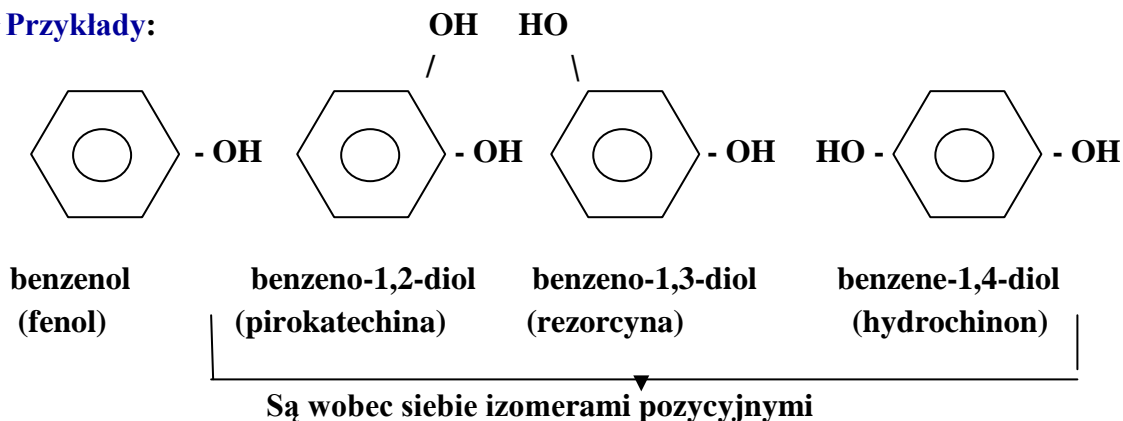


Materiał powtórzeniowy do sprawdzianu - jednofunkcyjne pochodne węglowodorów - halogenowęglowodory, alkohole, fenole, aldehydy, ketony + przykładowe zadania - Cz. II

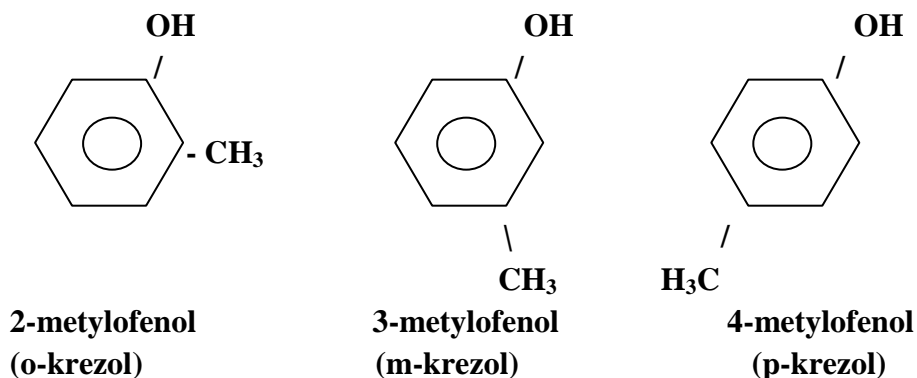
III. Fenole

Fenole - związki w cząsteczkach których grupa hydroksylowa związana się bezpośredni z atomem węgla w pierścieniu aromatycznym (na hybrydyzacji sp^2) o ogólnym wzorze $Ar - OH$

➤ **Przykłady:**



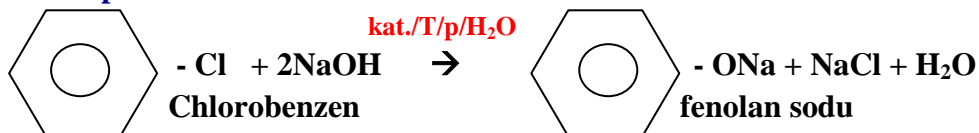
➤ **Homologi fenolu (benzenolu) - krezole**



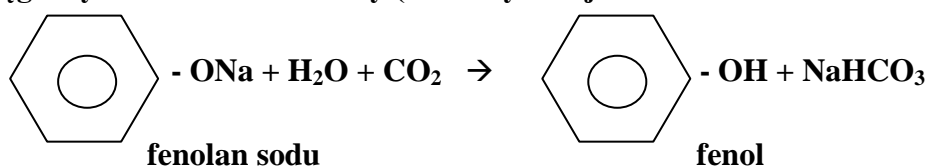
1. Otrzymywanie fenolu

- **Sucha destylacja węgla kamiennego**
- **Hydroliza halogenoarenów** w (reakcja chlorobenzenu ze stężonym roztworem NaOH),

