Kurs zadaniowy z chemii

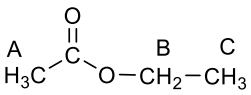
Maturalis i Kamil Kaznowski

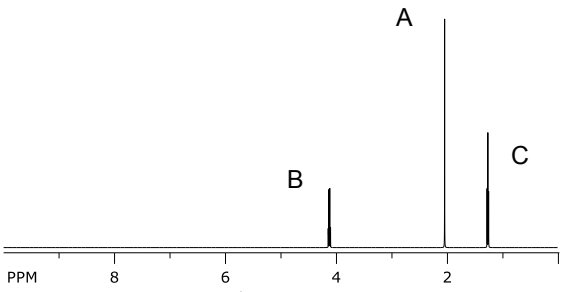
Lekcja 22/25 – 7 kwietnia 2023 r.

Temat: Chemia Organiczna 2

Zadanie 1.

Jedną z najważniejszych metod fizykochemicznych stosowanych do badania struktury związków organicznych jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, NMR. Wykorzystuje się w niej właściwość polegającą na tym, że jądra atomów większości pierwiastków mają niezerowy spin. Najczęściej wykorzystuje się izotop wodoru ^{1}H, którego jądra – czyli protony – są opisane liczbą spinową ½. Po umieszczeniu w silnym polu magnetycznym protony mogą się znajdować w dwóch stanach energetycznych – podstawowym i wzbudzonym. Aby wykonać pomiar, umieszcza się próbkę badanego związku w polu magnetycznym i wzbudza jądra ^{1}H za pomocą fal radiowych. Powrót jąder ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego skutkuje wysłaniem sygnału rejestrowanego za pomocą detektora. Częstotliwość tego sygnału zależy od położenia atomów w cząsteczce. Zarejestrowane sygnały tworzą obraz zwany widmem NMR (rysunek poniżej), które dostarcza ważnych informacji o budowie cząsteczki związku.

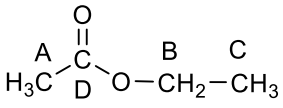


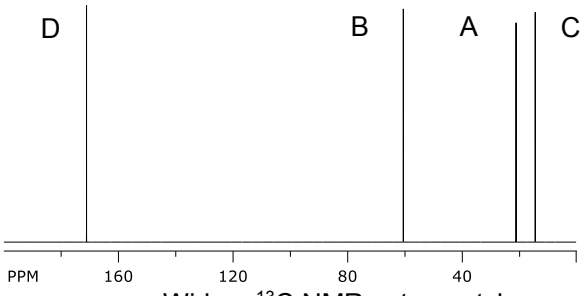


Widmo ^{1}H NMR octanu etylu

Liczba sygnałów w widmie jest równa liczbie grup równocennych atomów wodoru w cząsteczce związku. Przykładowo – w cząsteczce octanu etylu obecne są trzy grupy równocennych atomów wodoru: dwie różne grupy $–CH_3$ i jedna grupa $–CH_2–$, czyli w widmie są obecne trzy sygnały. Te sygnały mogą mieć w określonych przypadkach złożony kształt, co w pokazanym widmie skutkuje ich rozszczepieniem (poszerzeniem).

Drugim nuklidem często wykorzystywanym w pomiarach NMR jest izotop węgla ^{13}C, którego zawartość w naturalnym węglu wynosi ok. 1%. Jego jądro ma także spin ½, w odróżnieniu od izotopu ^{12}C, którego jądra mają spin zerowy i dlatego są nieaktywne w NMR. Widma NMR węgla ^{13}C rejestruje się w taki sposób, że sygnały są pojedynczymi liniami.





Widmo ^{13}C NMR octanu etylu

W cząsteczce octanu etylu są cztery nierównocenne atomy węgla, w związku z czym w widmie ^{13}C są obecne cztery sygnały.

Na podstawie analizy elementarnej ustalono wzór sumaryczny alkanu A: C_5H_{12}. Analiza widm NMR dla związku A dała następujące wyniki: w widmie ^{1}H NMR znajduje się jeden sygnał, w widmie ^{13}C NMR znajdują się dwa sygnały. Związek A i jego pochodne poddano przemianom, które ilustruje poniższy schemat:

$$A \xrightarrow{+Br_2,\ UV} A_1 \xrightarrow{+NaOH,\ H_2O} A_2 \xrightarrow{+CuO,\ T} A_3$$

Stwierdzono, że stosunek ilościowy atomów wchodzących w skład cząsteczki związku A_3 wynosił $N_C : N_H : N_O = 5 : 10 : 1$.

