

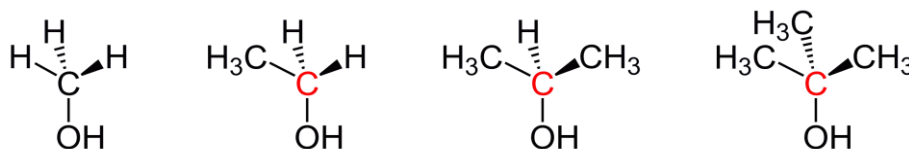
# Materiały pomocnicze z chemii organicznej - dla sem. VI LO

## 1. Alkohole

**Alkohole** to grupa organicznych związków chemicznych, które posiadają przynajmniej jedną **grupę hydroksylową** (-OH) połączoną z atomem węgla w **hybrydyzacji  $sp^3$** . Najprostszymi i najczęściej wykorzystywanymi w życiu codziennym są **alkohole monohydroksylowe** o ogólnym wzorze sumarycznym  $C_nH_{2n+1}OH$  (np. metanol, etanol, propanol).

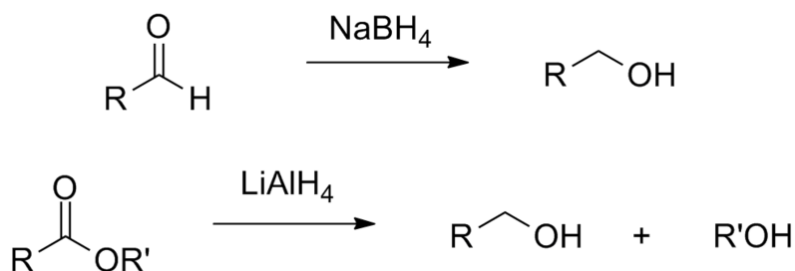
Dzięki obecności atomu tlenu cząsteczki alkoholi tworzą między sobą **wiązania wodorowe** (asocjują ze sobą), co zwiększa ich temperaturę wrzenia oraz topnienia i zmniejsza **lotność**. Niższe alkohole mają charakter polarny i dobrze mieszają się z wodą, a wraz ze wzrostem **długości** łańcucha alkohole stają się coraz bardziej hydrofobowe.

Ze względu na rzędowość atomu węgla, z jakim połączona jest grupa hydroksylowa, wyróżnia się alkohole I-, II- lub III-rzędowe (oraz metanol jako 0-rzędowy):



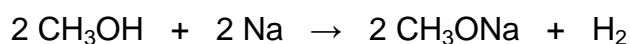
Przykłady alkoholi odpowiednio 0-, I-, II- i III-rzędowych.

Alkohole otrzymuje się na drodze hydratacji alkenów w środowisku kwaśnym, redukcji kwasów karboksylowych, aldehydów, ketonów, estrów, reakcji Grignarda lub hydrolizy halogenków alkilowych.



Reakcje redukcji aldehydu i ketonu do alkoholi.

Kwas azotowy (V) oraz borowy. Natomiast **kwasy**: fosforowy (III), fosforowy (V), węglowy. Alkohole mają **bardzo słabe właściwości kwasowe** (słabsze od wody), ale reagują z silnymi zasadami (metalami aktywnymi), tworząc alkoholany:

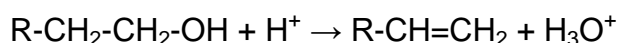


Przez obecność wolnej pary elektronowej na atomie tlenu alkohole wykazują **właściwości zasadowe**. Reagują z kwasami organicznymi i nieorganicznymi, dając **estry** (proces estryfikacji). Kwasami nieorganicznymi, które łatwo reagują z alkoholami, są: kwas azotowy (III),, krzemianowy czy siarkowy (VI) nie reagują bezpośrednio z alkoholami i do uzyskania ich estrów konieczne jest przeprowadzenie reakcji z ich chlorkami.



Reakcja estryfikacji.

Alkohole ulegają **dehydratacji** tj. odszczepienia cząsteczki wody. W jej wyniku powstają alkeny:



Poza eliminacją grupa hydroksylowa może ulec **podstawieniu** (wymianie) np. na atom fluorowca.

