

Zdzisław Głowacki

CHEMIA

Ćwiczenia dla licealistów

Chemia organiczna **2b**
Zakres podstawowy i rozszerzony

Odpowiedzi i rozwiązania zadań

Rozdział 3

Errata do trzeciego rozdziału ćwiczeń:

Strona	Linia – zadanie	Jest	Powinno być
Str. 75.	8. linia tekstu od góry	...heteroatomy: piran , furan,	...heteroatomy: pirol, furan,
Str. 79.	Zadanie 3.4. a)	Otocz pojedynczym kołem węglowodory aromatyczne. Natomiast podwójnym kołem węglowodory aromatyczne...	Otocz pojedynczym kołem związki aromatyczne. Natomiast podwójnym kołem związki aromatyczne...
Str. 88.	Zadanie 3.9. c) Odp. A.	podstawnikiem I rodzaju	podstawnikiem II rodzaju
Str. 90.	Zadanie 3.12. a) Odp. A.	6	5

Węglowodory aromatyczne i związki heterocykliczne

Zadanie 3.1.

- a) Proponowane wyrażenia uzupełniająco tekst: równobocznym (regularnym), równe (jednakowe), pary elektronowej, sekstet (pierścień), trwałości, elektrofilowego, addycji (przyłączenia), sprzężenia (delokalizacji), sp^2 , addycji (addycji elektrofilowej), płaskiej, mezomerycznych, niższe.
- b) Przykładowo jony aromatyczne: anion cyklopentadienylowy i kation cykloheptatrienylowy (znany jako kation tropyliowy); związki heterocykliczne: pirol, furan, pirymidyna, puryna.

Zadanie 3.2.

Uzupełnij tabelę:

cząsteczka/wiązanie węgiel–węgiel	krotność wiązania	energia dysocjacji [kJ/mol]	długość wiązania [nm]
etan	pojedyncze	338	0,153
benzen	półtorakrotne	445*	0,139
eten	podwójne	602	0,134
etyln	potrójne	830	0,121

*oszacowano jako średnią z energii trzech wiązań pojedynczych i trzech podwójnych pomniejszone o energię rezonansu

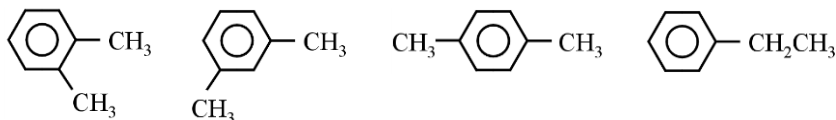
Zadanie 3.3.

- a) C., b) A., c) C., d) D.

Zadanie 3.4.

- a) Węglowodory aromatyczne to benzen, chlorobenzen i 1,3-dichlorobenzen, te dwa ostatnie mają moment dipolowy różny od zera.

b) D.

c) Homologi benzenu wzorze sumarycznym C_8H_{10} .d) Liczby wynikające z reguły Hückela ($4n + 2$) to: 2, 6, 10, 14, 18...**Zadanie 3.5.**

Właściwość	Benzen	Woda	Heksan
masa molowa	78,11 g/mol	18,02 g/mol	86,18 g/mol
kolor	bezbarwny	w małych objętościach – bezbarwna*	bezbarwny
stan skupienia	ciecz	ciecz	ciecz
gęstość	0,874 g/cm ³	0,9998 g/cm ³	0,65488 g/cm ³
temp. topnienia	5,5°C	0°C	od -95,3°C do -94,3°C
temp. wrzenia	80°C	100°C	od 68,7°C do -69 °C
palność	łatwopalny	niepalny	łatwopalny
rozpuszczalność w wodzie	1,79 g/l	-----	9,5 mg/l
moment dipolowy	0 D	1,85 D	0 D
współczynnik załamania światła*	1,50	1,33	1,63
toksyczność	toksyczny	nietoksyczny	toksyczny

* Współczynnik załamania światła o długości 580 nm względem próżni.

* Jeżeli obserwujemy czystą wodę np. w szklance, to widzimy ją jako bezbarwną. Przy grubych warstwach widzimy różne odcienie błękitu. Woda pochłania światło słabo. Zauważalna absorpcja zaczyna występować w obszarze czerwonej barwy przy grubości warstwy wody ok. 1 metra. Odpowiada temu barwa dopełniająca do czerwonej, czyli turkusowa (niebieskozielona). Dla warstw wielometrowych zaczyna się istotne

pochłanianie w obszarze czerwono-pomarańczowym, co odpowiada barwie turkusowej z przewagą niebieskiego.

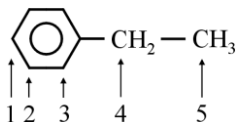
- b) Za pomocą reakcji nitrowania można rozpoznać benzen, natomiast reakcja z wodą bromową pozwoli wykryć cykloheksen.

Komentarz do tabeli 3.2.