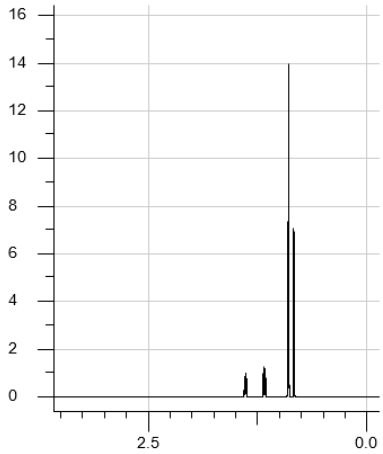
Podaj nazwę systematyczną związku A oraz wzór półstrukturalny (grupowy) związku A_3 i uzupełnij tabelę: określ liczbę sygnałów w widmach ^{1}H NMR i ^{13}C NMR dla związku A_3.

Nazwa systematyczna związku A: .....

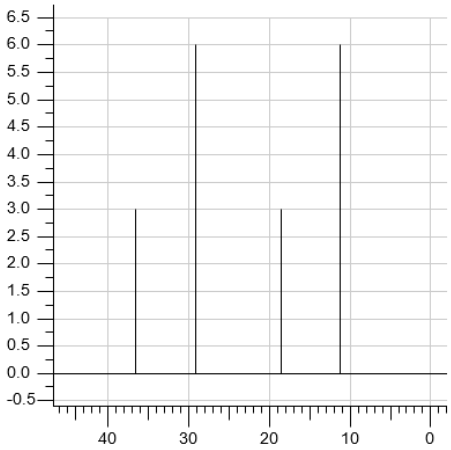
Wzór półstrukturalny (grupowy) związku A_3: .....

Liczba sygnałów dla związku A_3	
w widmie ^{1}H NMR	w widmie ^{13}C NMR

W produkcji benzyn wysokooktanowych wykorzystuje się procesy przemysłowe: kraking i reforming, które umożliwiają uzyskanie pożądanych, rozgałęzionych węglowodorów. Podczas rafinacji pewnej benzyny uzyskano węglowodór W, który poddano badaniu ^{1}H NMR oraz ^{13}C NMR, w wyniku czego uzyskano widma przedstawione niżej.

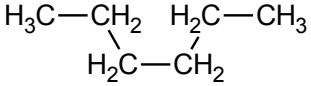


Widmo ^{1}H NMR dla węglowodoru W

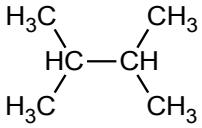


Widmo ^{13}C NMR dla węglowodoru W

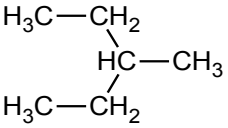
Dla węglowodoru W zaproponowano trzy wzory półstrukturalne:



heksan



2,3-dimetylobutan



3-metylopentan

Uzupełnij poniższe zdanie – wybierz i zaznacz wzór węglowodoru W. Odpowiedź uzasadnij na podstawie zamieszczonych widm ^{1}H NMR i ^{13}C NMR.

Węglowodorem W może być (heksan / 2,3-dimetylobutan / 3-metylopentan).

Uzasadnienie na podstawie widma ^{1}H NMR:

.....

.....

Uzasadnienie na podstawie widma ^{13}C NMR:

.....

.....

Zadanie 2.

Dwa węglowodory aromatyczne – A i B – mają wzór sumaryczny C_8H_{10}. Izomer A w wyniku reakcji nitrowania tworzy wyłącznie jedną mononitropochodną. Izomer B poddany reakcji monochlorowania w obecności światła, a następnie – reakcji z wodnym roztworem KOH, tworzy alkohol drugorzędowy.

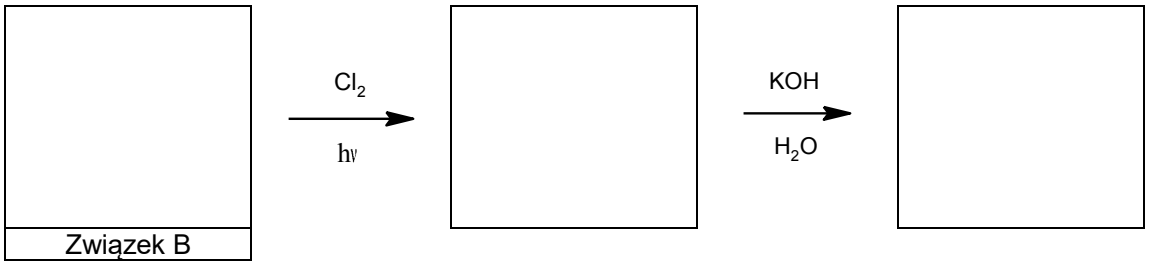
Napisz równanie reakcji mononitrowania związku A – zastosuj wzory półstrukturalne (grupowe) lub uproszczone związków organicznych. Podaj nazwę systematyczną produktu mononitrowania związku A.

