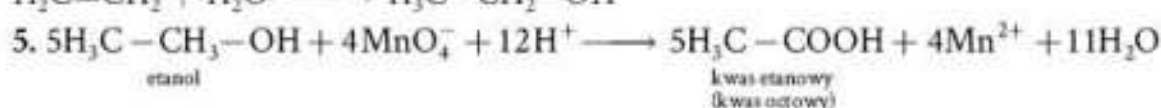
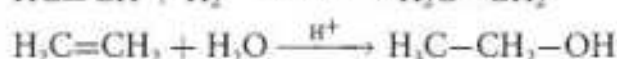
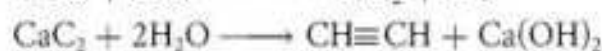


Sprawdź, czy umiesz

1. *n*-dekan, propan-1-ol, gliceryna

2. C

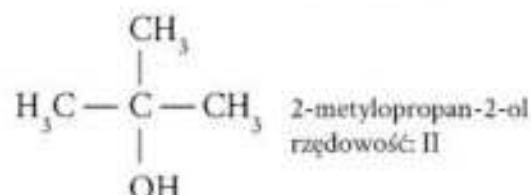
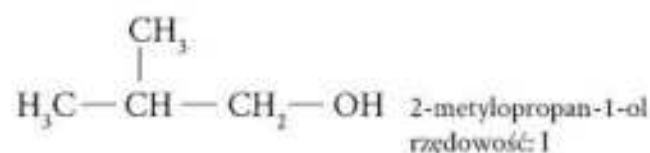
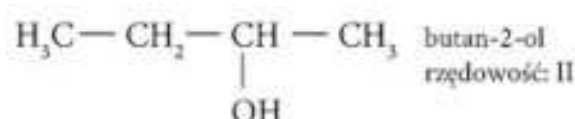
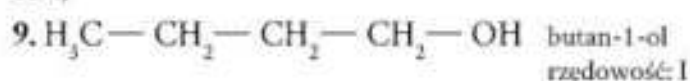
3. propan-2-ol



6. c)

7. P, F, P, P, F

8. a)



10. 4,76 dm³

11. Metanolan sodu w wodzie występuje w postaci jonów: CH₃—O[−] i Na⁺. Jon metanolanowy w roztworze wodnym ulega hydrolizie: CH₃—O[−] + H₂O → CH₃—OH + OH[−].

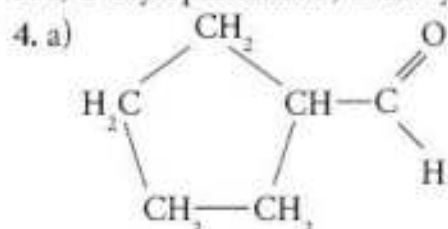
III Organiczne związki karbonylowe. Aldehydy i ketony

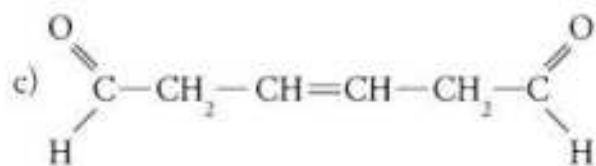
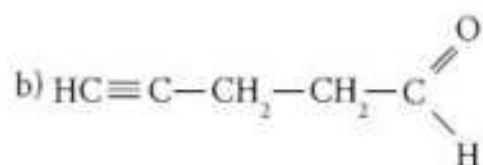
1. Budowa i nazewnictwo aldehydów

1. d

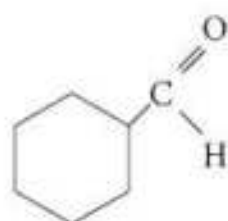
2. I – D, II – C, III – B, IV – A, V – E

3. a) 2-etylopentanal b) 3-metylobutanal c) 2,3-dichlorobutanal





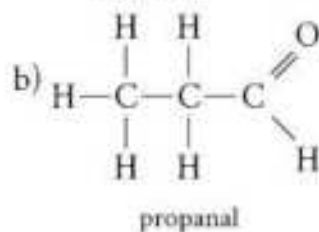
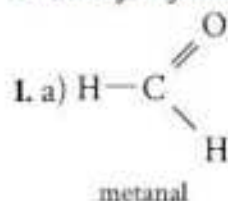
5.



cykloheksanokarboaldehyd

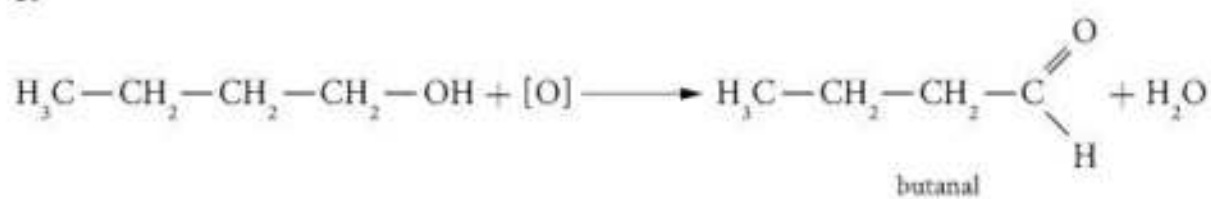
6. Jeden, grupa karbonylowa na każdym z trzech identycznych I-rzędowych węgli da ten sam związek $[\text{CH}_3]_2\text{CHCHO}$.

2. Otrzymywanie aldehydów

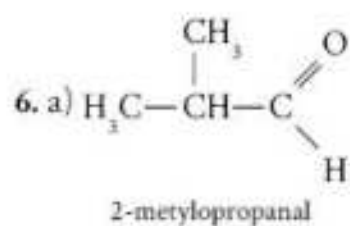
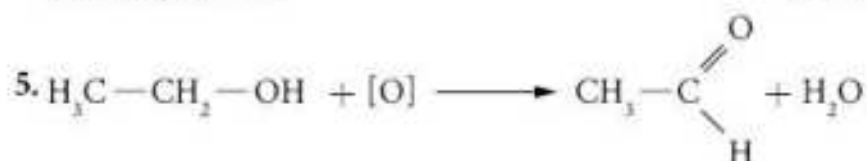
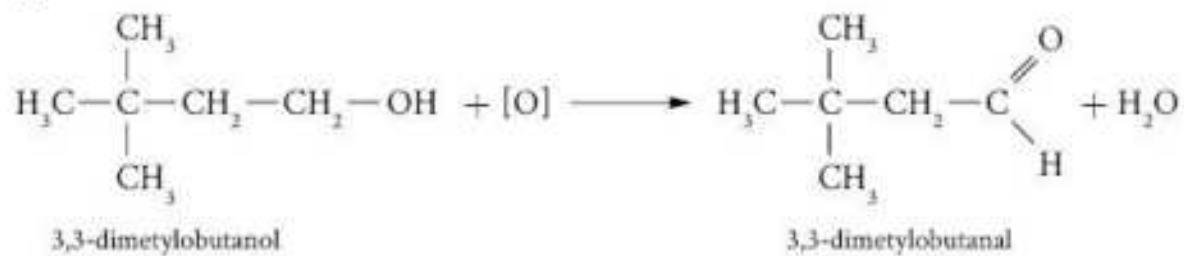


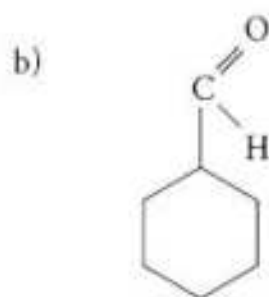
2. a - P; b - F; c - F; d - P

3.



4.





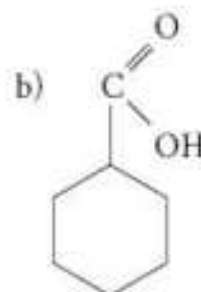
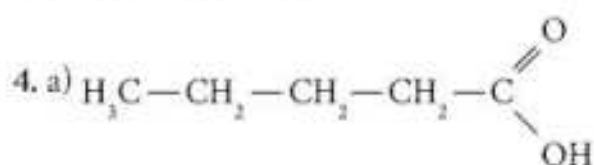
cykloheksanokarboaldehyd

3. Reakcje utleniania i redukcji z udziałem aldehydów

1. a

2. c

3. a – P, b – F, c – P, d – F

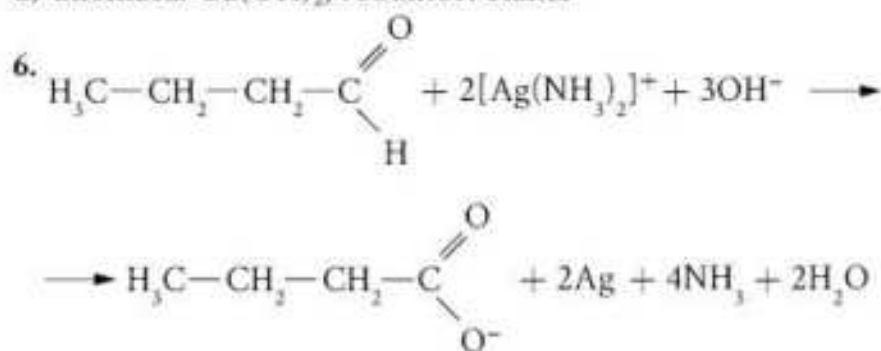


5. a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

b) W warunkach zasadowych.

c) Zmiana z +II na +I.

d) utleniacz: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, reduktor: etanal

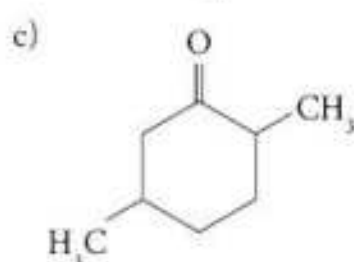
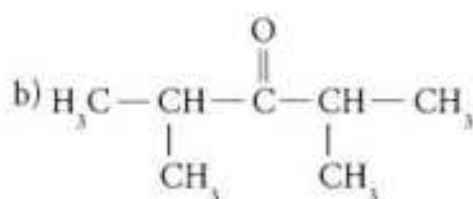
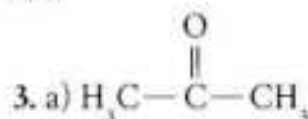


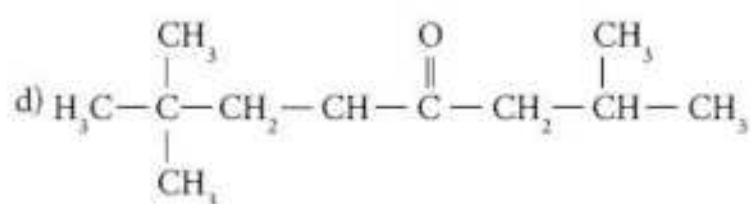
7. Obserwacja: Świeżo strącony niebieski osad $\text{Cu}(\text{OH})_2$ po dodaniu etanalę zmienia się podczas ogrzewania w ceglastoczerwony osad.

4. Budowa i nazewnictwo ketonów

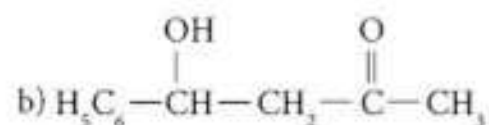
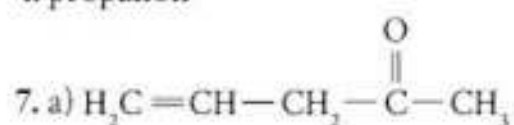
1. Minimalna liczba atomów węgla potrzebna do utworzenia ketonu wynosi trzy: jeden atom węgla dla grupy karbonylowej i po jednym atomie węgla dla każdej z dwóch grup węglowodorowych połączonych z karbonylowym atomem węgla.