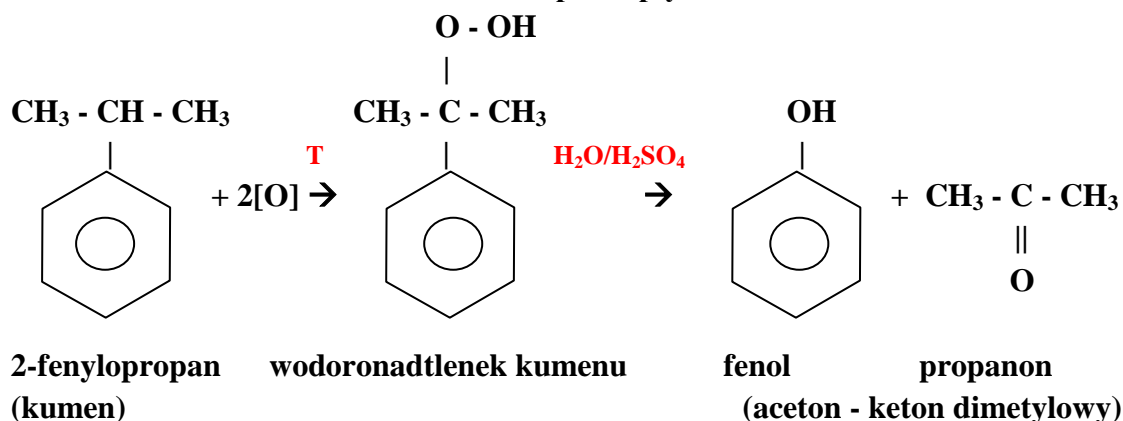
❖ **I etap:**



❖ **II etap** - wypieranie fenolu z fenolanu sodu mocniejszym kwasem - kwas węglowy lub chlorowodorowy (fenol wykazuje słabe właściwości kwasowe)



- **Metoda kumenowa** - proces wieloetapowy: I. otrzymywanie 2-fenylpropanu (kumenu) z benzenu i propenu, II. utlenienie kumenu do wodorotlenku kumenu. III. Rozkład wodoronadtlenku kumenu pod wpływem H_2SO_4 .



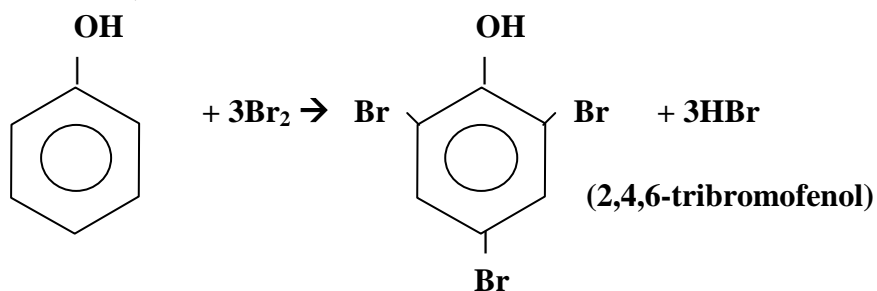
2. Właściwości fizyczne fenolu

- substancja stała, krystaliczna bezbarwna o intensywnym duszącym zapachu, $T_f = 42^\circ\text{C}$,
- słabo rozpuszczalny w wodzie zimnej, w ciepłej wodzie (70°C) rozpuszcza się bez ograniczeń, higroskopijny,
- pod wpływem tlenu i wilgoci różowieje i brunatnieje (ulega utlenieniu).
- wodny roztwór wykazuje bardzo słaby odczyn kwasowy (wiązanie tlen - wodór ulega silniej polaryzacji wyniku przesunięcia elektronowych par atomu tlenu w kierunku pierścienia aromatycznego), to z kolei osłabia wiązanie O - H i ułatwia dysocjację elektrolityczną:
- $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O}^- + \text{H}^+$