Równanie reakcji: .....

Nazwa systematyczna produktu mononitrowania związku A:

.....

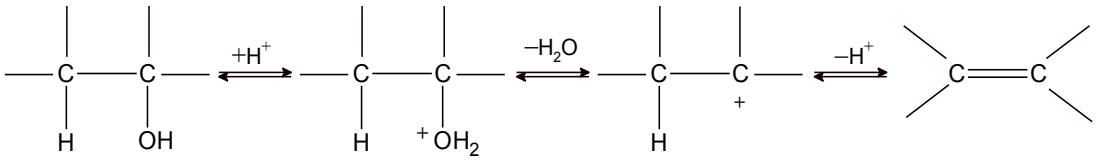
Uzupełnij schemat ciągu przemian prowadzonych od związku B do alkoholu. Związki organiczne przedstaw za pomocą wzorów półstrukturalnych (grupowych) albo uproszczonych.



Zadanie 3.

Dehydratacja (odwodnienie) alkoholi – reakcja, w wyniku której, w obecności kwasu, z alkoholu otrzymuje się alken – przebiega według mechanizmu obejmującego trzy etapy. Początkowo (etap I) powstaje protonowana forma alkoholu, następnie zachodzą jej powolna dysocjacja (etap II) z utworzeniem karbokationu oraz szybkie odszczepienie protonu od sąsiedniego atomu węgla z utworzeniem alkenu (etap III).

Opisany proces można zilustrować schematem:



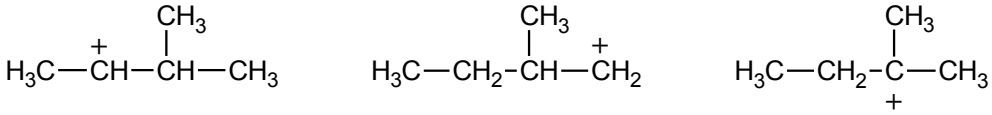
Wiązanie podwójne w alkenie powstającym podczas dehydratacji, będącym głównym produktem reakcji, znajduje się często w innym miejscu niż wynikałoby to z położenia grupy –OH w substracie. Dzieje się tak dlatego, że powstający karbokation ulega przegrupowaniu polegającemu na przeniesieniu atomu wodoru lub grupy alkilowej od sąsiedniego atomu węgla z jednoczesnym przemieszczeniem się ładunku dodatniego. Takie przegrupowanie zachodzi zawsze wtedy, gdy może ono spowodować powstanie trwalszego karbokationu, czyli takiego, w którym ładunek dodatni znajduje się na atomie węgla o możliwie najwyższej rzędowości.

Na podstawie: R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Chemia organiczna*, Warszawa 1996.

Napisz numer tego etapu opisanego mechanizmu dehydratacji alkoholi, który decyduje o szybkości powstawania alkenu z alkoholu.

.....

Spośród poniższych wzorów wybierz i podkreśl wzór najtrwalszego karbokationu.



W wyniku dehydratacji butan-1-olu – zachodzącej pod wpływem ogrzewania w obecności stężonego kwasu fosforowego – powstają trzy izomeryczne alkeny A, B i C o prostym łańcuchu węglowym. Alkeny B i C są względem siebie izomerami *cis–trans*.

Napisz wzory alkenów A, B i C. Zastosuj wzór półstrukturalny (grupowy) związku A. Przedstaw geometrię cząsteczek alkenów B (izomer *cis*) i C (izomer *trans*).

alken A	alken B (izomer *cis*)	alken C (izomer *trans*)

Napisz wzór półstrukturalny (grupowy) pierwszorzędowego alkoholu, którego produktem reakcji dehydratacji jest 2-metylobut-2-en. Uwzględnij, że karbokation powstający z alkoholu uległ przegrupowaniu polegającemu na przeniesieniu atomu wodoru.

.....

Zadanie 4.