2. a

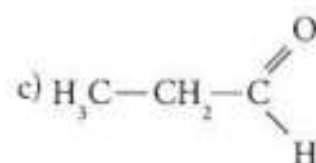
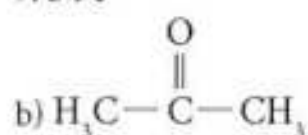




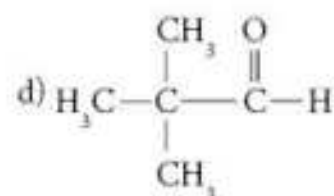
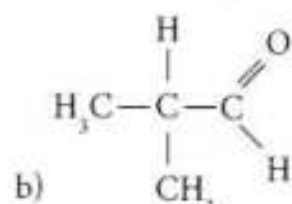
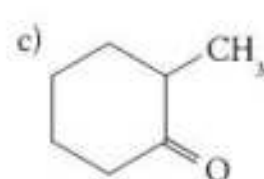
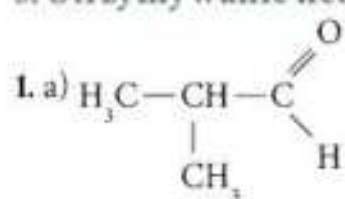
4. propanon



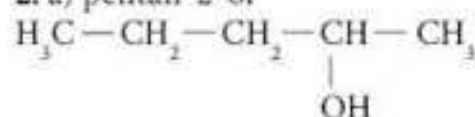
9. b i c



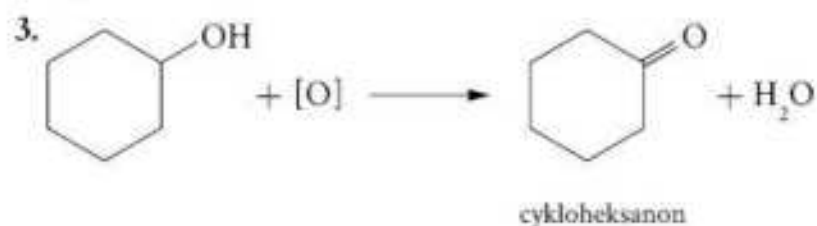
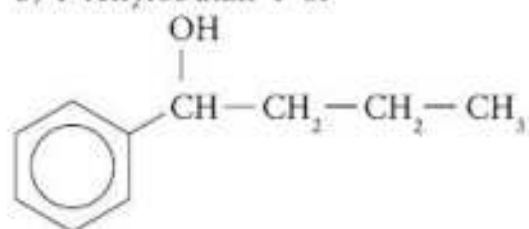
5. Otrzymywanie ketonów



2. a) pentan-2-ol



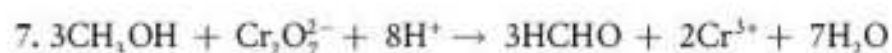
b) 1-fenyllobutan-1-ol



4. c

5. b

6.



8. Probówka I – pomarańczowy roztwór zmienił zabarwienie na zielone

Probówka II – wewnętrzne ściany probówki zostały powleczone lustrzaną warstwą srebra

Probówka III – żadnych zmian

6. Właściwości ketonów. Sposoby odróżniania aldehydów od ketonów

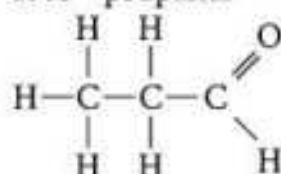
1. Aldehydy są reduktorami, ketony zaś nie.

2. a) aldehydy

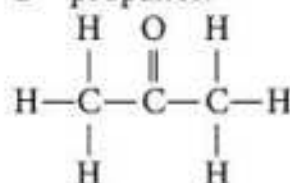
b) ketony

c) nie ulegają reakcji

3. A – propanal



B – propanon



4. Probówka I – brak reakcji

Probówka II – powstaje czerwony osad

Probówka III – brak reakcji

Probówka IV – tworzy się lustro srebrne

5. d

6. 1 i 2.

7. Fizyczne właściwości aldehydów i ketonów

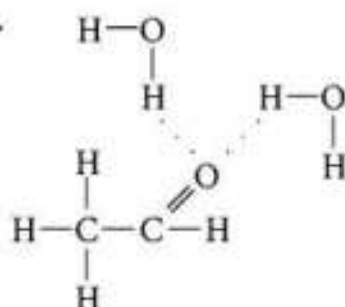
1. A – P, B – P, C – F, D – F, E – P

2. d

3. Ponieważ nie mają atomu wodoru przy atomie tlenu.

4. Propanon jest mniejszą cząsteczką od heptan-4-onu, dlatego silniej oddziałuje z wodą. Tworzy z wodą wiązania wodorowe. Cząsteczka heptan-4-onu bardziej przypomina węglowodór, więc mniej korzystnie oddziałuje z wodą.

5.



8. Zastosowania aldehydów i ketonów

1. b, d, e

2. I – C, II – D, III – A, IV – B

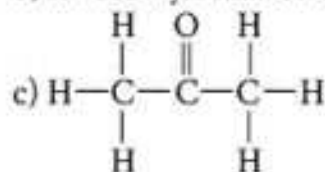
3. migdałach, nie jest, metanal, gazem, jest, witamina K

4. I – C, D, II – B, III – B, D, IV – A

5. a – do produkcji kwasu octowego, b – rozpuszczalnik organiczny o dużej polarności, c – do wyrobu tworzyw sztucznych

7. a) a. propanon, b. propanal

b) kwasowy roztwór dichromianu(VI) potasu



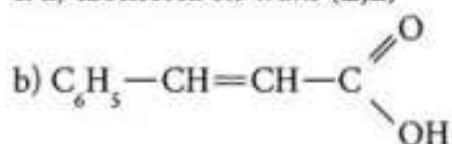
d) związek a – brak widocznych objawów reakcji

związek b – na wewnętrznych ściankach probówki pojawiło się metaliczne srebro

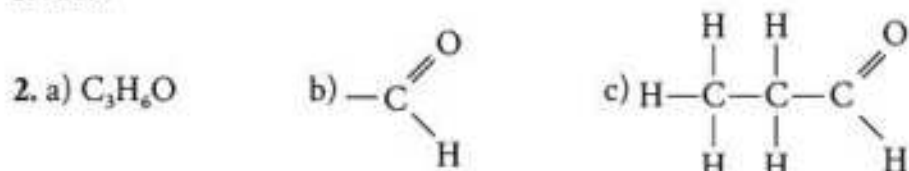
e) Rozpuszczalnik substancji zarówno polarnych, jak i niepolarnych.

Sprawdź, czy umiesz

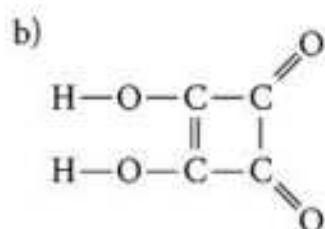
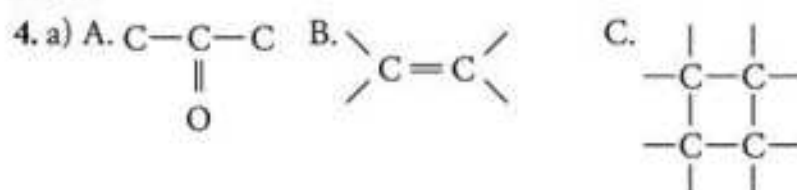
1. a) izomeria *cis-trans* (Z,E)



c) Dodać do każdego związku roztwór zawierający jony diaminasrebra(I). Tylko aldehyd cynamonowy, który ma grupę aldehydową, da na ściankach naczynia nalot metalicznego srebra.

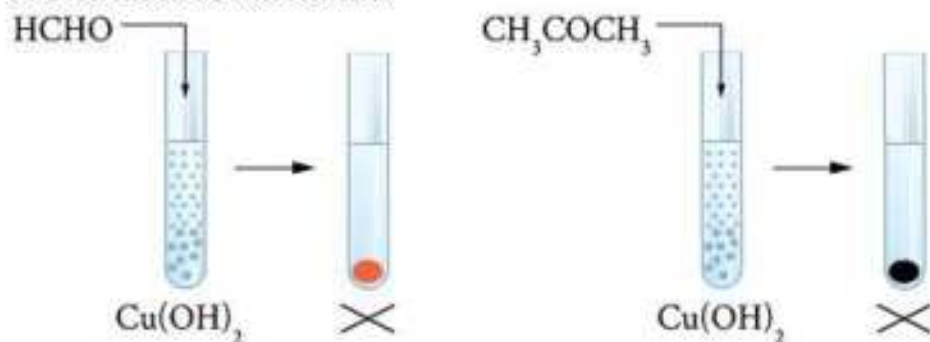


3. a i c



c) odbarwienie wody bromowej, addycja

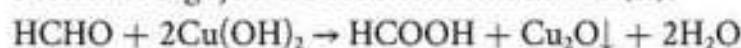
5. Schemat doświadczenia:



Obserwacje: Granatowy osad podczas ogrzewania z metanalem zmienia się w osad ceglastoczerwony. Z propanonem z granatowego osadu powstaje czarny osad.

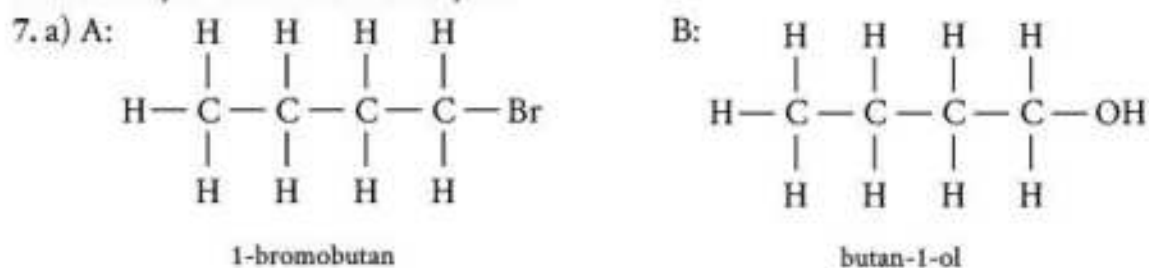
Wnioski:

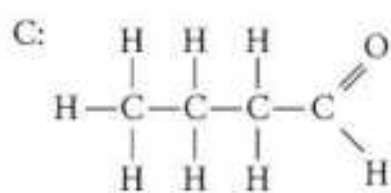
Metanal reaguje z wodorotlenkiem miedzi(II).



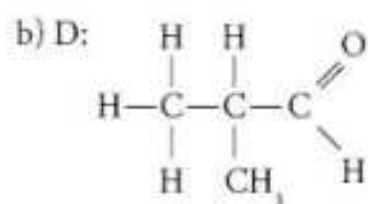
Propanon nie ulega takiej reakcji.

6. A. propan-1-ol lub propan-2-ol, B. propanal lub propanon, C. może być butanalem, D. może być kwasem butanowym.

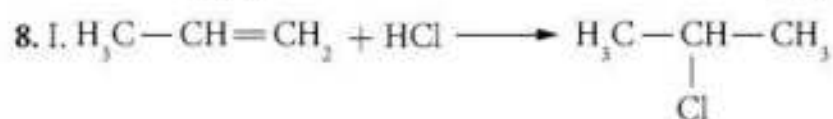




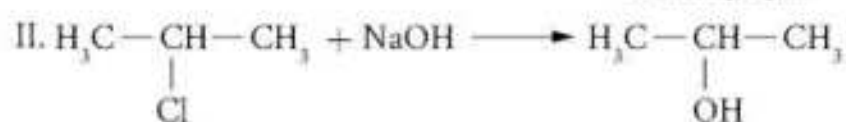
butanal



2-metylopropanal

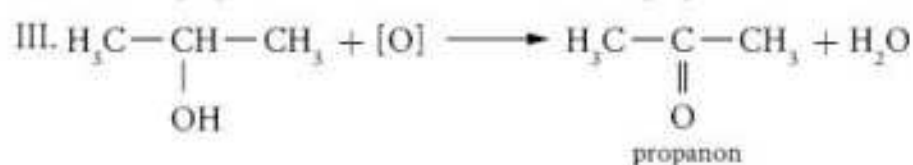


2-chloropropan



2-chloropropan

propan-2-ol

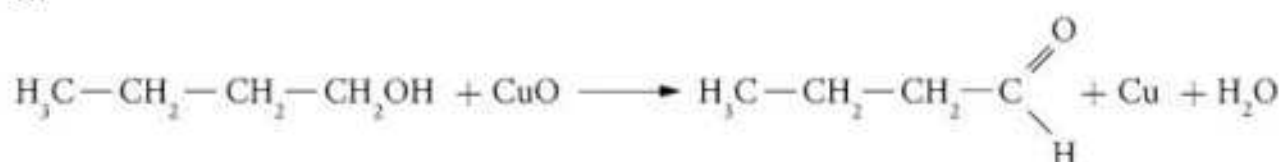


propanon

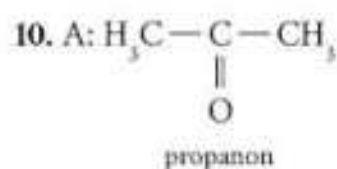
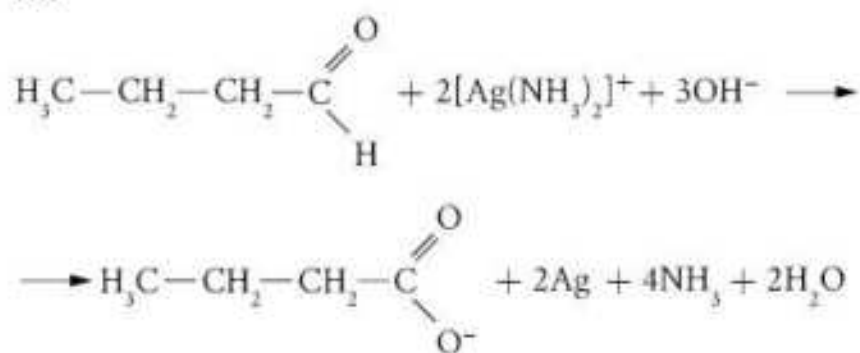
9. I.