Co więcej, alkohole można **utleniać** do aldehydów (alkohole I-rzędowe), do ketonów (alkohole II-drugorzędowe) lub kwasów karboksylowych. **Alkohole III-rzędowe nie ulegają utlenieniu**. Czynnikiem utleniającymi, działającymi na alkohole są:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HIO}_4$ .

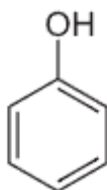
Największe zastosowanie w gospodarce mają dwa alkohole: **metanol** i **etanol**. Metanol jest dobrym rozpuszczalnikiem i jest stosowany w m.in. przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. Etanol ma szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.

Nazwy alkoholi tworzone są przez dodanie końcówki **-ol** do nazwy węglowodoru o szkieletcie węglowym identycznym do omawianego alkoholu. Przed końcówką **-ol** konieczne jest dodanie **lokanta grupy hydroksylowej**.

## 2. Fenole

**Fenole** to grupa organicznych związków chemicznych, które posiadają **przynajmniej jedną grupę hydroksylową (-OH) połączoną bezpośrednio z atomem węgla pierścienia aromatycznego** – w odróżnieniu od alkoholi węgiel ten ma hybrydyzację **sp<sup>2</sup>**, a nie sp<sup>3</sup>. Ogólny wzór fenoli ma

postać: **ArOH**, gdzie Ar oznacza grupę arylową, a OH grupę hydroksylową. Najprostszym fenolem jest fenol – benzen z jedną grupą



Fenole uzyskuje się m.in. na drodze hydrolizy chlorowcoarenów, metody kumerowej, reakcji Sandmeyera.

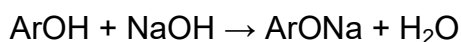
Proces produkcji fenolu metodą kumenową przebiega w trzech zasadniczych etapach:

I - wytwarzanie kumenu w procesie alkilowania benzenu za pomocą propylenu,

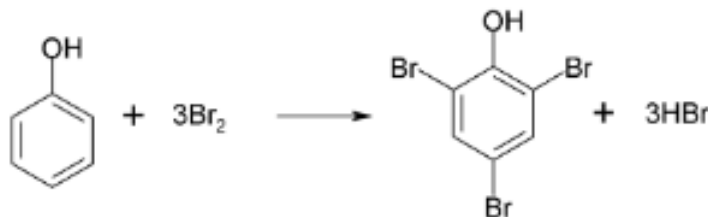
II - utlenianie kumenu do jego wodoronadtlenku,

III – rozkład wodoronadtlenku pod wpływem kwasu do fenolu i acetonu.

Fenole posiadają silniejsze właściwości kwasowe od alkoholi. Powodem tego jest delokalizacja elektronów w cząsteczce jonu fenolanowego, co zwiększa jego trwałość. W reakcjach z wodorotlenkami tworzą fenolany:



Podobnie jak alkohole reagują z kwasami organicznymi i nieorganicznymi, dając estry (proces estryfikacji). Grupa hydroksylowa fenoli przez swój **nukleofilowy charakter** aktywuje pierścień aromatyczny, przez co w reakcjach substytucji kolejne podstawniki są kierowane w pozycje **orto** i **para**.

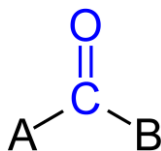


Reakcja odbarwiania wody bromowej

Fenole tak jak alkohole ulegają reakcjom utleniania. W ich wyniku powstają **chinony** -grupa związków o właściwościach aromatycznych, zawierających dwie grupy ketonowe. Są szeroko rozpowszechnione w świecie organizmów żywych.

### 3.Aldehydy i ketony definicja i właściwości

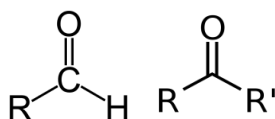
**Aldehydy i ketony** to organiczne związki chemiczne kwalifikowane do **związków karbonylowych** tj. posiadających w swej budowie grupę karbonylową (-C=O). Poza nimi do karbonyli należą również kwasy karbonylowe i ich pochodne (estry, chlorki, amidy, bezwodniki).



Grupa karbonylowa

Atom węgla grupy karbonylowej ma hybrydyzację  $sp^2$  tak więc grupa ma **płaską budowę**.