W dwóch probówkach A i B znajdują się oddzielnie dwa alkohole: 2-metylopropan-2-ol i butan-1-ol. Do obu probówek dodano wodny roztwór manganianu(VII) potasu i parę kropli wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI). Następnie zawartość probówek dokładnie wymieszano. Po pewnym czasie od wykonania doświadczeń roztwory w próbówkach wyglądały tak jak na zdjęciach poniżej:



Probówka A



Probówka B

Podaj nazwę alkoholu, który znajdował się w probówce A. Odpowiedź uzasadnij.

Nazwa alkoholu: .....

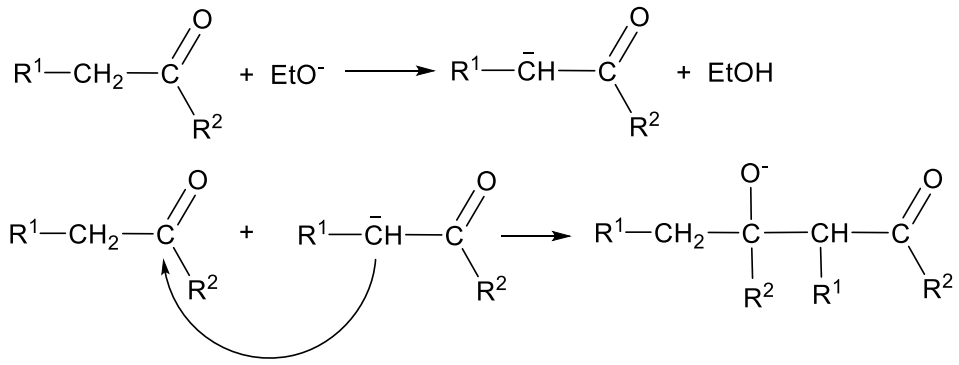
Uzasadnienie: .....

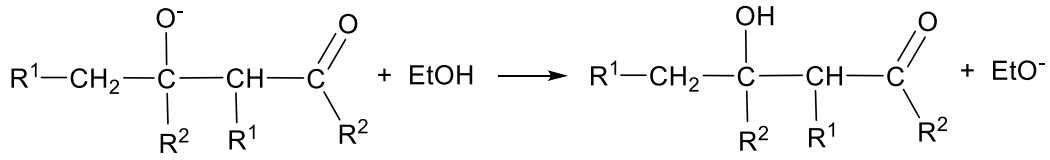
.....

Zadanie 5.

Aldehydy i ketony, których cząsteczki mają przynajmniej jeden atom wodoru związany z atomem węgla sąsiadującym z grupą karbonylową (atomem węgla α) ulegają pod wpływem katalitycznej ilości mocnej zasady reakcji aldolowej. Reakcja przebiega w taki sposób, że zasada odrywa jon H^+ od atomu węgla α związku karbonylowego, a utworzony karboanion przyłącza się do atomu węgla grupy karbonylowej drugiej cząsteczki aldehydu lub ketonu. W ostatnim etapie następuje przyłączenie jonu H^+ do utworzonego anionu, w wyniku czego powstaje końcowy produkt.

Zilustrowano to na poniższym schemacie reakcji, w której jako zasadę wykorzystano etanolan sodu (Et oznacza grupę etylową):





Przykładowo z dwóch cząsteczek etanalu pod wpływem roztworu etanolanu sodu w etanolu powstaje 3-hydroksybutanal:

$$CH_3–CHO + CH_3–CHO \xrightarrow[EtOH]{EtONa} CH_3–CHOH–CH_2–CHO$$

W reakcji aldolowej mogą uczestniczyć zarówno cząsteczki tego samego związku karbonylowego, jak i dwóch różnych związków, z których tylko jeden musi zawierać atom wodoru związany z atomem węgla α.
Zależnie od budowy reagentów oraz warunków reakcji produkt reakcji aldolowej może ulegać eliminacji cząsteczki wody, w wyniku czego powstaje albo nienasycony aldehyd, albo keton, w którym wiązanie podwójne węgiel – węgiel sąsiaduje bezpośrednio z grupą karbonylową, np.:

$$CH_3–CHOH–CH_2–CHO \rightarrow CH_3–CH=CH–CHO + H_2O$$

Taką reakcję, w której powstaje finalnie produkt eliminacji wody z utworzonego początkowo adduktu, nazywa się kondensacją aldolową.