W reakcji nitrowania, bromowania czy sulfonowania toluenu powinno powstawać 33,3% pochodnej *para* i 66,6% pochodnych *orto* – wynika to z liczby atomów wodoru dostępnych do podstawienia. Dane przedstawione w tabeli 3.2. pokazują, że tylko nitrowanie przebiega prawie zgodnie z oczekiwaniami. W przypadku sulfonowania i bromowania wyraźnie preferowane są pozycje *para*. Powodem tego są **efekty steryczne**. Jest to grupa zjawisk obserwowanych w chemii, wynikających z faktu, że atomy w cząsteczkach nie są punktami, lecz mają kształt zbliżony do sfery i zajmują określoną objętość w przestrzeni. Jeśli atomy zbliżają się do siebie na odległość mniejszą niż promienie ich sfer elektronowych to może wówczas dojść do oddziaływań odpychających. Wywołuje to niemożność zajścia reakcji chemicznej ze względu na duży rozmiar grupy funkcyjnej (zwanej zawadą steryczną) utrudniającej dostęp atakującego indywidualium chemicznego do potencjalnego miejsca reakcji.

Zadanie 3.6.

- a) Reakcje charakterystyczne dla związków aromatycznych: nitrowanie, bromowanie wobec FeBr_3 i sulfonowanie. Reakcja alkilowania zachodzi tylko w obecności katalizatora – nie jest to reakcja charakterystyczna. Reakcja z FeCl_3 służy do wykrywania fenoli.
- b) B.
- c) Powstają izomery *orto* i *para*.
- d) 1,4-dimetylobenzen (wszystkie atomy wodoru w pierścieniu są równocenne).
- e) W pytaniu nie sprecyzowano, w jaki sposób otrzymano monochloropochodną – możliwe jest podstawienie atomu wodoru w pierścieniu i w alkilowym podstawniku. Odp. Etylobenzen – pięć możliwych pochodnych.



Zadanie 3.7.

- a) A., b) B., c) C.

Zadanie 3.8.

Pochodne podstawione w pozycjach *meta* do obecnego podstawnika powstaną w przypadku: nitrobenzenu, kwasu benzoowego i aldehydu benzoowego, dla pozostałych związków otrzymamy izomery z nowowprowadzonymi grupami w pozycjach *orto* i *para*.

Zadanie 3.9.

- a) D.,
- b) C.,
- c) A. powinno być: podstawnikiem II rodzaju
- d) B.

Zadanie 3.10.

- a) 2-chloronitrobenzen – najpierw przeprowadzamy chlorowanie, potem nitrowanie, równorzędny produktem w tej reakcji jest także 4-chloronitrobenzen, (p. pkt c), wprowadzony podstawnik – atom chloru kieruje tylko w niewielkim stopniu grupę nitrową w pozycję *meta* (3).
- b) 3-chloronitrobenzen – najpierw nitrowanie, potem chlorowanie.
- c) 4-chloronitrobenzen – najpierw chlorowanie, potem nitrowanie (p. pkt a).
- d) 2,4,6-trinitrotoluen – najpierw alkilowanie benzenu (wprowadzenie grupy metylowej), a potem nitrowanie.

Zadanie 3.11.

- b) C.

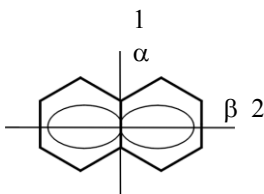
Zadanie 3.12.

- a) powinno być **A**. 5 moli cząsteczek* – produktem uwodornienia naftalenu jest **dekalina** – cząsteczka występująca w postaci dwóch izomerów geometrycznych,
- b) C.

* W ćwiczeniach *Chemia 2b* błędnie wydrukowano liczbę 6, powinno być 5.

Zadanie 3.13.

- a) płaszczyzny symetrii



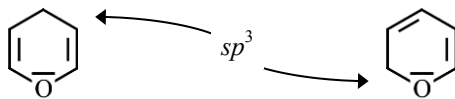
- b) 5:2
c) D.

Zadanie 3.14.

Odpowiedź B.

Zadanie 3.15.

- a) Odpowiedź C.
b) Furan jest związkiem aromatycznym. Izomery piranu nie są aromatyczne – nie ma możliwości delokalizacji par elektronowych i utworzenia cyklicznego układu, gdyż jeden z atomów węgla w pierścieniu ma hybrydyzację sp^3 .



- d) Odpowiedź A.
e) Odpowiedź D.

Zadanie 3.16.

Kolejno: węglowodory aromatyczne – naftalen, antracen, związki heteroaromatyczne – pirol, furan, pirymidyna i puryna – wszystkie heteroaromatyczne posiadają moment dipolowy różny od zera.

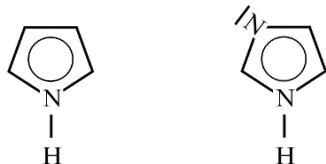
Zadanie 3.17.

- a) pirydyna i pirymidyna



silniejsze właściwości zasadowe ma pirymidyna z uwagi na dwa atomy azotu posiadające wolne pary elektronowe poza pierścieniem

b) pirol i imidazol



silniejsze właściwości zasadowe ma imidazol z uwagi na wolną parę elektronową na jednym z atomów azotu znajdującą się poza aromatycznym układem

Zadanie 3.18.

Odpowiedź A.