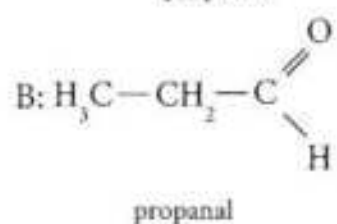
II.



III.



propanon

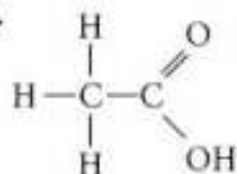


propanal

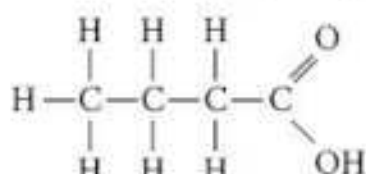
IV Kwasy karboksylowe

1. Nazewnictwo i budowa kwasów karboksylowych

2.



kwas etanowy



kwas butanowy

3. c

4. a) kwas 2-chloro-3-metylobutanowy b) kwas 3-chloro-2-metylobutanowy c) kwas 3-chloro-3-metylobutanowy d) kwas 2-chloro-2-metylobutanowy

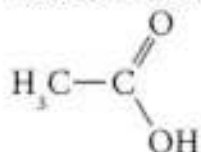
5. a) I – kwas heksanowy II – kwas heks-3-enowy, III – kwas 2-etylobutanowy, IV – 2-etylobutanal

b) a i c

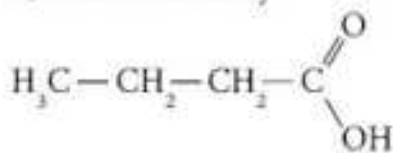
2. Otrzymywanie kwasów karboksylowych

1. a – P, b – F, c – P, d – P

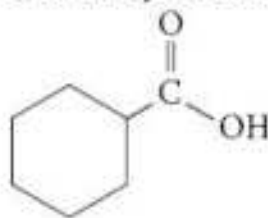
2. a) kwas etanowy



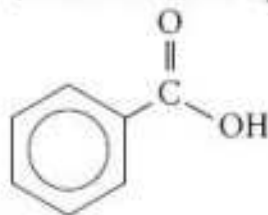
b) kwas butanowy



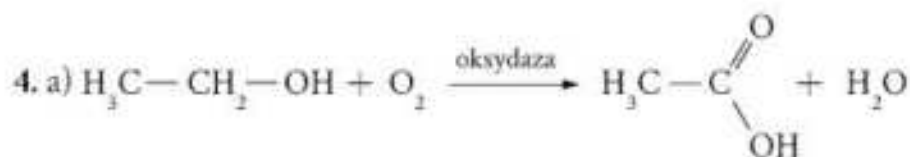
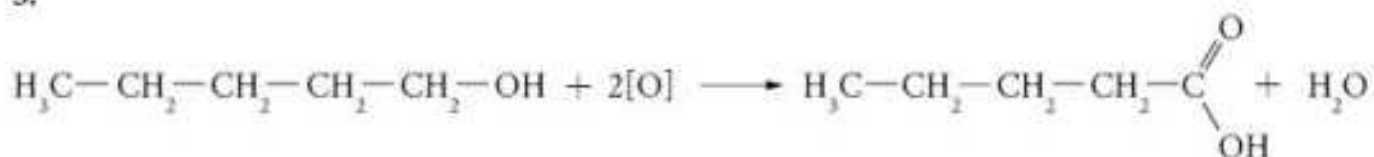
c) kwas cykloheksanokarboksylowy



d) kwas benzenokarboksylowy
(kwas benzoowy)

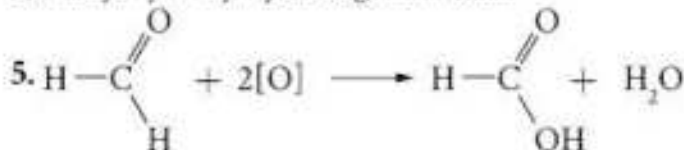


3.



b) Tlen z powietrza.

c) Enzymy w żywych organizmach.



3. Badanie właściwości kwasu mrówkowego

1. A – F, B – P, C – F, D – F, E – P, F – P

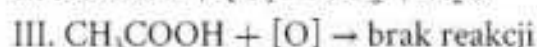
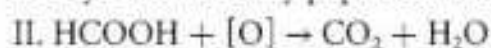
2. Kwas mrówkowy ma właściwości redukujące, a kwas octowy takich właściwości nie ma.

3. $\text{HCOOH} + [\text{O}] \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

4. a) Nastąpi zmiana barwy roztworu z fioletowej na bezbarwną i wydzielanie gazu.
b) Strąci się czarny osad.

5. Można przeprowadzić następujące doświadczenia:

I. Użyć uniwersalny papierek wskaźnikowy i obserwować zmianę barwy.

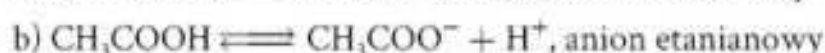
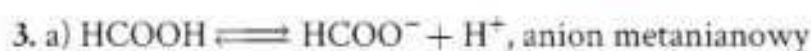
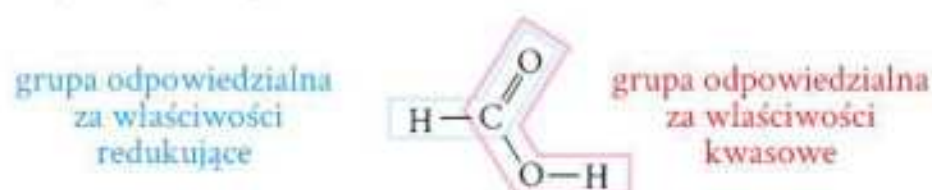


Doświadczenie I umożliwia rozróżnienie kwasu octowego i kwasu mrówkowego od propanonu. Doświadczenia II i III umożliwiają odróżnienie kwasu mrówkowego od kwasu octowego.

4. Struktura a właściwości kwasów karboksylowych

1. A – P, B – F, C – F, D – P

2.



4. Lodowaty kwas octowy występuje wyłącznie w formie cząsteczek, dlatego żarówka się nie świeci. Dodanie wody umożliwia proces dysocjacji elektrolitycznej kwasu octowego. Poruszające się jony CH_3COO^- i H_3O^+ przenoszą ładunki elektryczne, powodując przewodzenie prądu elektrycznego przez roztwór. W miarę dodawania wody wzrasta stężenie jonów w roztworze i świecenie żarówki staje się silniejsze.

5.

kwas octowy	kwas stearynowy
B, C, D, E	A, F

6. Za dobrą rozpuszczalność w wodzie odpowiada polarna grupa karboksylowa. Grupa węglowodorowa zmniejsza rozpuszczalność w wodzie.

7. heptanal, heptan-1-ol, kwas pentanowy

8. a) Najwyższą temperaturę wrzenia będzie miał kwas oktanowy, ponieważ jego masa cząsteczkowa jest największa.

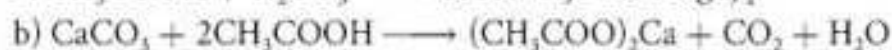
b) Najlepszą rozpuszczalność w wodzie będzie miał kwas butanowy, ponieważ w tym kwasie polarna grupa karboksylowa będzie miała największy wpływ na właściwości związku ze względu na niewielką długość niepolarnego łańcucha węglowego.

9. Cząsteczki tych związków zbudowane są z niewielkich grup węglowodorowych, które są apolarne, oraz fragmentów polarnych, które umożliwiają tworzenie wiązań wodorowych z cząsteczkami wody. Z tego wynika bardzo dobra rozpuszczalność w wodzie.

10. gazowana woda mineralna, świeżo przygotowana woda stołowa, coca-cola

5. Względna moc kwasów organicznych i nieorganicznych

1. Wszystkie w wodzie odszczepiają jon H^+ .



5. kwas azotowy(V), kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas węglowy

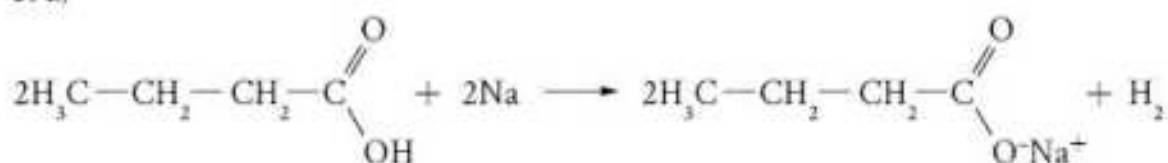
6. To oznacza, że tylko niewielka część cząsteczek kwasu dysocjuje w roztworze wodnym, większość z nich pozostaje niedysocjowana.

6. Reakcje z udziałem kwasów, w których powstają sole, estry i amidy

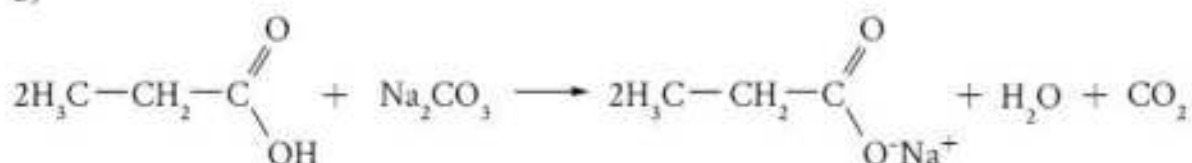
1. jonowymi, jonowe, kowalencyjnych, wzrasta

2. A – P, B – F, C – F, D – P, E – P

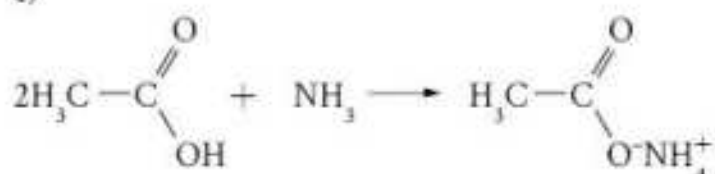
3. a)



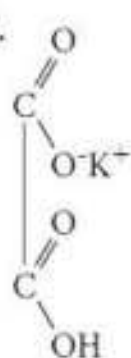
b)



c)



4.

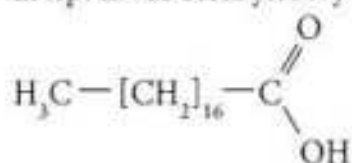


5. a) etanian sodu b) metanian sodu c) propanian magnezu

7. Rodzaje kwasów tłuszczowych

1. np. kwas oleinowy $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$

2. np. kwas stearynowy



3. A – P, B – F, C – F, D – P, E – F

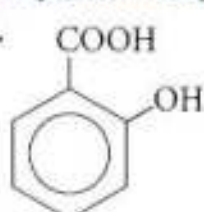
4. $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}=\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3[\text{CH}_2]_7[\text{CHBr}]_2[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$

5. a, b, d, e

6. b

9. Hydrokwasy

3.



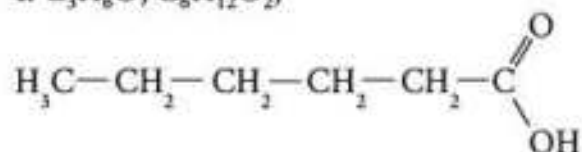
4. I – C, II – D, III – B, IV – A

5. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^- + \text{H}^+$

6. A – II, B – IV, C – V, D – III, E – I
 7. A – IV, B – VI, C – I, D – V, E – III, F – II

Sprawdź, czy umiesz

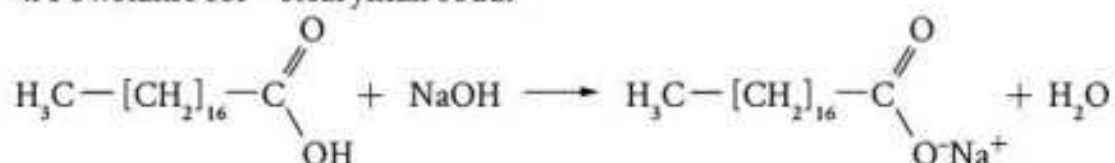
1. C_3H_6O , $C_6H_{12}O_2$,



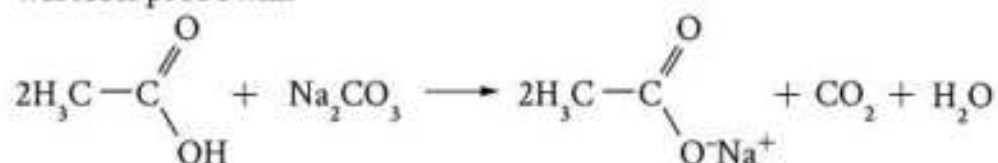
2. a) I – kwas metanowy, II – propanon, III – kwas etanowy
 b) tlenek węgla(IV)

3. a

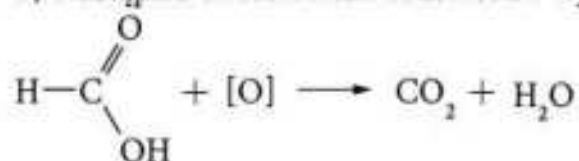
4. Powstanie sól – stearynian sodu.