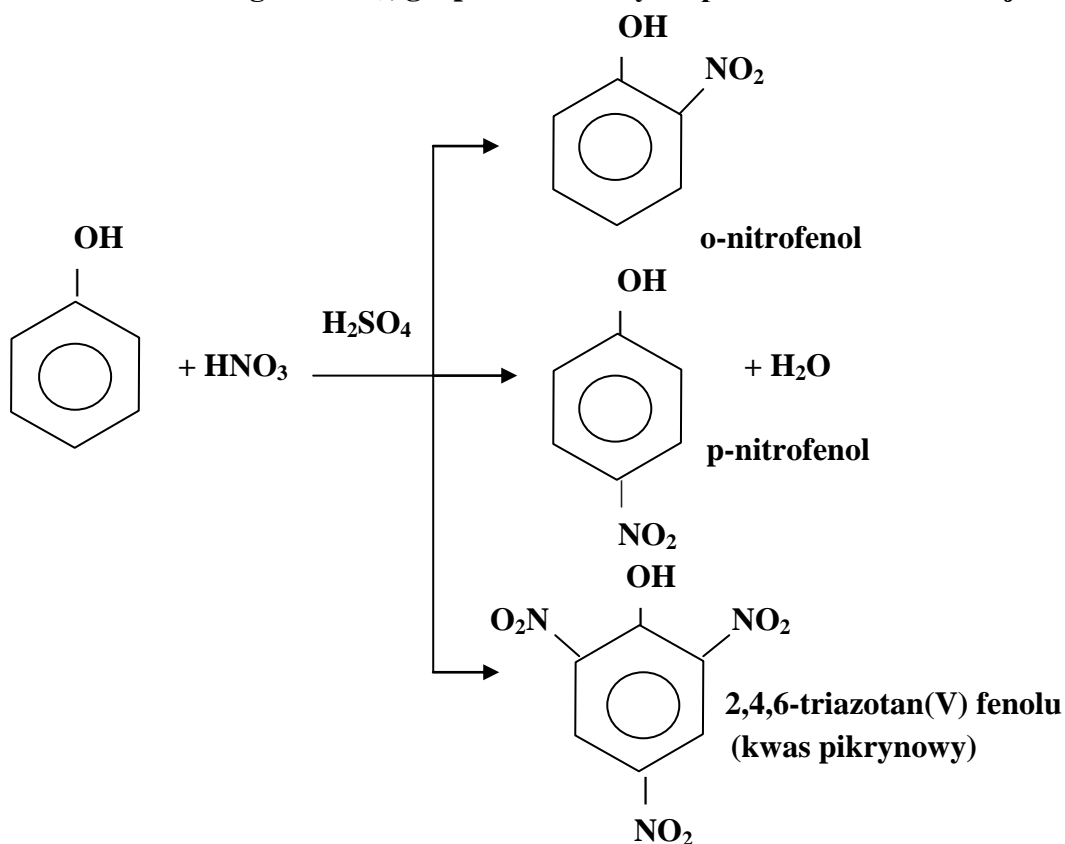
3. Właściwości chemiczne fenolu

- **Reakcja z aktywnymi metalami** (metale grupy 1 i 2)
 - ❖ $2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + 2\text{K} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OK} + \text{H}_2$ (fenolan potasu + wodór)
 - ❖ $2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + \text{Ca} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O})_2\text{Ca} + \text{H}_2$ (fenolan wapnia + wodór)
- **Reakcje z zasadami**
 - ❖ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + \text{LiOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OLi} + \text{H}_2\text{O}$ (fenolan litu + woda)
 - ❖ $2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O})_2\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O}$ (fenolan strontu + woda)
- **Fenolany ulegają hydrolizie anionowej** (produktem hydrolizy jest fenol i zdysocjowana zasada, odczyn wodnego roztworu jest zasadowy)
 - ❖ $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O})_2\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + \text{Sr}(\text{OH})_2$
 - ❖ $2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O}^- + \text{Sr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + \text{Sr}^{2+} + 2\text{OH}^-$
 - ❖ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + \text{OH}^-$
- **Anion fenolanowy** jest wypierany z soli przez inne mocniejsze kwasy (np. kwas węglowy, chlorowodorowy)
 - ❖ $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OK} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + \text{K}^+ + \text{Cl}^-$
- **Fenol ulega reakcjom charakterystycznym dla węglowodorów aromatycznych**

- ❖ **Substytucja wodoru halogenami** (bromu, chloru) - reakcja jest zachodzi samorzutnie (np. odbarwianie wody bromowej, produktem ubocznym jest HBr):



- ❖ **Nitrowanie** (zachodzi łatwiej niż nitrowanie benzenu nawet w obecności rozcieńczonego H₂SO₄), grupa -OH należy do podstawników I rodzaju:



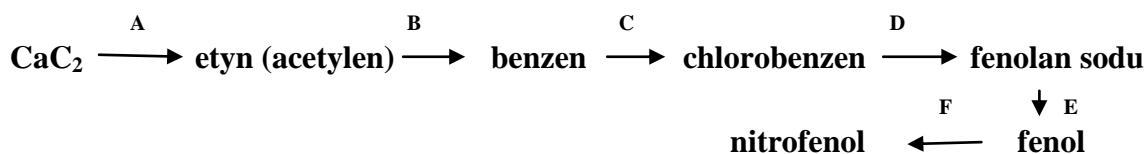
- **Reakcja fenolu z chlorkiem żelaza(III) FeCl₃** - wykrywanie fenolu w roztworach wodnych - powstaje kompleks rozpuszczalny w wodzie o barwie niebieskofioletowej.