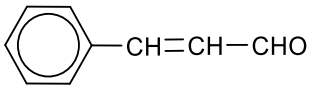
W wyniku reakcji aldolowej propanonu (acetonu) z następczą eliminacją wody, czyli w wyniku kondensacji aldolowej, powstaje związek nazywany zwyczajowo tlenkiem mezytylu.

Napisz wzór półstrukturalny (grupowy) tlenku mezytylu i jego nazwę systematyczną.

Wzór tlenku mezytylu: .....

Nazwa systematyczna tlenku mezytylu: .....

Aldehyd cynamonowy o wzorze:



otrzymuje się w wyniku kondensacji aldolowej dwóch aldehydów A i B, z których tylko aldehyd B ma atomy wodoru związane z atomem węgla α.

Napisz wzory grupowe (półstrukturalne) aldehydów A i B.

Wzór aldehydu A	Wzór aldehydu B

Ustal, ile różnych produktów może powstać w wyniku reakcji aldolowej przeprowadzonej dla równomolowej mieszaniny etanalu i propanalu. Odpowiedź uzasadnij.

Liczba produktów reakcji: …….

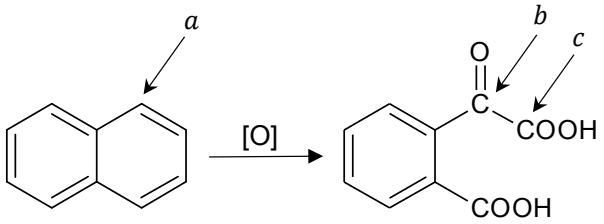
Uzasadnienie: .....

.....

.....

Zadanie 6.

W odpowiednich warunkach naftalen może zostać utleniony zgodnie z poniższym schematem:



W tej reakcji powstaje również tlenek węgla(IV).

Na podstawie: A. Daly, *The oxidation of naphthalene to phthalonic acid by alkaline solutions of permanganate*; J. Phys. Chem. 11 (2), (1907), 93.

Uzupełnij tabelę – wpisz formalny stopień utlenienia: atomu węgla oznaczonego literą *a* we wzorze cząsteczki naftalenu oraz atomów węgla oznaczonych literami *b* i *c* we wzorze produktu reakcji. Napisz, ile <u>moli elektronów</u> oddaje 1 mol naftalenu w opisanym procesie utlenienia.

Stopień utlenienia atomu węgla *a*	Stopień utlenienia atomu węgla *b*	Stopień utlenienia atomu węgla *c*

Liczba moli elektronów: .....

Zadanie 7.

Związki metaloorganiczne, czyli takie, w których atom metalu jest związany kowalencyjnie z atomem węgla grupy alkilowej lub arylowej, są szeroko wykorzystywane w syntezie organicznej. Do najczęściej stosowanych należą tzw. związki Grignarda o wzorze ogólnym:

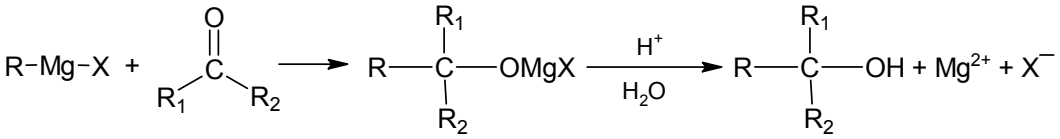
$$R–Mg–X$$

W tym wzorze R oznacza grupę alkilową lub arylową, a X jest atomem fluorowca, najczęściej bromu lub jodu.

Te związki otrzymuje się w reakcji odpowiednich fluorowcopochodnych alkilowych lub arylowych z magnezem w roztworze bezwodnego etoksyetanu (eteru dietylowego):

$$R–X + Mg \rightarrow R–Mg–X$$

Związki Grignarda reagują m.in. z aldehydami i ketonami, zgodnie ze schematem:



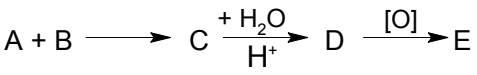
W pierwszym etapie powstaje sól halogenomagnezowa alkoholu, która w wyniku działania wodnego roztworu mocnego kwasu daje wolny alkohol oraz jony magnezowe i halogenkowe.