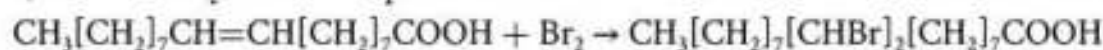
5. a) Z roztworu energicznie wydobywają się pęcherzyki gazu powodujące spienienie zawartości probówki.



- b) Nastąpiło odbarwienie roztworu i wydzielal się bezbarwny gaz.



- c) Roztwór się odbarwił i powstał osad.



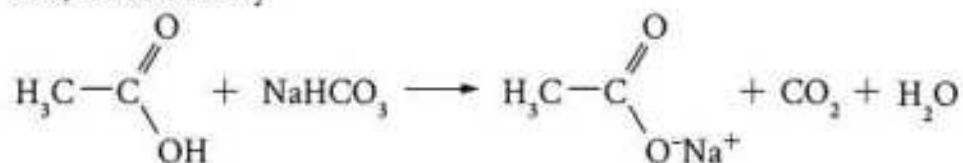
6. a) $[COOH]_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

- b) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

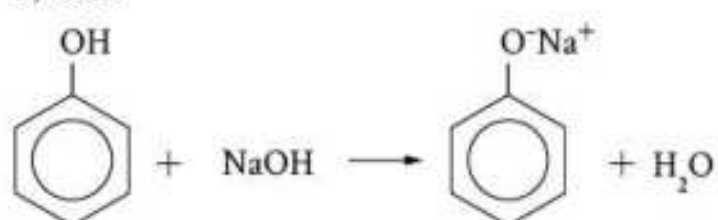
- c) $2MnO_4^- + 5[COOH]_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$

7. Temperatura wrzenia kwasu propanowego ok. $141^\circ C$, temperatura wrzenia kwasu heksanowego ok. $202^\circ C$.

8. a) kwas octowy



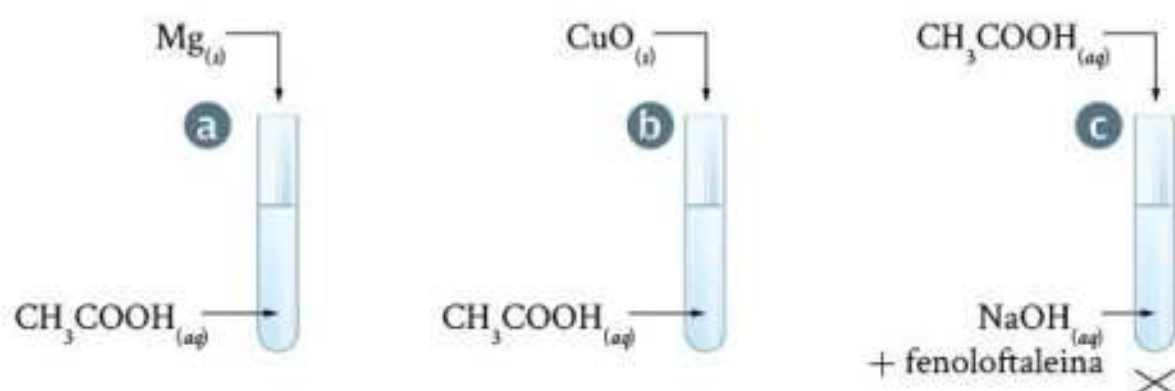
- b) fenol



- c) etanol, $2H_3C-CH_2-OH + 2Na \rightarrow 2H_3C-CH_2-ONa + H_2$

9. a) Wybrane odczynniki: $Mg_{(s)}$, $CuO_{(s)}$, $NaOH_{(aq)}$, fenoloftaleina, $CH_3COOH_{(aq)}$

- b) Schemat doświadczenia;



c) Magnez reagował z kwasem octowym z wydzieleniem bezbarwnego gazu. Czarny tlenek miedzi(II) reagował z kwasem octowym, dając roztwór w kolorze niebieskim. W roztworze z wodorotlenkiem sodu pod wpływem kwasu octowego zniknęło malinowe zabarwienie wskaźnika.

d) Kwas octowy reagował w podobny sposób jak kwasy nieorganiczne. Reagował z metalem, dając sól – octan magnezu i wodór, z tlenkiem metalu tworząc sól – octan miedzi(II) i wodę oraz z zasadą sodową, zobojętniając ją, w wyniku czego powstała sól – octan sodu i woda.

10. a) czerwony, niebieski



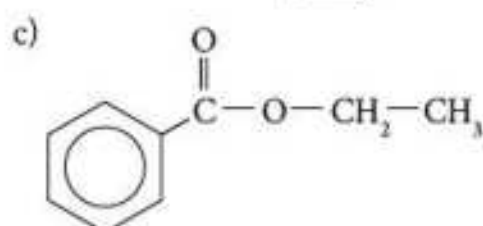
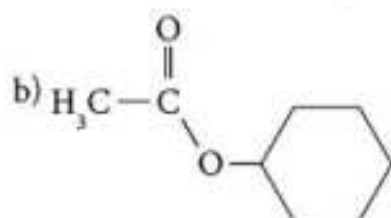
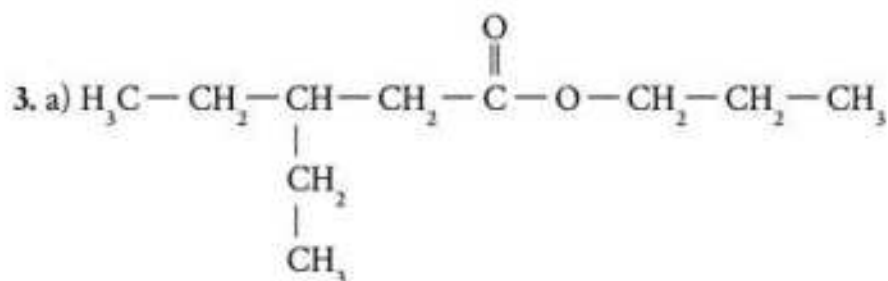
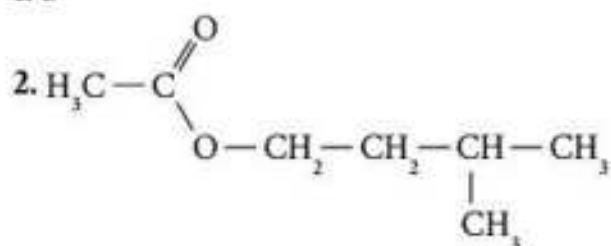
11. 1 – F, 2 – P, 3 – P

12. c

V Estry i tłuszcze

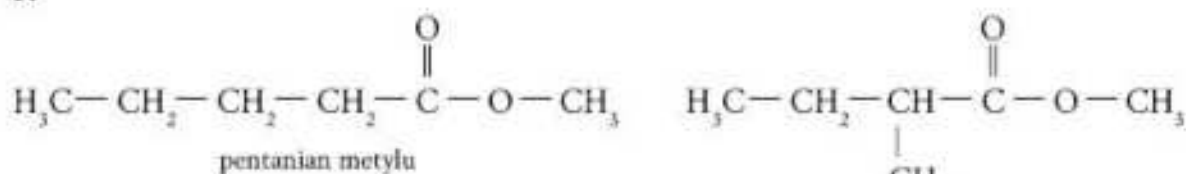
1. Budowa i nazewnictwo estrów kwasów karboksylowych

1. b



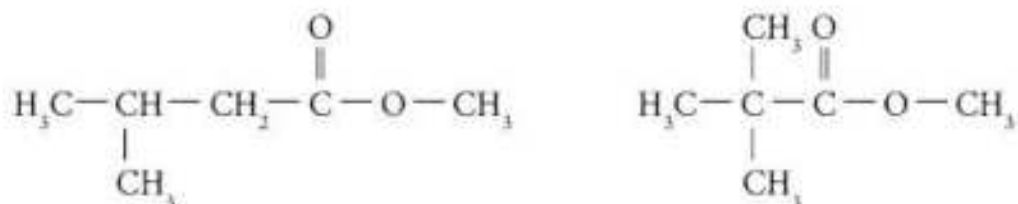
4. a) metanian butylu, b) pentanian metylu c) propanian pentylu

5.



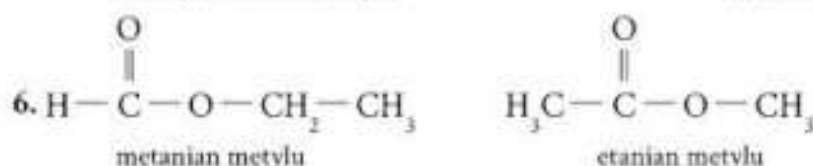
pentanian metylu

2-metylobutanian metylu



3-metylobutanian metylu

2,2-dimetylopropanian metylu



metanian metylu

etanian metylu

7. a i d

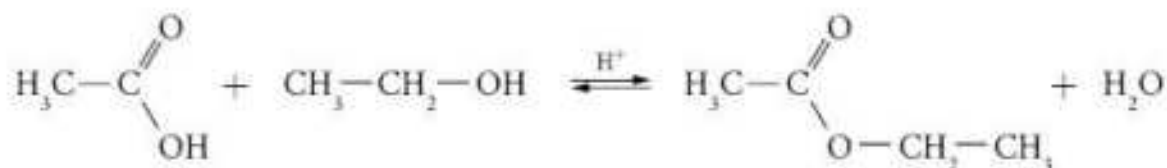
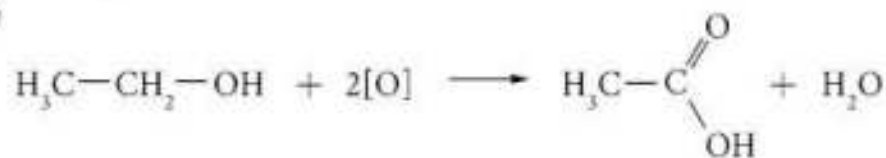
2. Otrzymywanie estrów

1. Odpowiednio w kolejności: mrówczan etylu, woda, estryfikacji, katalizatora.

2. A – P, B – P, C – F, D – P

3. a) Utlenić etanol do kwasu karboksylowego, stosując kwaśny roztwór KMnO_4 . Otrzymany kwas karboksylowy ogrzać z etanolem w obecności niewielkiej ilości stężonego kwasu siarkowego(VI).

b)



c) etanian etylu

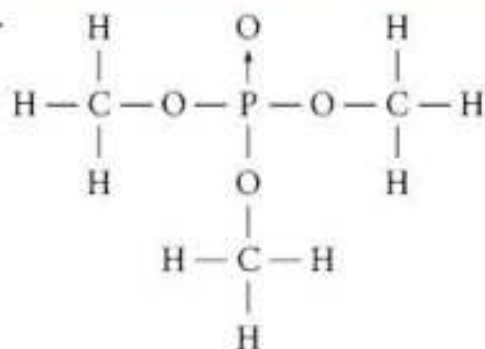
4. a) kwas heksanowy, etanol, heksanian etylu

b) kwas benzoesowy, propan-1-ol, benzoesan propylu

c) kwas 3-fenylpropanowy, etanol, ester etylowy kwasu 3-fenylpropanowego

3. Estrы kwasów nieorganicznych i hydroksykwasów

1.



2. A – III, B – I, C – II

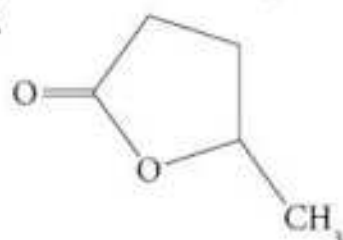
3. Obecność stężonego kwasu siarkowego(VI), podwyższenie temperatury.

4. wodorosiarczan(VI) metylu

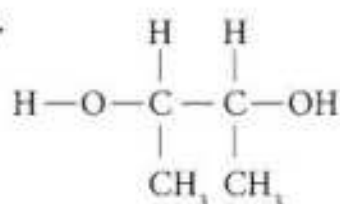
5. Im większa wartość stałej równowagi, tym więcej produktów w mieszaninie reakcyjnej i tym łatwiej zachodzi reakcja. Alkohole I-rzędowe, metanol i propan-1-ol, mają największe wartości K , a zatem są najłatwiejsze do estryfikacji. Propan-2-ol, alkohol II-rzędowy, ma nieco mniejszą wartość K , więc reakcja zachodzi z pewnymi trudnościami. Bardzo mała wartość K dla 2-metylopropan-2-olu oznacza, że III-rzędowy alkohol prawie nie reaguje.