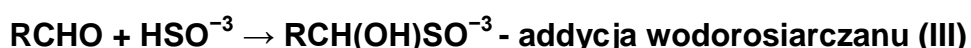
Różnica pomiędzy grupą ketonową a aldehydową polega na bezpośrednim wiązaniu się węgla karbonylowego aldehydu z jednym atomem wodoru i jednym atomem węgla, zamiast z dwoma atomami węgla:



Grupa aldehydowa

Grupa ketonowa

Związki karboksylowe ze względu na dużą gęstość elektronową na karbonylowym atomie tlenu, mają słabe właściwości zasadowe, jednakże stosunkowo łatwo jest oderwać atom wodoru zlokalizowany w pozycji  $\alpha$  od grupy karbonylowej, co nadaje aldehydom i ketonom **właściwości kwasowych**. Obecność tlenu w grupie karbonylowej wywołuje również jej **polaryzację**, przez co karbonylowy atom węgla jest podatny na atak nukleofilowy – typowymi dla tych związków reakcjami jest **addycja nukleofilowa**. Do grupy karbonylowej mogą przyłączyć się alkohol, cyjanowodór, wodorosiarczan (III) sodu, hydrazyna itp.

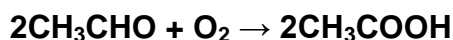


Aldehydy i ketony ulegają również **reakcjom redoks**, chociaż ketony są mniej reaktywne. Aldehydy można **zredukować** do alkoholi pierwszorzędowych, natomiast

ketony do alkoholi drugorzędowych (aldehydy i ketony uzyskuje się m.in. na drodze utleniania alkoholi):

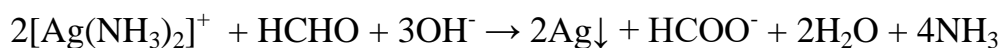


Aldehydy ulegają **utlenieniu** do kwasów karboksylowych w relatywnie łagodnych warunkach:



Dają również pozytywne wyniki próg Tollensa i Trommera:

- **próba Tollensa:**

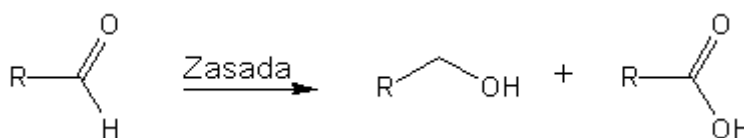


- **próba Trommera:**



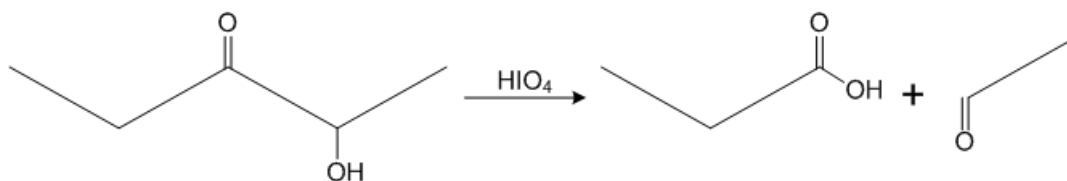
ulegają tzw. **reakcji Cannizzaro**, która jest

przykładem **dysproporcjonowania** (aldehyd ulega jednocześnie utlenieniu i redukcji):

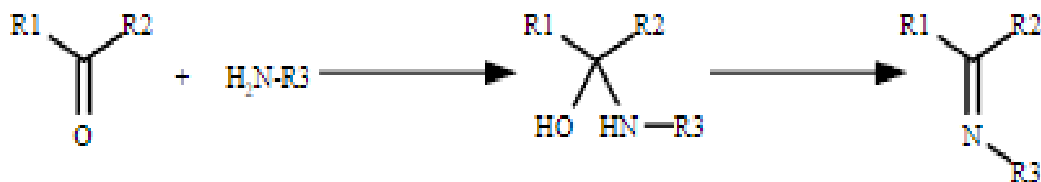


Ketony zdecydowanie trudniej ulegają utlenieniu. Do przeprowadzenia takiej reakcji potrzebne są wyjątkowo silne utleniacze (np.  $\text{KMnO}_4$ ) oraz wysoka temperatura.

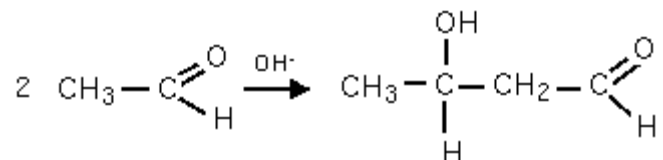
W jej wyniku powstaje mieszanina kwasów karboksylowych.  $\alpha$ -hydroksyketony ulegają utlenieniu pod wpływem kwasu jodowego (lub jego soli):



Aldehydy i ketony reagują również z amoniakiem i aminami dając **iminy**.