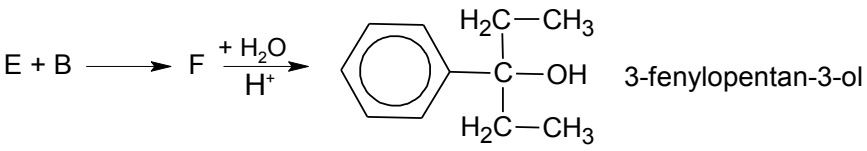
Do roztworu bromoetanu w bezwodnym etoksyetanie (eterze dietylowym) dodano stechiometryczną ilość magnezu i mieszano do roztworzenia całego metalu. Uzyskany roztwór wkroplono następnie do propan-2-onu (acetonu). Liczba moli użytego acetonu była równa liczbie moli związku Grignarda w dodanym roztworze. Następnie dodano powoli, mieszając, nadmiar rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI). Nastąpiło rozdzielenie mieszaniny na warstwę wodną i warstwę organiczną. Warstwę eterową oddzielono i po odparowaniu eteru otrzymano produkt Y.

Narysuj wzór półstrukturalny (grupowy) produktu Y oraz napisz jego nazwę systematyczną.

Wzór związku Y:	Nazwa systematyczna:

W celu otrzymania 3-fenylopentan-3-olu przy użyciu związków Grignarda przeprowadzono reakcje zgodnie z poniższym schematem:





W roztworze wodnym po reakcjach były obecne jony bromkowe.

Uzupełnij tabelę. Napisz wzory półstrukturalne (grupowe) związków A, B, D i E.

Wzór związku A	Wzór związku B
Wzór związku D	Wzór związku E

Utlenianie związku D do związku E prowadzono za pomocą zakwaszonego roztworu dichromianu(VI) potasu.

Na fotografiach I–V przedstawiono probówki z roztworami wybranych substancji.



I II III IV V

Spośród fotografii I–V wybierz tę, która przedstawia roztwór użyty do przeprowadzenia reakcji utleniania związku D, oraz tę przedstawiającą roztwór uzyskany po oddzieleniu produktu E. Wpisz do tabeli oznaczenia fotografii oraz wzory jonów odpowiadających za barwę roztworu.

	Przed reakcją	Po reakcji
Oznaczenie fotografii		
Wzór jonu odpowiadającego za barwę otrzymanego roztworu		

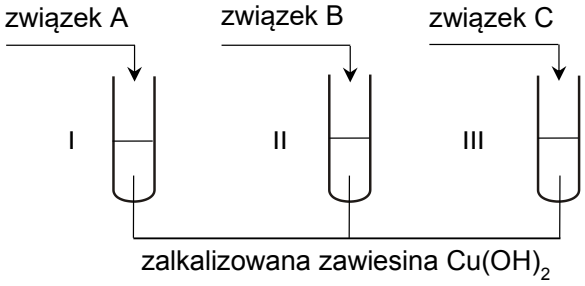
Zadanie 8.

Przeprowadzono doświadczenie z udziałem trzech różnych związków chemicznych – umownie oznaczonych literami A, B i C – wybranych spośród następujących:

etanal etano-1,2-diol metanol propano-1,2,3-triol

Stosunek masowy węgla do tlenu $m_C : m_O$ w związku B jest równy 3 : 4.

Przebieg doświadczenia zilustrowano na poniższym schemacie.



Zaobserwowano, że klarowny szafirowy roztwór powstał tylko w probówce II.

Rozstrzygnij, czy na podstawie <u>opisu obserwowanych zmian</u> w probówce II oraz <u>informacji o stosunku masowym</u> węgla do tlenu w związku B można jednoznacznie zidentyfikować związek B. Uzasadnij swoje stanowisko.

Rozstrzygnięcie: .....

Uzasadnienie: .....

.....

W drugim etapie doświadczenia pod wyciągiem ostrożnie podgrzano zawartość probówek I i III. Zaobserwowano zmiany, które zilustrowano na poniższych fotografiach.

probówka I 

probówka III 

Napisz:
– <u>w formie jonowej skróconej</u> równanie reakcji przebiegającej w probówce I oraz
– <u>w formie cząsteczkowej</u> równanie reakcji zachodzącej w probówce III podczas drugiego etapu doświadczenia.
Zastosuj wzory półstrukturalne (grupowe) związków organicznych.

Probówka I: .....

Probówka III: .....

Zadanie 9.

Izomeryczne związki A, B i C należące do jednej klasy związków organicznych mają wzór sumaryczny $C_4H_{10}O$. Jeden z tych związków ma rozgałęziony łańcuch węglowy. Izomer A został wprowadzony do roztworu $K_2Cr_2O_7$ z dodatkiem kwasu siarkowego(VI) i na zdjęciu obok pokazano, jak wygląda zawartość probówki na początku tego doświadczenia (1) oraz po pewnym czasie (2). Wiadomo, że cząsteczki związku A nie są chiralne, ale jego izomer B, który podobnie zachowałby się w opisanym doświadczeniu, wykazuje czynność optyczną. Izomer C nie ulega działaniu jonów dichromianowych(VI).