6. Lakton kwasu 3-hydroksypropionowego.

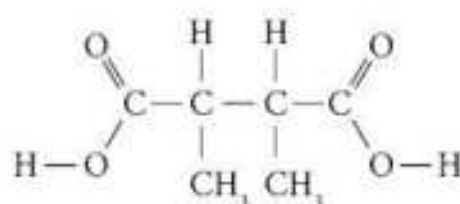
7.



8.



butano-2,3-diol



kwas 2,3-dimetylobutanodiowy

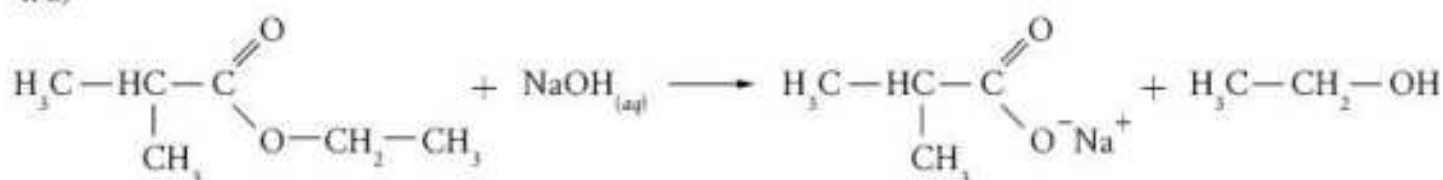
4. Właściwości estrów

1. a – F, b – F, c – F, d – F

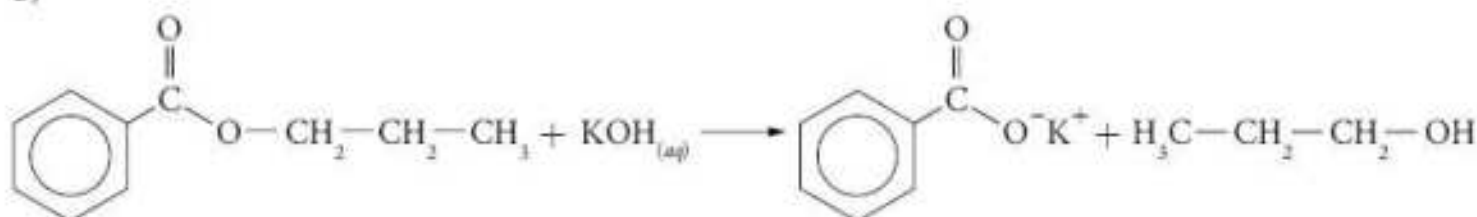
2. b, c

3. a) kwas propanowy i metanol, b) propanian sodu i metanol

4. a)



b)



5. c

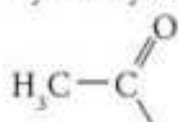
6. Jedyną różnicą jest to, że w przypadku estryfikacji używamy stężonego kwasu jako katalizatora, a w reakcji hydrolizy można stosować rozcieńczony kwas.

7. d

5. Zastosowania estrów

1. Grupa karboksylowa, grupa estrowa.

2. Kwas salicylowy jest hydrokyskwasem, natomiast w aspirynie wodór w grupie hydroksylowej jest zastąpiony przez grupę acetylową.

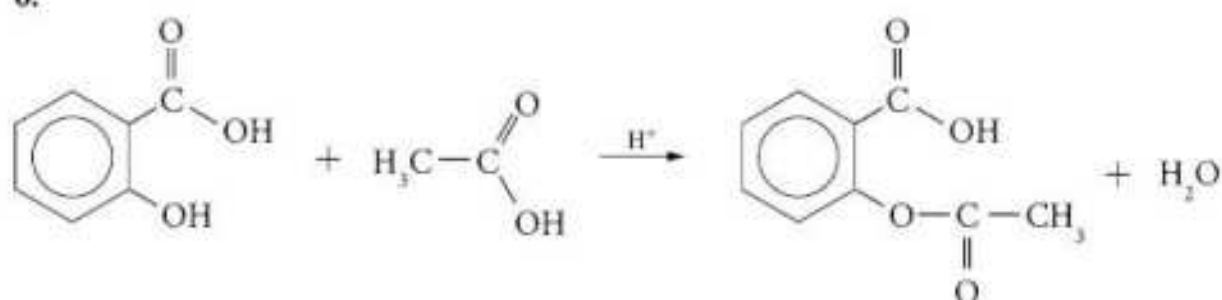


3. Ponieważ jest to pochodna kwasu salicylowego zawierająca grupę acetylową $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})$ w cząsteczce.

4. Octan etylu. Jest stosowany jako rozpuszczalnik farb i lakierów oraz jako zmywacz do paznokci.

5. I – C, II – E, III – D, IV – A, V – B

6.



7. a) A w B – estryfikacja, B w C – zobojętnianie

b) Sól wapniowa aspiryny jest związkiem jonowym, a aspiryna – kowalencyjnym.

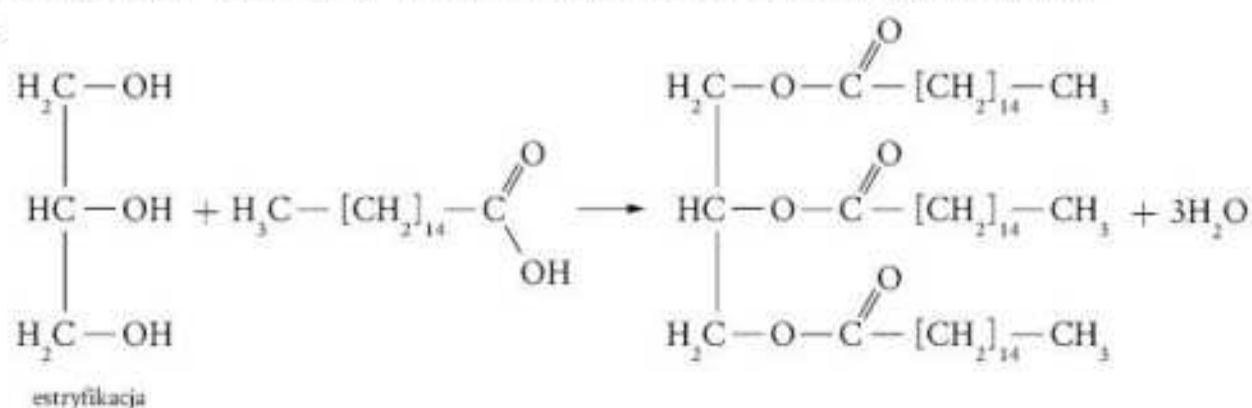
6. Tłuszcze. Właściwości i zastosowania

2. Energetyczny składnik pożywienia, surowiec do otrzymywania mydła i glicerolu, składnik farb i rozpuszczalników, składnik preparatów farmaceutycznych, surowiec do otrzymywania biodiesla.

3. Ponieważ tłuszcze mają budowę niepolarną.

4. Niska gęstość tłuszczu powoduje, że jest on lżejszy od wody. Kiedy tłuszcz wypłynie na powierzchnię wody, obie substancje zaczynają się rozpryskiwać. Aby ugasić ogień, należy odciąć dopływ powietrza – można na przykład zakryć patelnię przykrywką.

5.



7. Rodzaje tłuszczów

1. a, d

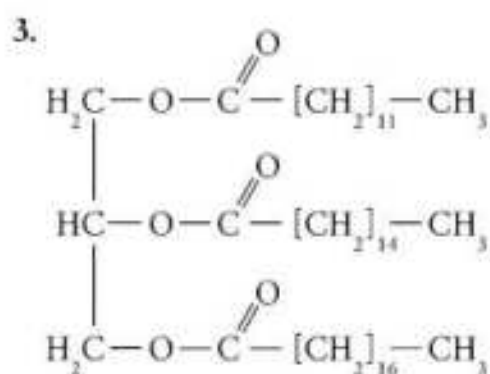
4. 2, 3, 1

5. a) II, IV; b) Olej roślinny i kwas oleinowy zawierają związki o charakterze nienasyconym.

8. Tłuszcze spożywcze. Utwardzanie tłuszczów

1. A – P, B – P, C – F, D – F, E – F, F – P

2. Utwardzanie tłuszczów ciekłych polega na uwodornieniu wiązań podwójnych obecnych w nienasyconych resztach kwasów tłuszczowych. Proces prowadzi się w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu w obecności katalizatora niklowego.



4. d

5. Z uwagi na większą wygodę posługiwania się tłuszczami stałymi w życiu codziennym, np. podczas gotowania, pieczenia i przygotowywania kremów do ciast. Uwodornienie opóźnia proces jęlczenia tłuszczów, przez co wydłuża się ich termin przydatności do spożycia.

6. c

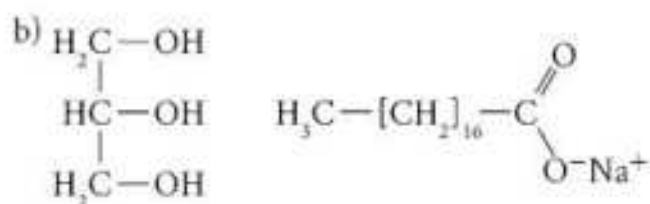
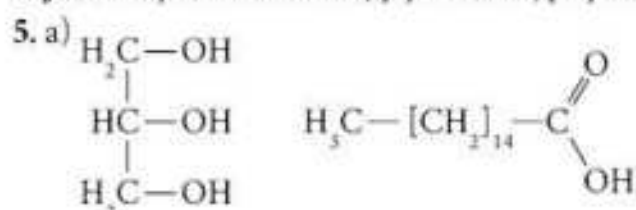
9. Właściwości tłuszczów

1. a) hydroliza kwasowa, b) estryfikacja, c) hydroliza zasadowa (zmydlanie), d) zobojętnianie.

2. Stearynian potasu.

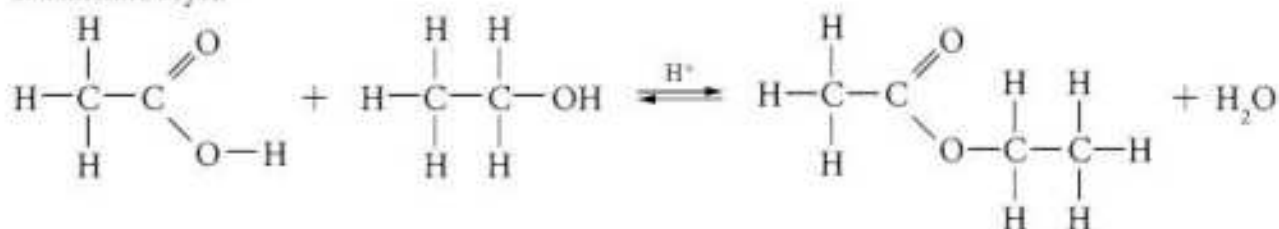
3. Glicerol i wyższe kwasy tłuszczowe.

4. Jest enzymem katalizującym reakcję hydrolizy tłuszczów.



Sprawdź, czy umiesz

1. etanian etylu



2. Związek A jest estrem, ponieważ:

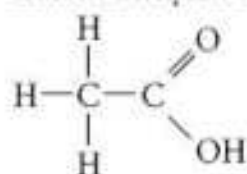
a) nie ma ani właściwości kwasowych, ani zasadowych,

b) powstają dwa organiczne produkty reakcji ogrzewania w obecności rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI).

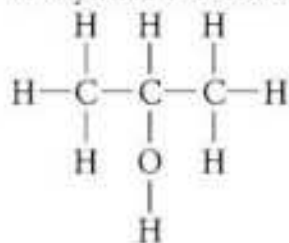
Produktem hydrolizy estru jest kwas i alkohol.

Związek C jest alkoholem, ponieważ ma odczyn obojętny w wodzie.