Charakterystyczną dla aldehydów reakcją jest również **kondensacja aldolowa** tj. połączeniu się dwóch związków karbonylowych, czego produktem są **aldole**:



Ketony ulegają natomiast **reakcji haloformowej**, która jest utlenianiem w łagodnych warunkach. Ulegają niej metyloalkilo- i metyloaryloketony.



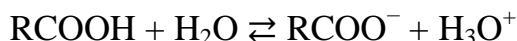
Aldehydy to związki toksyczne o właściwościach **bakterio-** i **grzybobójczych**.

Posiadają charakterystyczne zapachy (przyjemne jak wanilina oraz nieprzyjemne jak formaldehyd). Aldehydy o krótkim łańcuchu węglowym są hydrofilowe. Ketony alkilowe są cieczami, które dobrze rozpuszczają się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Są stosowane m.in. jako rozpuszczalniki.

Grupa karbonylowa przy pierścieniu aromatycznym prowadzi do jego **dezaktywacji** i kieruje kolejne podstawniki w pozycję **meta**.

## 5.Kwasy karboksylowe definicja i właściwości

**Kwasy karboksylowe** to grupa związków organicznych, posiadająca grupę karboksylową (-COOH) z łatwo odchodzącym atomem wodoru (w formie kationu H<sup>+</sup>). Zgodnie z **teorią Arrheniusa** właściwość ta nadaje związkom charakter  **kwasowy**:



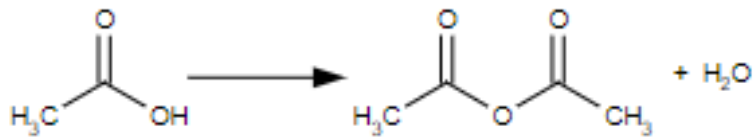
Łatwość oddysocjowania kation wodoru od cząsteczki kwasu wynika z możliwości **delokalizacji ujemnego ładunku na sąsiadujące atomy tlenu**.

Kwasy karboksylowe o łańcuchach zbudowanych z maksymalnie 10 atomów węgla w warunkach standardowych są **dobrze rozpuszczającymi się w wodzie cieczami** o drażniącym zapachu. Wraz ze wzrostem długości łańcucha rośnie hydrofobowość kwasów oraz ich gęstość i lotność – kwasy zawierające więcej niż 10 atomów węgla są ciałami stałymi.

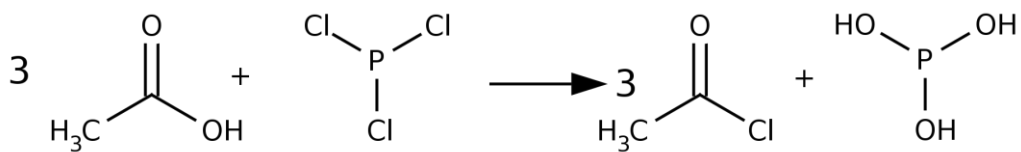
W porównaniu do kwasów nieorganicznych kwasy organiczne, karboksylowe wykazują słabą kwasowość – ich stała dysocjacji wypada w zakresie **10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup>**. Reagują z wodorotlenkami dając sole organiczne. Moc kwasów karboksylowych wzrasta gdy w ich budowie obecne są podstawniki stabilizujące postać anionową np. atomy fluorowców.

Kwasy karboksylowe są otrzymywane przez **utlenienie alkoholi** lub **aldehidów**. Kwasy aromatyczne można uzyskać przez utlenienie łańcucha bocznego węglowodoru aromatycznego.