4. Zastosowanie fenolu i jego homologów

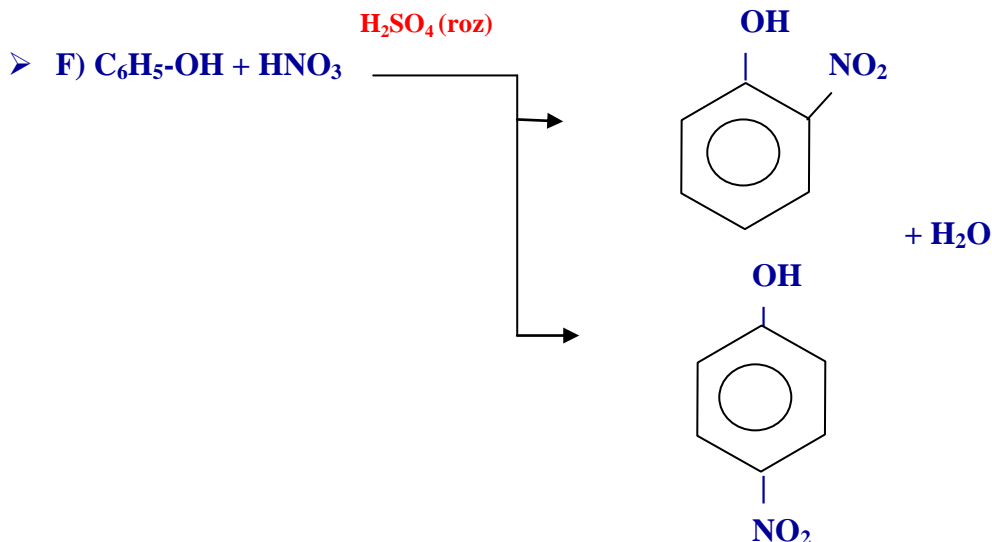
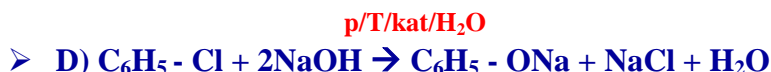
- Produkcja tworzyw sztucznych i żywic (żywica fenoloformaldehydowa, fenyloformiczna) farb, lakierów, materiałów wybuchowych, barwników,
- Krezole (metylofenole) - produkcja mydeł krezolowych (lizol) stosowanych do dezynfekcji sanitariatów.

5. Przykładowe zadania + rozwiązania

1) Zapisz równania reakcji chemicznych dla przemian przedstawionych na poniższym schemacie, dobierz konieczne substraty i warunki reakcji:



Rozwiązanie:



2) Zaproponuj doświadczenie umożliwiające identyfikację wodnych roztworów fenolu i benzenu wybierając jedno z odczynników : wodny roztwór chlorku żelaza(III), wodę bromową, wodorotlenek miedzi(II)

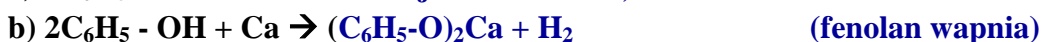
Rozwiązanie:

➤ Wybrany odczynnik; $\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$,

➤ Czynności: dodanie do obu próbek kilka kropli odczynnika,

➤ Obserwacje: w naczyniu z wodnym roztworem fenolu nastąpi zmiana barwy - roztwór przyjmuje barwę niebieskofioletową, z naczyniu z benzenem zawartość przyjmie barwę chlorku żelaza(III).

3) Dokończ poniższe równania reakcji lub zapisz reakcja nie zachodzi, produktom nadaj nazwy systematyczne:



- d) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O}^- + \text{H}^+$ (anion fenlanowy + kation wodorowy)
- e) $(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ (fenol + zdysocjowana zasada wapniowa)

IV. Aldehydy

1. Budowa i nazewnictwo aldehydów

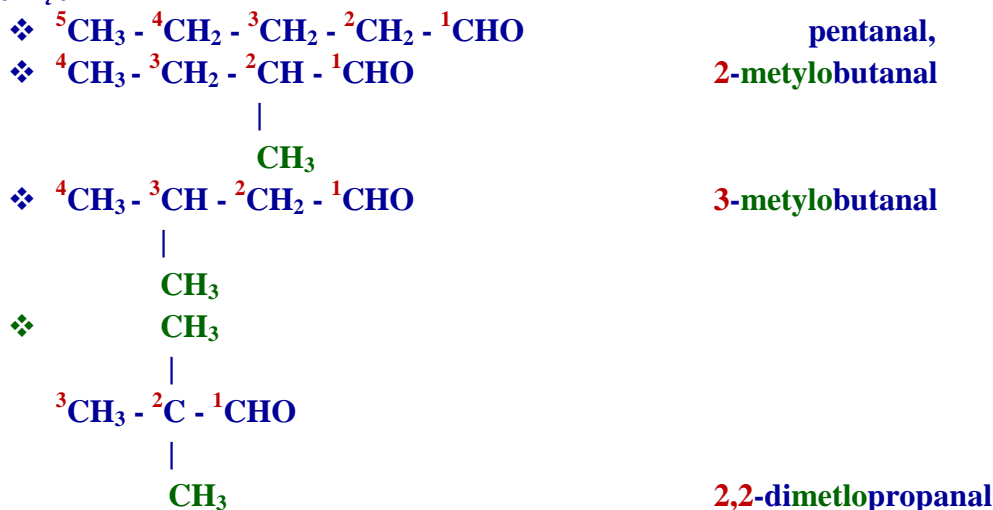
- **Aldehydy** - związki organiczne zawierające grupę aldehydową - **C** - **H**, ogólny wzór aldehydów $\text{R} - \text{CHO}$,
- **Nazewnictwo** - nazwy tworzy się przez dodanie końcówki - al. do nazwy węglowodoru, nie ma potrzeby podawania lokautu, ponieważ atom węgla w grupie aldehydowej ma zawsze lokant 1 i należy do głównego łańcucha węglowego.
- **Alkanale** - aldehydy będące pochodnymi alkanów tworzą szereg homologiczny o ogólnym wzorze $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{CHO}$ lub $(\text{C}_{(n-1)}\text{H}_{(2n-1)} - \text{CHO})$, lub $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$
 - ❖ $\text{H} - \text{CHO}$ metanal (aldehyd mrówkowy),
 - ❖ $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ etanal (aldehyd octowy),
 - ❖ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ propanal (aldehyd propionowy),
 - ❖ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ butanal (aldehyd masłowy)

- **Izomeria szkieletowa** (łańcuchowa) alkanali

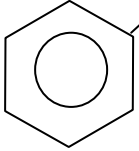
Przykładowe zadania + rozwiązanie

1) Da alkanalu o wzorze sumarycznym $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ zapisz wzory wszystkich możliwych izomerów tej cząsteczki i nadaj im nazwy systematyczne.