Napisz wzory półstrukturalne (grupowe) izomerów A, B, C.

Izomer A	Izomer B	Izomer C

Zadanie 10.

W pewnych warunkach alkeny reagują z borowodorem o wzorze B_2H_6. Przebieg tej reakcji można opisać uproszczonym równaniem:

$$B_2H_6 + 6RCH{=}CH_2 \rightarrow 2(RCH_2CH_2)_3B$$

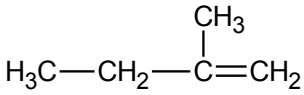
Powstające w przemianie alkiloborany $(RCH_2CH_2)_3B$ łatwo reagują z nadtlenkiem wodoru, a produktem tej reakcji, obok kwasu borowego o wzorze H_3BO_3, jest odpowiedni alkohol. Ten dwuetapowy proces jest praktycznie jedynym sposobem otrzymania pierwszorzędowych alkoholi z alkenów zawierających wiązanie podwójne na końcu łańcucha.

Na podstawie: R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Chemia organiczna*, Warszawa 1996.
J. McMurry, *Chemia organiczna*, Warszawa 2000.

Napisz równanie reakcji trietyloboranu z nadtlenkiem wodoru – zastosuj wzory półstrukturalne (grupowe) związków organicznych.

.....

Alken 2-metylobut-1-en



poddano reakcji:

1. z wodą w obecności kwasu siarkowego(VI)
2. z borowodorem, której produkt następnie utleniono nadtlenkiem wodoru.

Uzupełnij poniższą tabelę. Napisz wzór półstrukturalny (grupowy):

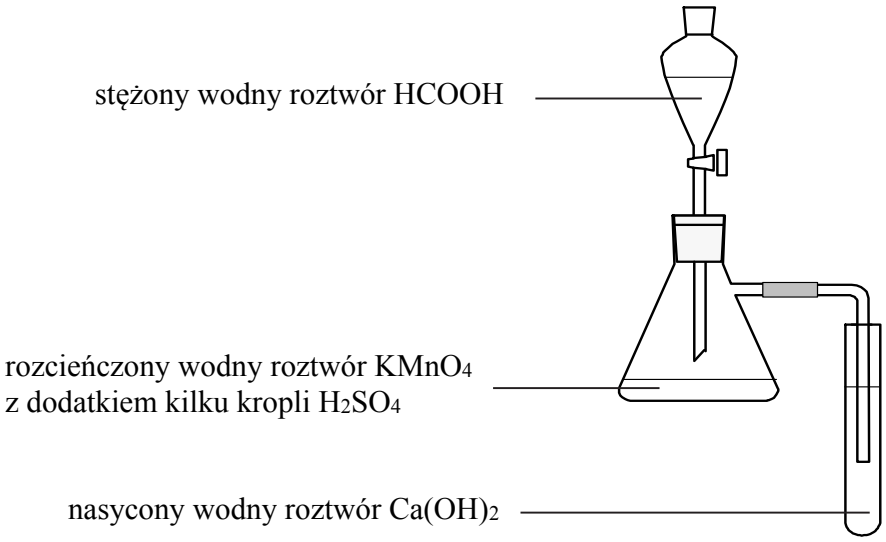
- **głównego produktu w reakcji addycji wody do 2-metylobut-1-enu;**
- **alkoholu powstającego w reakcji utleniania produktu borowodorowania 2-metylobut-1-enu.**

Napisz nazwy systematyczne tych produktów.

	Wzór półstrukturalny	Nazwa systematyczna
główny produkt addycji		
alkohol powstający w reakcji utleniania produktu borowodorowania		

Zadanie 11.

Przeprowadzono doświadczenie, którego przebieg przedstawiono na poniższym schemacie.



Po delikatnym ogrzaniu kolby z mieszaniną reakcyjną zaobserwowano odbarwianie roztworu w kolbie oraz powstanie białego osadu w probówce.