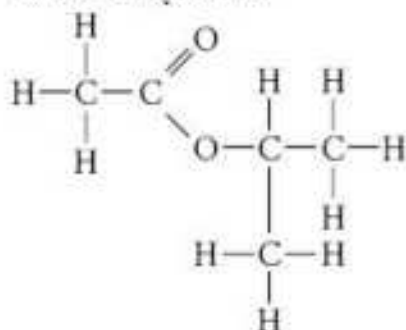
Zatem związek B jest kwasem – kwasem octowym:



Najprostszym przedstawicielem ketonów alifatycznych jest propanon, który powstaje w wyniku utleniania alkoholu II-rzędowego. Zatem związek C to propan-2-ol:

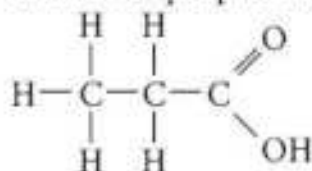


Wzór związku A:

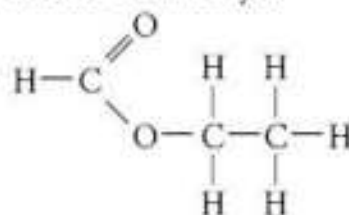


3. 0,25 g

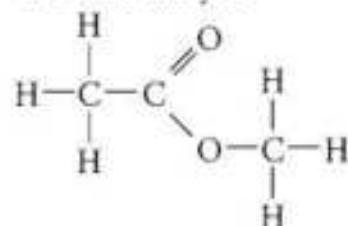
4. A. kwas propanowy



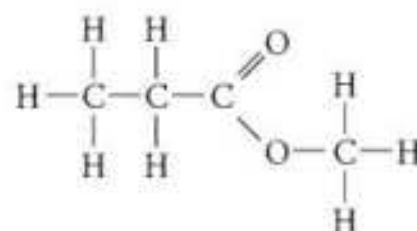
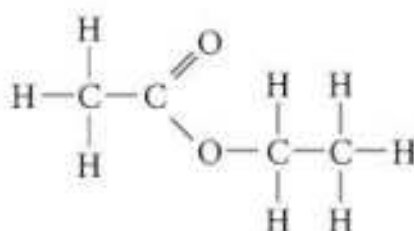
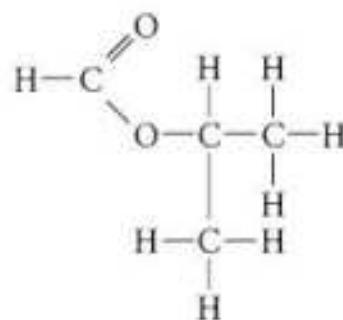
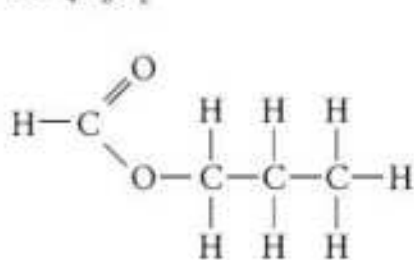
B. mrówczan etylu



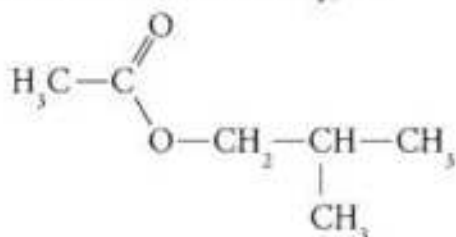
C. octan metylu



5. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

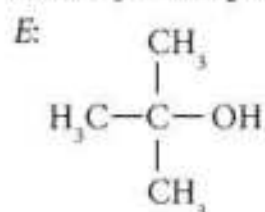


6. a) B to kwas octowy; A:



b) kwas siarkowy(VI)

c) D: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$



7. a) C;

b) Decyduje obecność wiązań wielokrotnych w łańcuchach reszt kwasowych.

8. I – chlorowodór, II – wodny roztwór wodorotlenku sodu, III – tlenek miedzi(II), IV – kwaśny roztwór manganianu(VII) potasu, V – kwas salicylowy

9. a) B – addycja, D – utlenianie, F – estryfikacja

b) kwas acetylosalicylowy, lek przeciwzapalny, przeciwbólowy

10. a) Wzór ogólny kwasów $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$

$$12n + 2n + 1 + 12 + 2 \cdot 16 + 1 = 74 \text{ u}$$

$$14n = 28/14$$

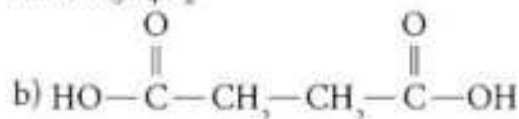
$$n = 2$$

B to $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ kwas propanowy

Jedynym kwasem karboksylowym, który w reakcji z czynnikiem utleniającym rozkłada się, wydzielając CO_2 , jest kwas mrówkowy. Zatem C to metanol.

b) Jest katalizatorem reakcji.

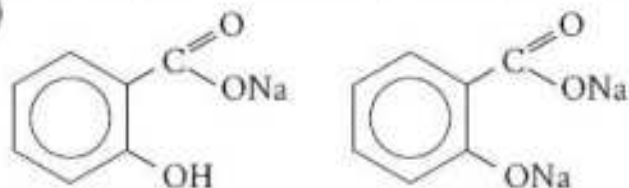
11. a) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$



kwas 1,4-butanodiowy

12. a) Reakcja I – kwas octowy, reakcja II – metanol; niewielka ilość stężonego H_2SO_4 .

b)



c) wodorotlenek wapnia;

Aspiryna składa się z cząsteczek kowalencyjnych, jej sól wapniowa jest związkiem jonowym.

VI Związki organiczne zawierające azot

1. Aminy – struktura i klasyfikacja

2. a. dwie pierwszorzędowe (NH_2) i jedna drugorzędowa (NH)

b. drugorzędowa

c. trzeciorzędowa

d. pierwszorzędowa

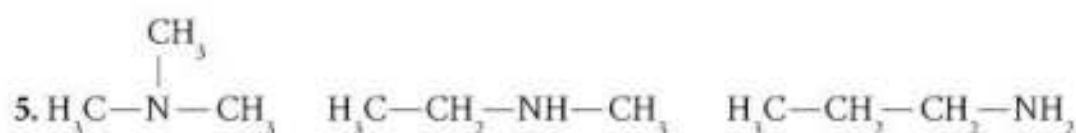
3. dimetyloamina, *N*-etylo-*N*-metylopropyloamina

4. aromatyczna, drugorzędowa, *N*-propylofenyloamina lub *N*-propyloanilina

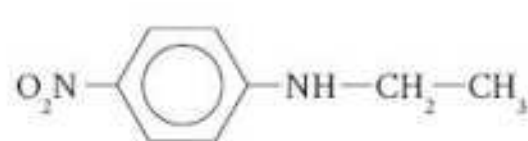
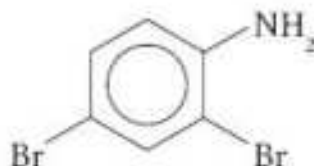
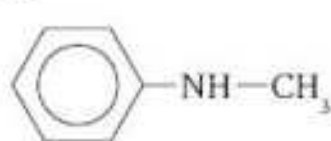
niearomatyczna, pierwszorzędowa, 3-fenylopropyloamina

niearomatyczna, pierwszorzędowa, dimetylofenyloaminy

aromatyczna, trzeciorzędowa, *N,N*-dimetylo-2-metylofenyloamina



6.

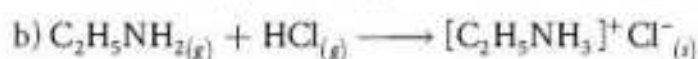


7. CH_3-NH_2 , CH_5N
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$
wzór ogólny: $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

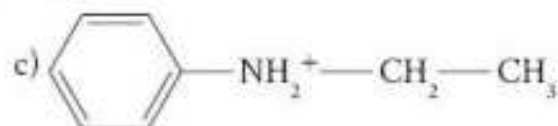
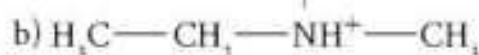
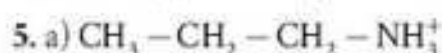
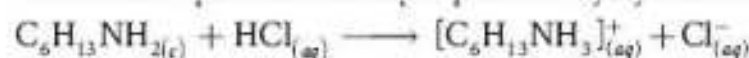
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$

2. Właściwości amin

1. Możliwość tworzenia wiązań wodorowych zwiększa siłę oddziaływań międzycząsteczkowych w stanie ciekłym. Przeprowadzenie w stan gazowy wymaga pokonania tych oddziaływań i dostarczenia większej ilości energii – stąd wyższa temperatura wrzenia. Możliwość tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami amin a cząsteczkami wody zwiększa siłę oddziaływania między nimi, sprzyjając zwiększeniu rozpuszczalności.

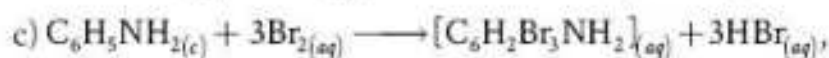
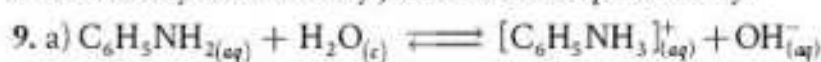


4. zawiesina przekształci się w przejrzysty roztwór:

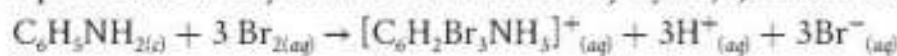


6. B

8. Fenyloamina słabo rozpuszcza się w wodzie, ale powstający w reakcji z kwasem solnym chlorek fenyloamoniowy jest dobrze rozpuszczalny.



a ponieważ mocny kwas bromowodorowy dysocjuje całkowicie:

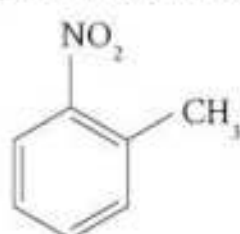


Brązowa barwa bromu zniknie, powstanie bezbarwny roztwór, odczyn stanie się kwasowy – uniwersalny papierek wskaźnikowy zabarwi się na czerwono.

3. Otrzymywanie amin. Amidy

1. Mechanizm w tekście. Produkty: metyloamina CH_3NH_2 , dimetyloamina $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, trimetyloamina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, bromek tetrametyloamoniowy $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{Br}^-$.

2. 2-nitrotolouen

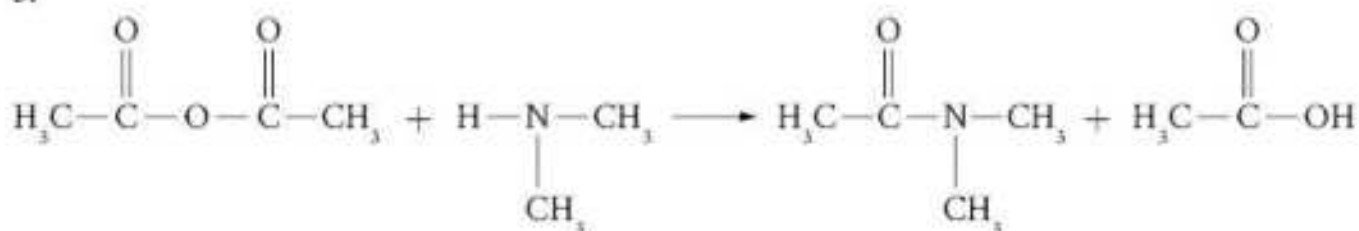


i odczynnik redukujący, np. żelazo w kwasie solnym

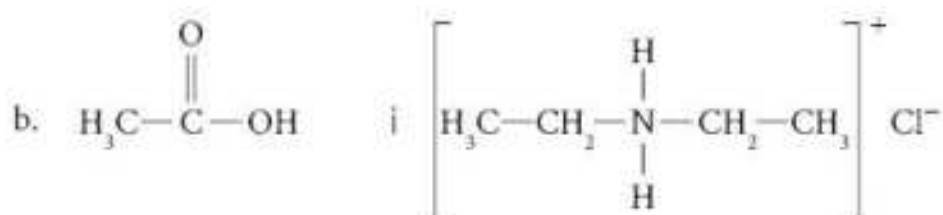
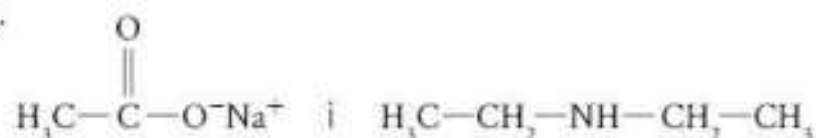
3. a) Reakcja bromobutanu C_4H_9Br z bardzo dużym nadmiarem amoniaku NH_3 . Wówczas reakcja zatrzyma się na pierwszym etapie alkilowania.

b) Nitrowanie benzenu C_6H_6 za pomocą mieszaniny nitrującej (kwas azotowy(V) HNO_3 + kwas siarkowy(VI) H_2SO_4). Redukcja otrzymanego nitrobenzenu $C_6H_5NO_2$ za pomocą żelaza Fe w kwasie solnym HCl do fenyloaminy $C_6H_5NH_2$.

5.



7. a.