Zadanie 3.20

DDT to organiczny związek chemiczny, posiadający właściwości owadobójcze. Podczas II wojny światowej stosowano go do ochrony aliantów i sojuszników przed tyfusem roznoszonym przez wszy. Jako środka ochrony roślin używano go na szeroką skalę od lat 40. do 60. Na początku lat 60. odkryto związek między stosowaniem DDT, a spadkiem lub wyginięciem wielu populacji ptaków drapieżnych. Środek ten wpływał na znaczne zmniejszenie grubości skorupki jaj, przez co nie mogły być wysiadywane. Po wprowadzeniu zakazu stosowania DDT odnotowano drastyczny wzrost zachorowań na malarię (na Sri Lance wzrost od kilkunastu przypadków do 2 mln chorych). Dzięki DDT udało się praktycznie wyeliminować malarię z Europy i Ameryki Pn., oraz znacznie ograniczyć w Ameryce Pd. jak i Afryce. W krajach trzeciego świata środka tego używa się do dziś.

Notatki z lekcji:

Aromatyczność – zjawisko występowania sprzężonych wiązań podwójnych w pierścieniach związków organicznych, głównie zbudowanych z atomów węgla, powodujące odmienne właściwości chemiczne.

Związki aromatyczne posiadają w cząsteczce zdelokalizowane elektrony π , tworzące tzw. układ aromatyczny. Zapewnia on cząsteczce dużo większą trwałość niż należałoby oczekiwać dla związku zawierającego wiązania podwójne. Związki aromatyczne nie są podatne np. na reakcję addycji tak jak związki nienasycone, za to łatwo ulegają reakcjom substytucji elektrofilowej.

Związek nazywamy aromatycznym, gdy spełnia określone warunki:

1. ma budowę cykliczną (pierścieniową),
2. jest płaski – wszystkie atomy tworzące pierścień leżą w jednej płaszczyźnie i mają hybrydyzację sp^2 ,

3. pierścień posiada $4n + 2$ (reguła Hückla – prawidłowa dla $n =$ od 1 do 6) zdelokalizowanych elektronów (elektrony mogą pochodzić od wiązań podwójnych lub być parą niewiążących elektronów, jak np. w pirydynie).

Proponowane zagadnienia, które warto rozszerzyć omawiając aromatyczność.

Antyaromatyczność – zjawisko występowania związków o pierścieniu posiadającym układ $4n$ sprzężonych z sobą elektronów. Taki związek jest bardzo nietrwały.

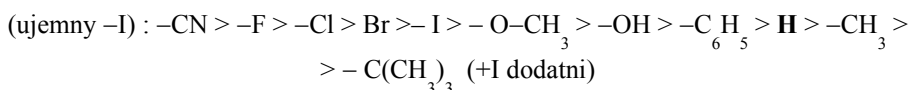
Efekty indukcyjne i mezomeryczne podstawników zmieniające gęstość elektronową w pierścieniu decydujące o tym, czy układ aromatyczny jest bardziej, czy mniej podatny na podstawienie elektrofilowe oraz o kierunku podstawienia.

Efekt indukcyjny – wpływ grup funkcyjnych lub podstawników w cząsteczkach związków organicznych, bardziej lub mniej elektroujemnych od wodoru, na rozkład gęstości elektronowej w sąsiedztwie tego podstawnika lub nawet w całej cząsteczce na skutek nakładania się ich orbitali σ lub s z orbitalami s lub σ atomów, do których są one przyłączone. Efekty indukcyjne kilku podstawników są kumulowane. Efekt indukcyjny jest dobrze przenoszony przez układ pierścienia aromatycznego, szybko natomiast słabnie w łańcuchu węglowym o wiązaniach pojedynczych.

Ujemny efekt indukcyjny ($-I$) występuje, gdy atom kluczowy podstawnika jest bardziej elektroujemny niż atom wodoru i przyciąga do siebie elektrony.

Dodatni efekt indukcyjny ($+I$) występuje, gdy atom kluczowy podstawnika jest mniej elektroujemny niż atom wodoru i odsuwa swoje elektrony.

Zmiana efektu indukcyjnego podstawników:



Podstawniki o ujemnym efekcie indukcyjnym ($-I$) wpływają na wzrost mocy kwasów i obniżają moc zasad.

Efekt mezomeryczny (sprzężenia) – oddziaływanie wolnych par elektronowych atomów podstawnika lub wiązania π z układem aromatycznym lub z innymi wiązaniami π . Wynikiem efektu jest zmiana rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce.

Dodatni efekt mezomeryczny ($+M$) – powoduje zwiększenie gęstości elektronowej w układzie nienasyconym, a zmniejszenie na podstawniku. **Ujemny efekt mezomeryczny** ($-M$) powoduje zmniejszenie gęstości elektronowej w układzie nienasyconym, a zwiększenie na podstawniku. Podstawniki o efekcie mezomerycznym ujemnym ($-M$) utrudniają podstawianie lub przyłączanie elektrofilowe w układzie nienasyconym lub aromatycznym, natomiast ułatwiają nukleofilowe. Podstawniki o efekcie mezomerycznym dodatnim ($+M$) zachowują się przeciwnie.