Rozwiązanie:



- **Aldehydy aromatyczne i nienasycone:**

- ❖ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$ propenal
- ❖ $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ but-2-enal
- ❖ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ but-3-enal
- ❖  CHO benzenokarboaldehyd (aldehyd benzoesowy)

2. Otrzymywanie aldehydów

- **Katalityczne utlenianie alkoholi I-rzędowych (1^0) tlenkiem miedź**
 - ❖ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} + \text{CuO} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
Etanol etanal + miedź + woda
- **Katalityczne utlenienie metanolu tlenem (na skalę przemysłową)**
 - ❖ $2\text{CH}_3 - \text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{kat/T}} 2\text{H} - \text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$
Metanol metanal
- **Dehydrogenacja (odwodorowanie) metanolu**
 - ❖ $\text{CH}_3 - \text{OH} \xrightarrow{\text{Kat/T}} \text{H} - \text{CHO} + \text{H}_2$
Metanol metanal
- **Katalityczne uwodnienie (hydratacja etynu - acetyleny) w obecności Hg^{2+} i H_2SO_4 - reakcja Kuczerowa**
 - ❖ $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}/\text{H}^+} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OH} \xrightarrow{\text{izomeryzacja}} \text{CH}_3 - \text{CHO}$
Etyn enol etanal
- **Katalityczne utlenienie etenu (metoda przemysłowa otrzymywana etanalu)**
 - ❖ $2\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{kat.}} 2\text{CH}_3 - \text{CHO}$
Eten etanal

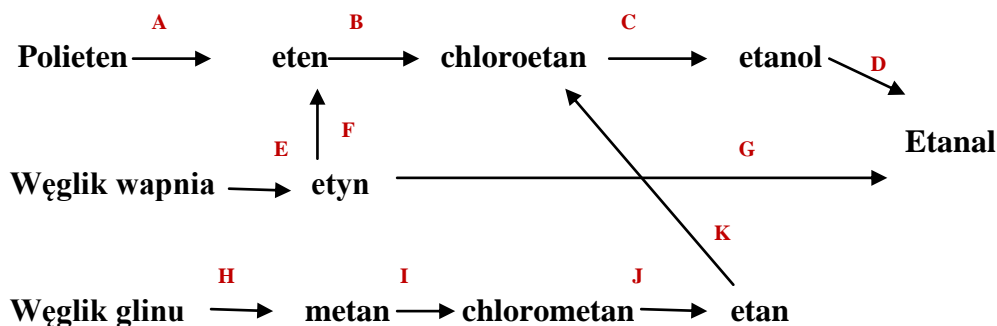
Przykładowe zadanie + rozwiązanie

2) Dokończ równania reakcji oraz nadaj produktom nazwy systematyczne.

Rozwiązanie:

- ❖ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ (propanal)
- ❖ $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ (2-methylpropanal)

3) Zapisz równania reakcji przedstawionych na poniższym schemacie przemian chemicznych, dobierz substraty reakcji i warunki oraz określ rodzaj reakcji w chemii organicznej.



Rozwiązanie:

- ❖ A) $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n- \rightarrow n \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (depolimeryzacja)
- ❖ B) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ (addycja elektrofilowa)

- ❖ C) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} + \text{NaCl}$ (substytucja nukleofilowa)
- ❖ D) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ (katalityczne utlenienie)
- ❖ E) $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH} \equiv \text{CH} + \text{Ca(OH)}_2$ (hydroliza)
- ❖ F) $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{kat.}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (addycja elektrofilowa)
- ❖ G) $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Hg}^{2+}/\text{H}^+} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OH} \xrightarrow{\text{izomeryzacja}} \text{CH}_3 - \text{CHO}$ (addycja wody-elektrofilowa)
(hydroliza)
- ❖ H) $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + 4\text{Al(OH)}_3$ (hydroliza)
- ❖ I) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{uv}} \text{CH}_3 - \text{Cl} + \text{HCl}$ (substytucja rodnikowa)
- ❖ J) $2\text{CH}_3 - \text{Cl} + 2\text{Na} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3 + 2\text{NaCl}$ (reakcja Wurtza)
- ❖ K) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{uv}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl} + \text{HCl}$ (substytucja rodnikowa)

3. Właściwości fizyczne alkanali i ich zastosowanie

➤ Metanal (aldehyd mrówkowy)

- ❖ w warunkach temp. i ciśnienia pokojowego jest bezbarwnym gazem i ostrej charakterystycznej woni,
- ❖ bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie (40% wodny roztwór to formalina), silna polaryzacja wiązania w grupie karbonylowej między at. C i O wpływa na powstawanie oddziaływań dipol - dipol i rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych,
- ❖ wodny roztwór metanalu ma odczyn obojętny,
- ❖ stosowany do produkcji barwników, tworzyw sztucznych, właściwości koagulujące białka wykorzystywane są w przemyśle garbarskim, w dezynfekcji podłoży, obiektów, narzędzi, do przechowywania mokrych preparatów biologicznych.