11. mocznik zawiera więcej azotu 46,7% niż azotan(V) sodu 16,5%

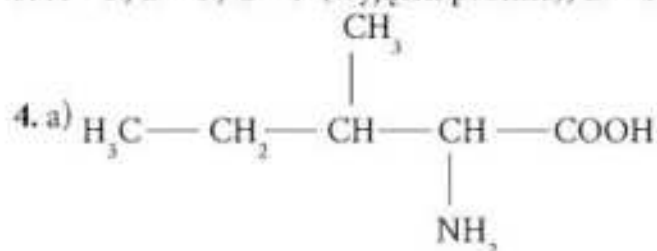
4. Aminokwasy

2. a) kwas 2-amino-2-metylopropanowy

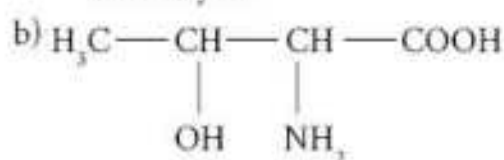
b) kwas 2-amino-3-fenylpropanowy

c) kwas 2,5-diaminopentanowy

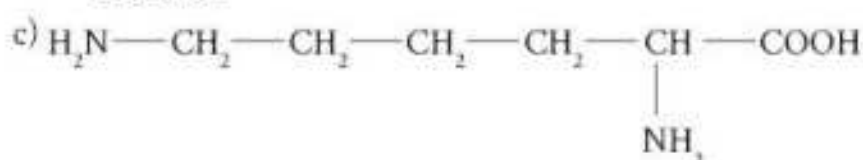
3. A – P, B – P, C – F (wyjątek prolina), D – P, E – F



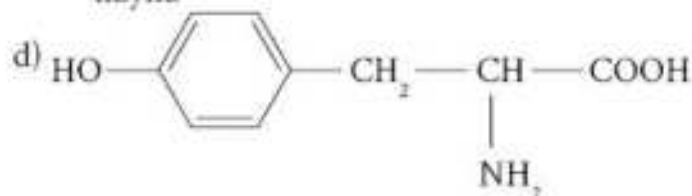
izoleucyna



treonina



lizyna



tyrozyna

5. b i c mogą, a i d nie mogą

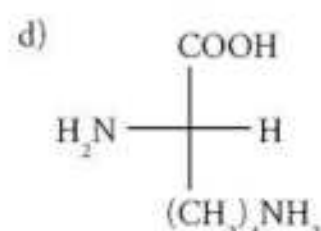
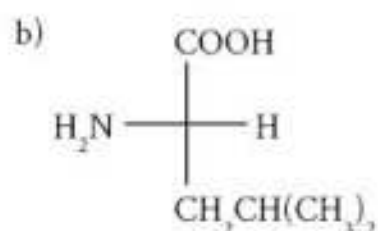
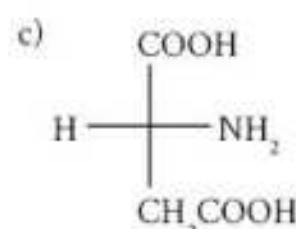
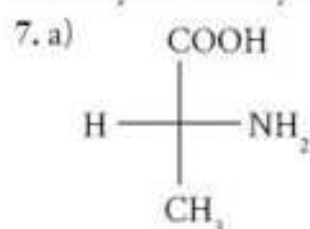
6. glicyna – brak

seryna – atom grupy CH związanej z NH_2

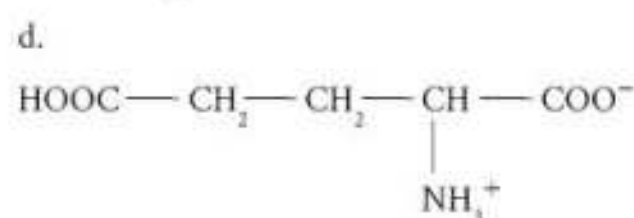
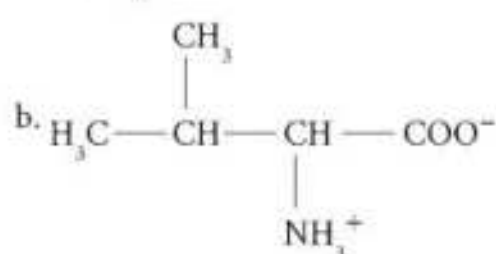
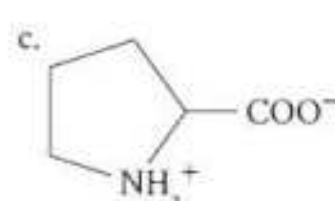
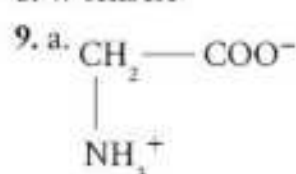
treonina – atomy obu grup CH

prolina – atom pierścienia związany z grupą COOH

izoleucyna – atomy obu grup CH



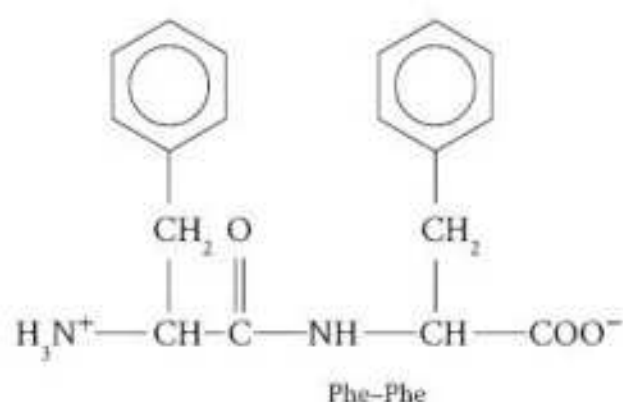
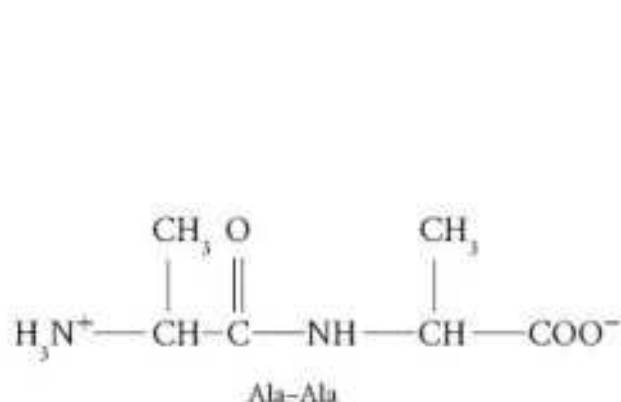
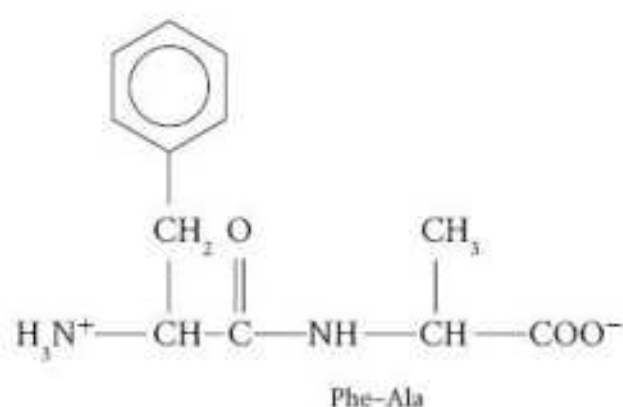
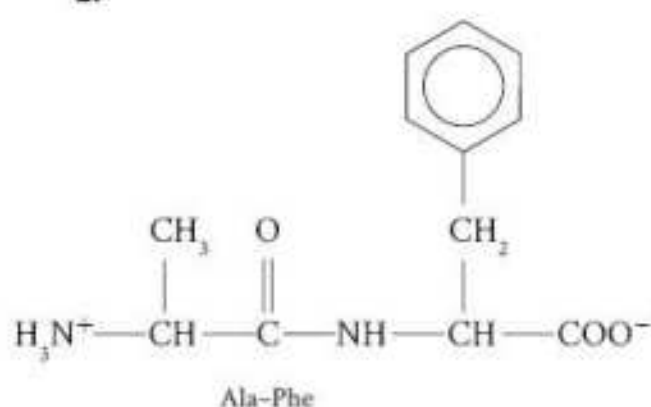
8. w tekście



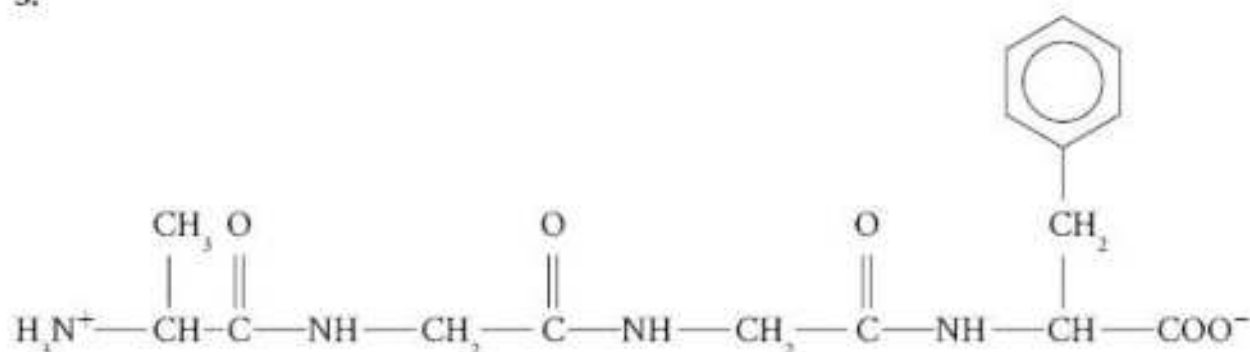
5. Peptydy

1. Podobieństwo: układ atomów C, O i N w wiązaniu. Różnice: w amidzie wiązanie wiąże resztę aminy z resztą kwasu karboksylowego, w peptydzie – dwa aminokwasy.

2.



3.



Peptyd o odwrotnej kolejności reszt jest innym związkiem chemicznym

5. a) 10, b) 3

6. Phe-Gly-Arg-Gly-Gly-Gly

7. a) Reszty: kwasu glutaminowego Glu, cysteiny Cys i glicyny Gly.

b) Kwas glutaminowy jest związany „odwrotnie”. W wiązanie peptydowe nie jest zaangażowana grupa karboksylowa leżąca w pozycji alfa do grupy aminowej, tylko druga w podstawniku bocznym.

8. Nie są. Różnią się strukturą cząsteczek przyłączonych do jonu miedzi(II) wiązaniami koordynacyjnymi.

Sprawdź, czy umiesz

1. a) A, B, C: C₄H₁₁N; aminy alifatyczne

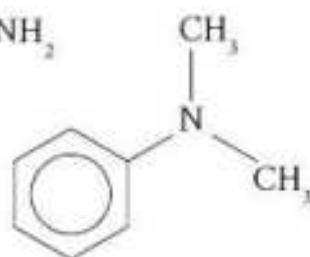
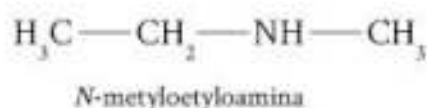
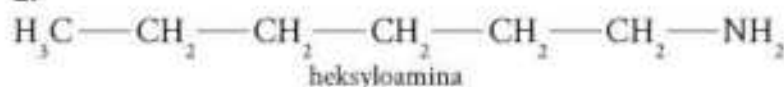
b) A: drugorzędowa, B: trzeciorzędowa, C: pierwszorzędowa

c) A: dietyloamina, B: *N,N*-dimetyloetyloamina, C: butyloamina

d) $(C_2H_5)_2NH + H_2O \rightleftharpoons [(C_2H_5)_2NH_2]^+ + OH^-$; uniwersalny papierek wskaźnikowy zmieni kolor na niebieski

e) $C_4H_9NH_2 + HCl \longrightarrow [C_4H_9NH_3]^+ + Cl^-$

2.



N,N-dimetylofenyloamina

a) pierwszorzędowa, b) drugorzędowa, c) trzeciorzędowa

3. a) Heksyloamina jako amina alifatyczna jest mocniejszą zasadą, zabarwi uniwersalny papierk wskaźnikowy na niebiesko. Fenyloamina jest znacznie słabszą zasadą, nie zmieni koloru papierka wskaźnikowego.

b) Zawiesina zmieni się w przeźroczysty roztwór, powstaną sole amin dobrze rozpuszczalne w wodzie.

c) W probówce z zawiesiną fenyloaminy, która ulega reakcji bromowania.