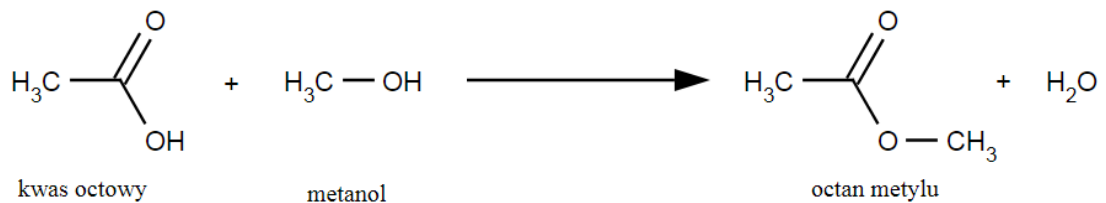
- a) Charakterystyczne dla kwasów karboksylowych są reakcje substytucji nukleofilowej przy karboksylowym atomie węgla (tego, który wchodzi w skład grupy karboksylowej). Polegają one na podstawieniu grupy hydroksylowej inną np. -OR, -NH<sub>2</sub>, -Cl. Ich produktami są kolejno estry, **amidy kwasowe** oraz **chlorki kwasowe** a wyniku odwodnienia kwasów karboksylowych powstają bezwodniki kwasowe.



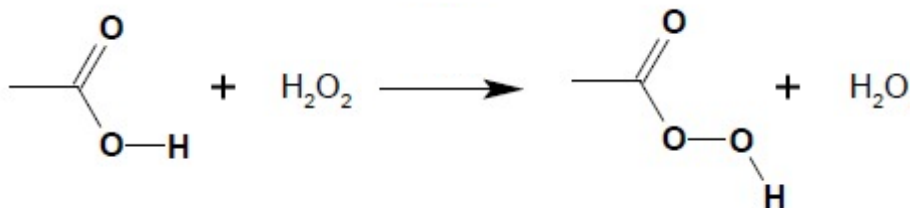
b) Reakcja kwasu octowego z trójchlorkiem fosforu  $\text{PCl}_3$ , w wyniku której powstaje chlorek octowy.



c) Reakcja estryfikacji:



Kwasy karboksylowe, u których zerwanie wiązania C-C jest relatywnie proste (np.  $\alpha$ -dikarboksy kwasy lub  $\alpha$ -ketokwasy) mogą również ulegać **utlenieniu** m.in. do dwutlenku węgla. W reakcji z nadtlenkiem wodoru powstają natomiast **związki**, które same są dobrymi utleniaczami:



Kwasy organiczne mogą również ulegać **redukcji** do alkoholi I-rzędowych (w obecności  $\text{LiAlH}_4$  lub  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) czy **dekarboksylacji** (tj. eliminacji grupy  $\text{CO}_2$  z cząsteczki) oraz **fluorowcowaniu w pozycji  $\alpha$** .

Nazwy systematyczne kwasów karboksylowych pochodzą od nazw węglowodorów, od których pochodzą, jednakże bardziej powszechne jest stosowanie ich **nazw zwyczajowych** np.:

metan – kwasy metanowy – kwas mrówkowy

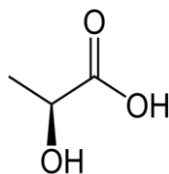
etan – kwas etanowy – kwas octowy

propan – kwas propanowy – kwas propionowy

butan – kwas butanowy – kwas masłowy

benzen – kwas benzenokarboksylowy – kwas benzoowy

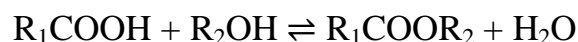
Ciekawymi pochodnymi kwasów karboksylowych są **hydroksykwasy**, posiadające jako podstawnik grupę hydroksylową. Są rozpuszczalnymi w wodzie cieczami lub ciałami stałymi. Stosunkowo łatwo odszczepiają cząsteczkę wody, dając laktydy. Im bliżej grupa  $-\text{OH}$  jest położona grupy karboksylowej, tym kwas jest mocniejszy. Przykładowym hydroksykwasem jest **kwasy mlekowy**:



## 6. Estry definicja i właściwości

**Estry** to grupa związków organicznych, powstałych na drodze kondensacji kwasów nieorganicznych, karboksylowych lub ich pochodnych z alkoholami lub fenolami.

Reakcja, której produktami są estry to **estryfikacja** i ma ogólną postać:



Estryfikacja jest **reakcją odwracalną** i zachodzi w **środkowisku kwaśnym**.

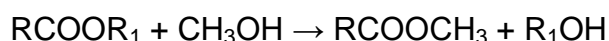
Estry niskocząsteczkowe mają postać **lotnych cieczy** o charakterystycznych zapachach – odpowiadają za wiele aromatów kwiatowych i owocowych. Słabo mieszają się z wodą i wykazują **średnią polarność**. W dużych ilościach mogą być **toksyczne**. Są wykorzystywane do roli **rozpuszczalników organicznych**.