➤ Etanal (aldehyd octowy)

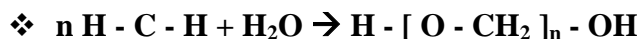
- ❖ bezbarwna, lotna ciecz o drażniącym eterowo-octowym zapachu,
- ❖ bardzo dobrze rozpuszczalna w wodzie,
- ❖ substrat do innych syntez (produkcja kwasu octowego, paraldehydu - rozpuszczalnik, metaldehydu - paliwo do kuchenek turystycznych),

➤ Benzenokarboaldehyd (aldehyd benzoesowy)

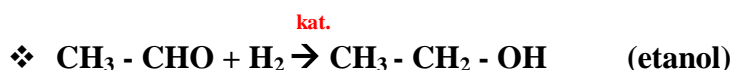
- ❖ bezbarwna oleista ciecz o zapachu gorzkich migdałów, dobrze rozpuszczalna w wodzie,
- ❖ stosowany do produkcji olejku zapachowego, jako rozpuszczalnik, produkcji leków i barwników.

4. Właściwości chemiczne aldehydów i reakcje charakterystyczne dla aldehydów

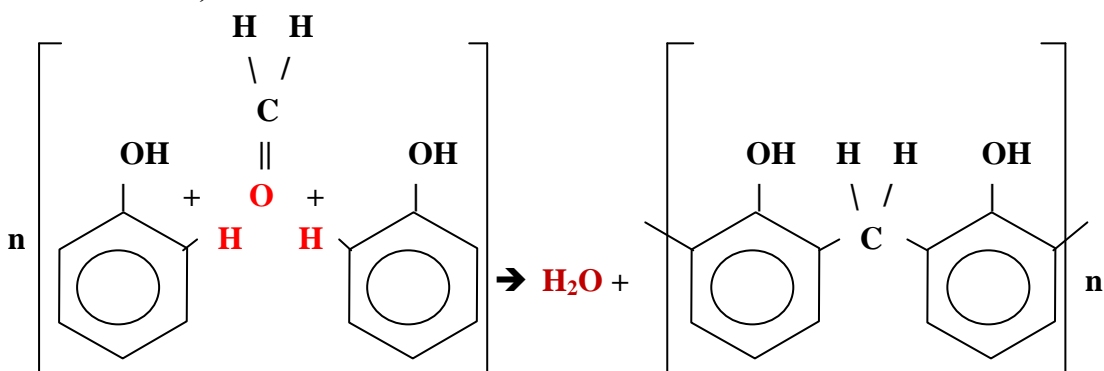
- metanal i etanal ulegają polimeryzacji, metanal w roztworze wodnym tworzy poliformaldehyd (biały osad), ulega depolimeryzacji po podgrzaniu



- redukcja wodorem aldehydów w obecności katalizatora (addycja wodoru) → powstają alkohole I-rzędowe



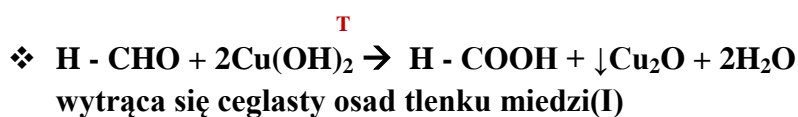
- Reakcja polikondensacji metanal z fenolem → żywica fenylowo-formaldehydowa (stosowana do produkcji tworzyw sztucznych, lakierów, klejów, laminatów)



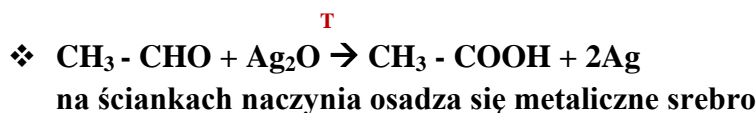
- Katalityczne utlenienie aldehydów → powstają kwasy karboksylowe



- Reakcja Trommera (właściwości redukcyjne aldehydów)



- Próba Tollensa (reakcja lustra srebrnego)



Przykładowe zadanie + rozwiązanie:

- 4) Z proponowanych odczynników; H₂O, NaOH, NH₃·H₂O, CuSO₄, dobierz niezbędne i zaprojektuj doświadczenie umożliwiające identyfikację glikolu i etanal, zapisz odpowiednie równania reakcji.