4. $C_2H_5NH_2 + HCl \longrightarrow [C_2H_5NH_3]^+ + Cl^-$; 16,2 g

5. $NH_3 + CH_3I \longrightarrow [CH_3NH_3]^+ + I^-$

$[CH_3NH_3]^+ + I^- + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + NH_4I$

$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_2NH_2]^+ + I^-$

$[(CH_3)_2NH_2]^+ + I^- + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_2NH + NH_4I$

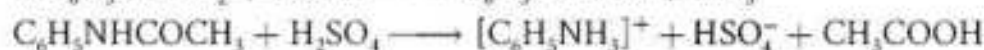
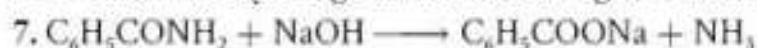
$(CH_3)_2NH + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_3NH]^+ + I^-$

$[(CH_3)_3NH]^+ + I^- + NH_3 \longrightarrow (CH_3)_3N + NH_4I$

$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+ + I^-$



A: mieszanina stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI); B: pył żelaza i kwas solny

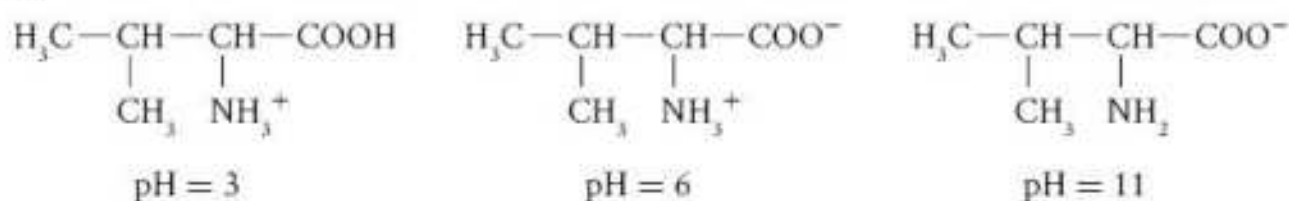


Hydroliza zasadowa benzamidu prowadzi do powstania amoniaku. Hydroliza kwasowa *N*-fenyloacetamidu prowadzi do powstania kwasu octowego. Oba produkty reakcji można rozpoznać po zapachu.

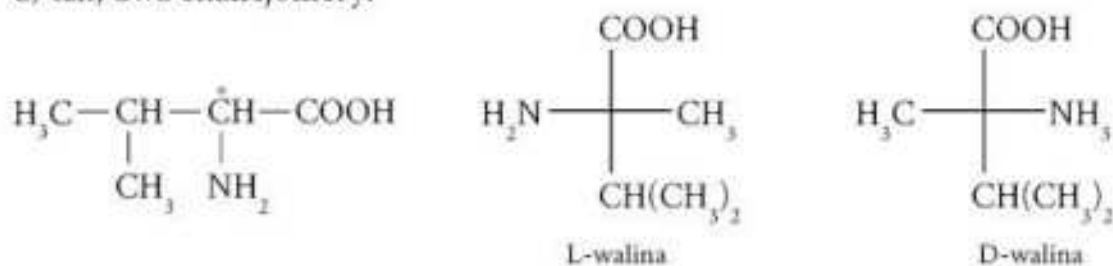
8. a) obecność grupy aminowej i karboksylowej

b) kwas 2-amino-3-metylobutanowy

c)



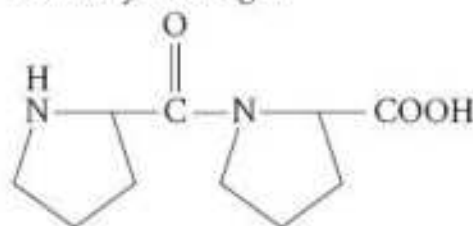
d) tak, dwa enancjomery:



e) Gly-Gly, Val-Val, Gly-Val, Val-Gly

Gly-Gly-Gly, Gly-Gly-Val, Gly-Val-Gly, Val-Gly-Gly, Gly-Val-Val, Val-Gly-Val, Val-Val-Gly, Val-Val-Val

9. W prolinie występuje drugorzędowa grupa aminowa włączona w strukturę pierścienia heterocyklicznego.



10. a) pentapeptyd

b) cztery

c) glicyna, kwas glutaminowy, fenyloalanina, lizyna

d) Gly-Glu-Phe-Gly-Lys

e) C-terminalny: lizyna, N-terminalny: glicyna

f) Obie grupy NH_2 we wzorze powinny być w formie zjonizowanej NH_3^+ , obie grupy karboksylowe COOH również powinny być w formie zjonizowanej COO^- .

g) Zjdzie reakcja biuretowa – pojawi się niebieskofioletowe zabarwienie.

Indeks

A

- acetylen 54
- aldehydy 148, 175
 - budowa 148
 - otrzymywanie 154
 - właściwości fizyczne 179
 - zastosowanie 185
- alkany 12, 14, 16
 - właściwości chemiczne 17
 - właściwości fizyczne 14
- alkeny 38, 39
 - otrzymywanie 39
 - właściwości chemiczne 42
 - właściwości fizyczne 39
- alkilowanie benzenu 80
- alkiny 51, 52, 53, 58
 - budowa 52
 - właściwości chemiczne 53
 - właściwości fizyczne 53
- alkohole 129
 - monohydroksylowe 106
 - właściwości 107
 - właściwości chemiczne 111
 - polihydroksylowe 127
 - budowa 127
 - właściwości chemiczne 129, 135
 - właściwości fizyczne 128
- amidy 229, 327, 328, 335
- aminokwasy 336, 338
 - biogenne 339
 - charakter amfoteryczny 348
 - właściwości 344
- aminy 312, 313
 - alicykliczne 313
 - alifatyczne 313, 326, 335
 - aromatyczne 313, 322, 327
 - otrzymywanie 325
 - właściwości chemiczne 319
 - właściwości fizyczne 318
- amoniak 312

B

- benzen 72
 - właściwości chemiczne 78
 - właściwości fizyczne 73
- benzyna 94, 98
- biodiesel 294

C

- chemia organiczna 7
- chiralność 340
- cykloalkany 33, 34, 36, 37
 - właściwości chemiczne 36

D

- diastereoizomery 344
- duropiasty 65

E

- enancjomery 341
- estry 233, 260, 279, 281, 282
 - alkoholi polihydroksylowych 270
 - kwasów nieorganicznych 269
 - kwasu azotowego 270
 - kwasu fosforowego(V) 269
 - kwasu siarkowego(VI) 271
 - otrzymywanie 265
 - właściwości 275
 - zastosowania 279
- eten 42, 44

F

- fenole 136
 - właściwości chemiczne 137
 - właściwości fizyczne 136
- fenyloamina 322
- fermentacja
 - octowa 207
 - węglowodanów 111
- fluorowcowanie toluenu 85

G

- glicerol 129
- glikol etylenowy 129
- grupa
 - aldehydowa 148
 - karboksylowa 196
 - karbonylowa 148, 163

H

- hydratacja alkenów 111
- hydrokwasy 246
- hydroliza
 - amidów 329, 330
 - estrów 275
 - mocznika 332
 - tłuszczów 303
 - wiązania peptydowego 354

I

- izomeria
 - alkoholi 118, 127
 - cis-trans 61, 99
 - estrów 263
 - grup funkcyjnych (metameria) 263
 - konstytucyjna 25, 33, 99, 119
 - położenia grupy hydroksylowej 120
 - położenia podstawnika 28, 33, 99, 166
 - położenia wiązania wielokrotnego 99
- izomery 25
 - położenia wiązania wielokrotnego 59

J

jon obojnaczy 345

K

karbokation 47, 49

kauczuk

naturalny 69

syntetyczny 69

ketony 164, 175

budowa 163

otrzymywanie 168

właściwości 173

właściwości fizyczne 179

kondensacja 267

kraking 94, 98

kwasy

mlekowy 247

mrówkowy 208

salicylowy 250

kwasy

dikarboksylowe 198

karboksylowe 196

otrzymywanie 204

właściwości 213

monokarboksylowe 198

tłuszczowe 234

L

laktony 273

laktydy 271

lekarstwa 280

liczba oktanowa 94

M

mechanizm reakcji

addycji 47

substytucji 81

metan 17, 96

metanal 177

mocznik 330, 331, 335

monomer 66

mydła 242

N

nazewnictwo

aldehidów 150

alkanów 12

alkenów 39

alkinów 52

alkoholi monohydroksylowych 106

alkoholi polihydroksylowych 127

alkoholi rozgałęzionych 119

amin 315

aminokwasów 337

cykloalkanów 34

estrów 262

fluorowcopochodnych *n*-alkanów 22

ketonów 164, 165

kwasów zawierających pierścień aromatyczny w cząsteczce 201

monokarboksylowych kwasów o rozgałęzionych łańcuchach lub podstawionych 199

pochodnych benzenu 74

rozgałęzionych alkanów 26

systematyczne kwasów karboksylowych 197

zwyczajowe kwasów karboksylowych 202

nitrowanie

benzenu 80

toluenu 86

O

odczyn

kwasowo-zasadowy wodnego roztworu fenolu 137

wodnych roztworów aminokwasów 346

oddziaływania międzycząsteczkowe w aminokwasach 346

P

peptydy 351, 352

budowa 352

właściwości 354

plastyfikatory 282

podstawniki alkilowe 26

poli(chlorek winylu) 67

poliestry 272

polietylen 65

polimer 66

polipropylen 67

polistyren 89

propanon 177

próba

Tollensa 158, 161, 175

Trommera 158, 161, 175

przyłączanie

fluorowcowodorów 47

fluorowców 48

wody 48

R

reakcja

addycji elektrofilowej 49

alkanów z fluorowcami 19

alkanów z tlenem 18

alkenów z fluorowcami 45, 48

alkenów z fluorowcowodorami 46, 47

alkenów z manganianem potasu 44, 45

alkenów z tlenem 44

alkenów z wodą 46, 48

alkenów z wodorem 45

alkilowania benzenu 82

alkinów z fluorowcami 55

alkinów z fluorowcowodorami 55

alkinów z wodą 56

alkinów z wodorem 55

alkoholi drugorzędowych z fluorowcowodorami 124

alkoholi pierwszorzędowych z fluorowcowodorami 123

- alkoholi polihydroksylowych z metalami aktywnymi 129
- alkoholi polihydroksylowych z wodorotlenkiem miedzi(II) 130
- alkoholi trzeciorzędowych z fluorowcowodorami 124
- alkoholi z fluorowcowodorami 115, 122
- alkoholu z sodem 112
- benzenu z fluorowcami 79
- biuretowa 333, 334
- dehydratacji alkoholi 122
- eliminacji 39, 99
- estryfikacji 267
- fenolu z bromem 138
- fenolu z kwasem azotowym(V) 138
- fenolu z sodem 138
- fenolu z wodorotlenkiem sodu 137
- fluorowcowania 81
- glicerolu ze stałym manganianem(VII) potasu 132
- łańcuchowa 22
- nitrowania 81
- odwodnienia alkoholi 115
- rodnikowa 22
- spalania alkoholi polihydroksylowych 130
- spalania benzenu 79
- spalania tworzyw sztucznych 65
- substytucji 20, 21, 79, 84, 85, 87
- syntezy metanolu 112
- utleniania alkoholi pierwszorzędowych 156
- reforming 98
- reformowanie 95
- reguła Markownikowa 46
- reszta kwasowa 202
- rodnik 21
- ropa naftowa 92, 98
- rozpuszczalniki 281
- rozpuszczalność alkoholi w wodzie 108
- rzędowość
 - alkoholi 120
 - amin 313
 - węgla 31

S

- sole
 - kwasów karboksylowych 227
 - sodowe wodorosiarczanów(VI) alkoholi 270
- spalanie
 - całkowite 18
 - niecałkowite 18
- styren 88
- substancje
 - smakowe 279
 - zapachowe 279
- szereg homologiczny 13

Ś

- środki piorące 242

T

- teflon 68
- temperatury wrzenia alkan-1-oli 107
- teoria strukturalna 8, 10
- termoplasty 65
- tluszcze 285, 287, 291
 - budowa 285
 - ciekłe 293
 - otrzymywanie 285, 286
 - stałe 292
 - właściwości 301
 - właściwości fizyczne 286
 - zastosowanie 288
- toluen 85
- tworzywa sztuczne 70

U

- utlenianie aldehydów 207
- utlenianie alkan-1-oli 116
- utlenianie alkoholi drugorzędowych 169
- utlenianie alkoholi pierwszorzędowych 206
- utlenianie alkoholi trzeciorzędowych 170
- utwardzanie tłuszczów 297, 298
- uwodornienie benzenu 79

W

- wiązanie
 - zdelokalizowane 73
- wiązanie peptydowe 351
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne 88
- woski 261
- wykrywanie węgla w związkach organicznych 7
- wzory
 - kreskowe 14
 - półstrukturalne 13
 - półstrukturalne (grupowe) 13
 - rzutowe Fischera 342

Z

- zmydlanie 276
- związek organiczny 7, 10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Elektrojemność (wg Paulinga)										Wartościowość (typowa, z radio spodyktem)										Symbol chemiczny (ciała stałe, ciecze, gazy)										Liczba atomowa										Nazwa pierwiastka										Masa atomowa										Konfiguracja elektronowa																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ilość elektronów										Ilość protonów										Ilość neutronów										Ilość izotopów										Ilość izotopów naturalnych										Ilość izotopów sztucznych										Ilość izotopów o krótkim czasie życia										Ilość izotopów o długim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo długim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia										Ilość izotopów o bardzo krótkim czasie życia</									