Uzupełnij poniższy zapis, tak aby przedstawiał on <u>w formie jonowej skróconej</u> równanie reakcji, która zaszła <u>w kolbie</u> podczas przeprowadzonego doświadczenia. Oceń, czy gdyby do opisanego doświadczenia użyto kwasu etanowego zamiast kwasu metanowego, również zaobserwowano by odbarwienie roztworu w kolbie oraz powstanie osadu w probówce. Uzasadnij swoje stanowisko.

Równanie reakcji:

..... $HCOOH$ + ... MnO_4^- + ... $H^+ \xrightarrow{T}$ .....

Ocena wraz z uzasadnieniem:

.....

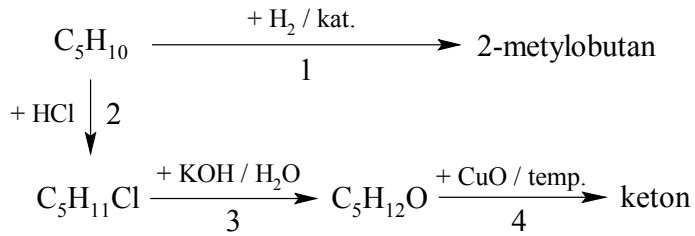
.....

.....

.....

Zadanie 12.

W celu ustalenia budowy węglowodoru o wzorze C_5H_{10} poddano go przemianom, których przebieg przedstawia schemat.



Zidentyfikuj przedstawione w schemacie substancje, pisząc

a) wzory półstrukturalne (grupowe) związku o wzorze $C_5H_{11}Cl$ oraz związku, który jest ketonem.

Wzór $C_5H_{11}Cl$	Wzór ketonu

b) nazwy systematyczne związków o wzorach C_5H_{10} i $C_5H_{12}O$.

Nazwa systematyczna C_5H_{10}: .....

Nazwa systematyczna $C_5H_{12}O$: .....

a) Napisz, stosując wzory półstrukturalne (grupowe) związków organicznych, równania reakcji oznaczonych na schemacie numerami 1 i 4.

Równania reakcji:

1. .....

4. .....

b) Określ typ (addycja, eliminacja, substytucja) oraz mechanizm (rodnikowy, elektrofilowy, nukleofilowy) reakcji oznaczonej na schemacie numerem 2.

Typ reakcji: .....

Mechanizm reakcji:.....

Zadanie 13.

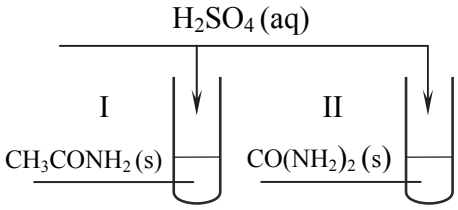
Mocznik jest diamidem kwasu węglowego. Ogrzewany z roztworami mocnych kwasów i z zasadami, ulega przemianom zilustrowanym poniższymi równaniami:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O + 2H^+ \rightarrow 2NH_4^+ + CO_2$$

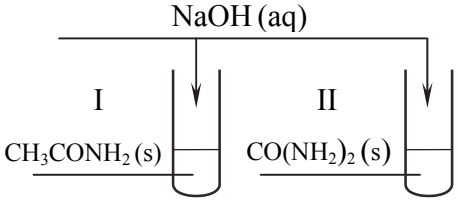
$$CO(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2NH_3$$

W celu porównania właściwości acetamidu i mocznika przeprowadzono dwa doświadczenia A i B zilustrowane na schemacie.

Doświadczenie A



Doświadczenie B



Po zmieszaniu reagentów zawartość każdej probówki ogrzano. Stwierdzono, że we wszystkich probówkach przebiegły reakcje chemiczne.

Napisz <u>w formie jonowej skróconej</u> równanie reakcji zachodzącej podczas ogrzewania acetamidu

- **w wodnym roztworze kwasu siarkowego(VI) (doświadczenie A, probówka I)**
- **w wodnym roztworze wodorotlenku sodu (doświadczenie B, probówka I).**

Doświadczenie A, probówka I:

.....

Doświadczenie B, probówka I:

.....

Oceń, które z przeprowadzonych doświadczeń (A czy B) można wykorzystać w celu odróżnienia acetamidu od mocznika, i uzasadnij swoje stanowisko. W uzasadnieniu odwołaj się do zmian możliwych do zaobserwowania w probówkach I i II (w wybranym doświadczeniu) i pozwalających na odróżnienie acetamidu od mocznika.

W celu odróżnienia acetamidu od mocznika należy przeprowadzić doświadczenie .....
Uzasadnienie:

Probówka I:

.....

.....

Probówka II:

.....

.....