Estry pochodzące od wyższych kwasów karboksylowych i alkoholi alifatycznych o długich łańcuchach są głównymi składnikami **wosku naturalnego**. Długołańcuchowe estry mają postać **oleistych cieczy** lub **ciał stałych**. Najbardziej znaną grupą estrów są **tłuszcze** – kondensaty gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych.

Do **grupy** estrów zaliczane są również takie związki jak: nukleotydy, **kwasy nukleinowe** (estry kwasu fosforowego), nitrogliceryna, nitroceluloza (wybuchowe estry **kwasy** azotowego).

Estry posiadają zarówno właściwości zasadowe jak i kwasowe. Zasadowy charakter estrów wynika z **polaryzacji wiązania C=O grupy estrowej**. Estry są jednak słabszymi zasadami od alkoholi. Kwasowe właściwości estrów pochodzą od możliwości **odszczepienia jonu wodoru (H<sup>+</sup>)** od **α atomu węgla** względem grupy karboksylowej (tj. atomu węgla sąsiadującego z tą grupą). Estry są słabszymi kwasami od aldehydów i ketonów.

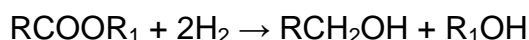
Estry ulegają szeregowi różnych reakcji. Reagując z alkoholami, przechodzą **transestryfikację** tj. wymianę grupy alkoholowej:



W zależności od środowiska reakcji estry w obecności wody ulegają **hydrolizie kwasowej** lub **zasadowej**, przy czym hydroliza zasadowa (nazywana również zmydleniem) jest reakcją nieodwracalną:



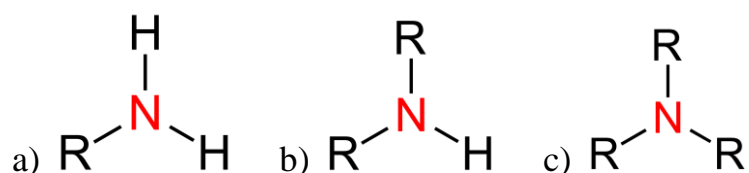
Estry ulegają również **redukcji** do alkoholi:



Nazewnictwo estrów jest połączeniem nazw kwasów i alkoholi, od których pochodzą. Ester zbudowany z kwasu mrówkowego (metylowego) i alkoholu propylowego (propanolu) to **mrówczan propylu (metanian propylu)**.

## 7. Aminy definicja i właściwości

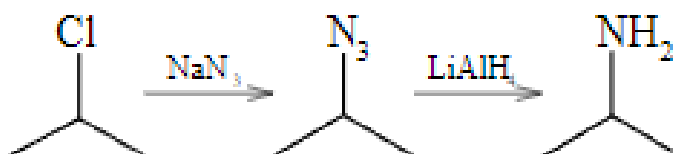
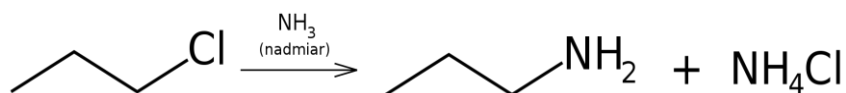
**Aminy** to organiczne związki chemiczne posiadające **grupę aminową** ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}'\text{R}$ ). Są **pochodnymi amoniaku** – atomy wodoru zostały zastąpione grupami węglowodorowymi. W zależności ile podstawników organicznych przyłączonych jest do atomu azotu, wyróżnia się trzy rzędowości amin: **I-, II- i III-rzędowe**, schematycznie przedstawione poniżej. Znane są również **czwartorzędowe związki amoniowe**  $\text{R}_4\text{N}^+$  (kationy i sole).



Aminy a) I-rzędowe; b) II-rzędowe; c) III-rzędowe

W zależności od masy cząsteczkowej aminy są gazami (np. metyloamina, dimetyloamina), cieczami lub ciałami stałymi (anilina). Krótko łańcuchowe aminy alifatyczne są **dobrze rozpuszczalne w wodzie** i mają charakterystyczny **rybi zapach**. Podobnie jak alkohole, ze względu na obecność silnie elektroujemnego pierwiastka tj. azotu, cząsteczki amin mogą tworzyć wiązania wodorowe, co widocznie zmniejsza ich lotność.