Rozwiązanie:

- ❖ Dobór odczynników: NaOH i CuSO₄, H₂O,
- ❖ Sporządzenie wodnych roztworów w/w odczynników

- ❖ Wytrącenie wodorotlenku miedzi(II) :

$$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \downarrow \text{Cu(OH)}_2 + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$
 (osad barwy niebieskiej)
- ❖ Dodanie świeżo otrzymanego wodorotlenku miedzi do próbek identyfikowanych cieczy.
- ❖ Obserwacje - w próbówce z glikolem następuje rozpuszczenie wodorotlenku miedzi(II) powstaje roztwór barwy szafirowej (powstaje związek kompleksowy rozpuszczalny w wodzie)
- ❖ W próbówce z etanalem nie obserwuje się zmian, dopiero po ogrzaniu wytrąca się osad barwy ceglastej:

$$\text{CH}_3 - \text{CHO} + 2\text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} + \downarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$$

5) Z proponowanych odczynników; H_2O , NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , dobierz niezbędne i zaprojektuj doświadczenie umożliwiające identyfikację etanolu i etanal, zapisz odpowiednie równania reakcji.

Rozwiązanie:

- ❖ Dobór odczynników: H_2O , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3
- ❖ Sporządzenie amoniakalnego roztworu tlenku srebra(I):

$$\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AgOH} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$$

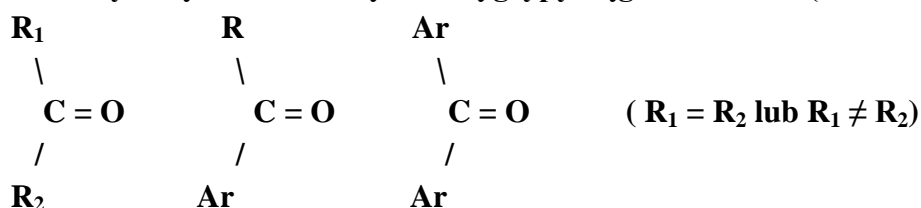
$$2\text{Ag(OH)}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH}$$
- ❖ Dodanie amoniakalnego roztworu tlenku srebra(I) do badanych próbek
- ❖ Obserwacje - w próbówce z etanolem nie obserwuje się zmian
- ❖ W próbówce z etanalem po ogrzaniu na ściankach próbówki osadza się metaliczne srebro:

$$\text{CH}_3 - \text{CHO} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} + \downarrow 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
lub
$$\text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} + \downarrow 2\text{Ag}$$

V. Ketony

- Budowa: Ketony - związki organiczne w cząsteczkach których z grupą karbonylową $\text{C} = \text{O}$ związane są grupy węglowodorowe (R lub Ar)



- Alkanony - ketony alifatyczne nasycone tworzą szereg homologiczny o ogólny wzorec $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ gdzie $n \geq 3$ ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{CO} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)

- $^1\text{CH}_3 - ^2\text{CO} - ^3\text{CH}_3$ (propanon, keton dimetylowy)
 - $^4\text{CH}_3 - ^3\text{CH}_2 - ^2\text{CO} - ^1\text{CH}_3$ (butan-2-on, keton etylometylowy)
 - $^5\text{CH}_3 - ^4\text{CH}_2 - ^3\text{CH}_2 - ^2\text{CO} - ^1\text{CH}_3$ (pentan-2-on, keton metylopropylowy)
 - $^1\text{CH}_3 - ^2\text{CH}_2 - ^3\text{CO} - ^4\text{CH}_2 - ^5\text{CH}_3$ (pentan-3-on, keton dietylowy)
 - $^1\text{CH}_3 - ^2\text{CO} - ^3\text{CH} - ^4\text{CH}_3$ (3-metylobutan-2-on)
- $$\begin{array}{c}
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

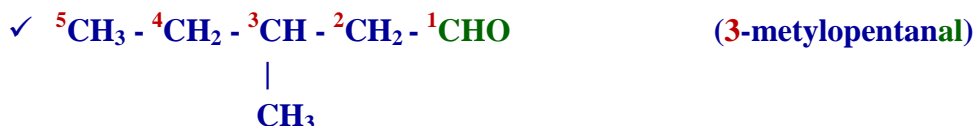
Przykładowe zadanie + rozwiązanie

1) Alkanale i alkanony o tej samej liczbie atomów C w cząsteczce są wobec siebie izomerami funkcjonalnymi o ogólnym wzorze $C_nH_{2n}O$. Zapisz dla obu szeregów homologicznych po 3 wzory grupowe izomerów o 6 at. C w cząsteczce i utwórz dla nich nazwy systematyczne.

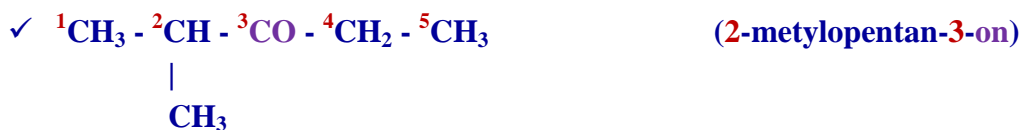
Rozwiązanie:

❖ Wzór sumaryczny: $C_6H_{12}O$

❖ Izomery alkanalu:



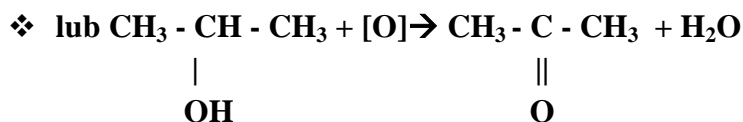
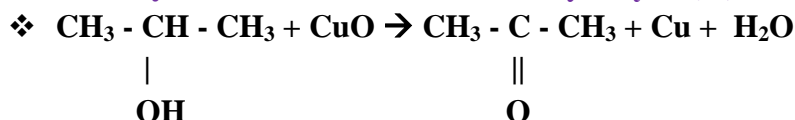
❖ Izomery alkanonu



❖ Izomery w/w alkanali są wobec siebie izomerami szkieletowymi (łańcuchowymi), Natomiast heksan-2-on i heksan-3-on są wobec siebie izomerami pozycyjnymi, natomiast 2-metylopentan-3-on jest izomerem szkieletowym dla izomeru heksan-3-onu, natomiast wobec heksan-2-onu jest izomerem pozycyjnym i szkieletowym. Wszystkie izomery heksanalów są izomerami funkcjonalnymi wobec izomerów heksanonu.

3. Otrzymywanie ketonów (alkanonów)

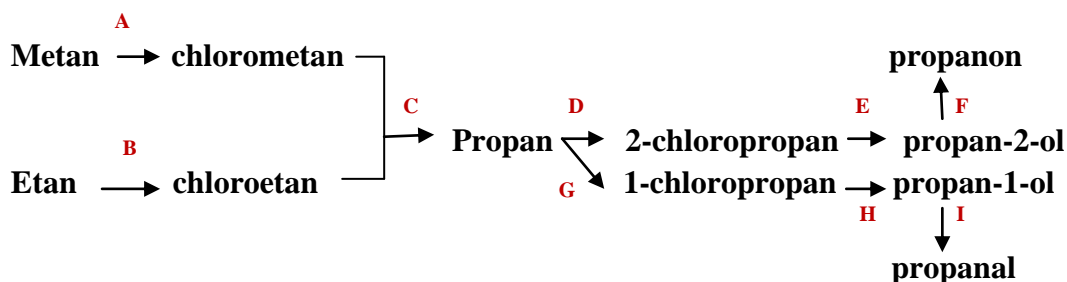
➤ Katalityczne utlenianie alkoholi II-rzędowych (2°)



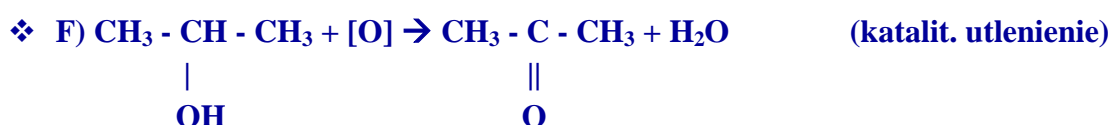
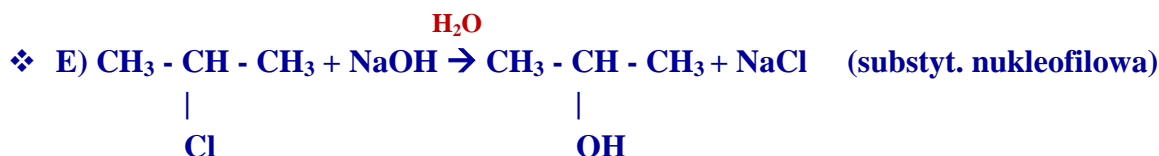
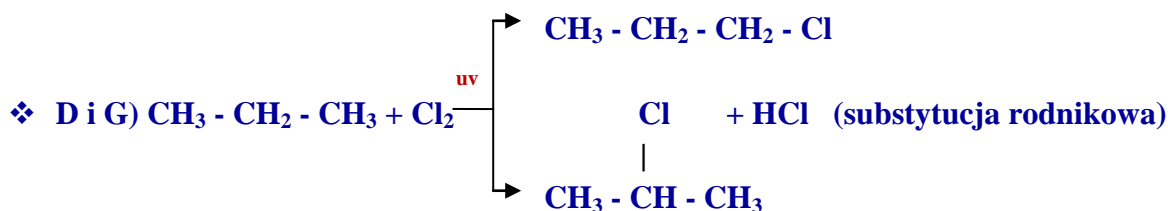
❖ Propan-2-ol propanon

Przykładowe zadanie + rozwiązanie

2) Zapisz równania reakcji przemian chemicznych na poniższym schemacie, dobierz substraty i warunki reakcji, określ rodzaj reakcji w chemii organicznej.



Rozwiązanie:



4. Właściwości chemiczne alkanonów

- Redukcja wodorem \rightarrow powstają alkohole II-rzędowe (2°)
- Katalityczne utlenienie przebiega dość trudno \rightarrow powstaje mieszanina kwasów karboksylowych.

5. Właściwości fizyczne i zastosowanie: - propanon (aceton) jest cieczą, rozpuszczalną w wodzie, jest dobrym rozpuszczalnikiem lakierów, tłuszczów i żywic (np. stosowany jest jako zmywacz do paznokci).