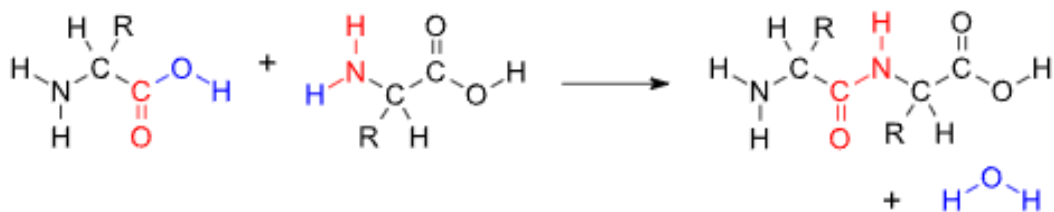
Aminy otrzymuje się przez **alkilowanie amoniaku halogenkami alkilowymi**. Reakcja ta ma charakter **substytucji nukleofilowej**, w której czynnikiem nukleofilowym jest amoniak. Aminy są również produktami redukcji związków posiadających azot na wyższym niż  $-\text{III}$  stopniu utlenienia np. związków nitrozowych, nitrowych, azowych.



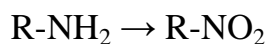
miny wykazują **dużą reaktywność**. Jest to spowodowane **obecnością wolnej pary elektronowej na atomie azotu**, która jest zazwyczaj centrum zachodzących reakcji. Z tego też względu aminy mają **właściwości zasadowe**. Aminy alifatyczne są silniejszymi zasadami, natomiast aromatyczne słabszymi od amoniaku. W reakcjach z kwasami nieorganicznymi, w zależności od rzędowości, dają sole mono-, di-, lub trialkiloamonowe. Istotne są reakcje amin z kwasem azotowym (III), ponieważ służą do identyfikacji rzędowości amin oraz rozróżnienia amin alifatycznych od aromatycznych:

- w przypadku I-rzędowych amin alifatycznych zaobserwuje się wydzielanie bezbarwnego gazu (azotu) w temp. poniżej 5°C,
- reakcja z I-rzędową aminą aromaticzną również skutkuje wydzieleniem się bezbarwnego gazu (azotu), jednak wymagana jest do tego wyższa temperatura,
- gdy w badanej próbce obecna jest amina II-rzędowa (aromatyczna lub alifatyczna) obserwuje się wydzielenie żółtej, oleistej cieczy,
- reakcja z aminami alifatycznymi III-rzędowymi nie daje widocznych efektów, – w przypadku aromatycznych amin III-rzędowych roztwór zmienia barwę na pomarańczową.

W wyniku reakcji amin z kwasami organicznymi powstaje wiązanie peptydowe:



Aminy I-rzędowe reagują również aldehydami i ketonami, dając aldoiminy lub ketoiminy. Aminy mają **słabe właściwości kwasowe**, ale z silnymi zasadami (np. NaOH) tworzą sole – **amidki**. Atom azotu obecny w aminach jest na najniższym stopniu utlenienia, dlatego są one odporne na redukcję. Grupa aminowa poddana działaniu czynnika utleniającego (np.  $\text{KMnO}_4$ ) utlenia się do grupy nitrylowej ( $-\text{NO}_2$ )



W przypadku amin aromatycznych grupa aminowa silnie aktywuje pierścień aromatyczny i kieruje następane podstawniki do pozycji **orto** i **para**.

Nazwy amin I-rzędowych budowane są przez użycie rdzenia „amina” oraz wymienienie w kolejności alfabetycznej podstawników węglowodorowych. W przypadku obecności kilku grup aminowych zaznacza się to, dodając przedrostek di-, tri- przed rdzeniem „amina”. Dla amin II- i III-rzędowych wybiera się najważniejszą grupę węglowodorową, a nazwy pozostałych wymienia się jako podstawniki z przedrostkiem N, dla zaznaczenia, że łączą się z pozostałą częścią cząsteczki za pośrednictwem atomu azotu.

Aminy powszechnie występują w przyrodzie, gdzie **biorą udział w obiegu azotu**. Znalazły zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym i chemicznym do produkcji farb, włókien, substancji powierzchniowo czynnych. Aminy aromatyczne są **rakotwórcze**.