



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIWERSYTET GDAŃSKI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską w ramach  
Europejskiego Funduszu Społecznego

# KOMPENDIUM Z CHEMII

CZĘŚĆ 2

***Autorzy:***

**Elżbieta Jankowska**  
**Aneta Szymańska**

Gdańsk 2010

## SPIS TREŚCI

TEORIE KWASÓW I ZASAD .....	5
ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE .....	6
MOMENT DIPOŁOWY .....	7
TEORIA REZONANSU .....	8
IZOMERIA .....	8
ALKANY. CYKLOALKANY .....	11
ALKENY .....	15
DIENY .....	21
ALKINY .....	22
ZWIĄZKI AROMATYCZNE .....	25
HALOGENKI ALKILOWE .....	32

# TEORIE KWASÓW I ZASAD

## 1. TEORIA ARRHENIUSA

**Kwas** - substancja dysocjująca w wodzie z wytworzeniem jonu  $\text{H}_3\text{O}^+$

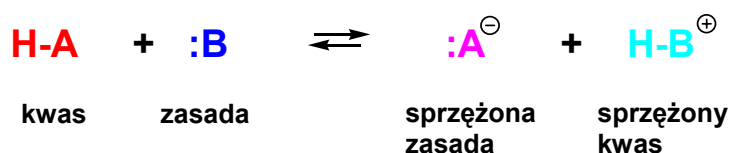
**Zasada** - substancja dysocjująca w wodzie z wytworzeniem jonu  $\text{OH}^-$



## 2. TEORIA BRØNSTEDA-LOWRY'EGO

**Kwas** - substancja będąca donorem protonu

**Zasada** - substancja będąca akceptorem protonu



### Reguła 1:

Im mocniejszy kwas / zasada tym słabsza sprzężona z nim zasada / kwas

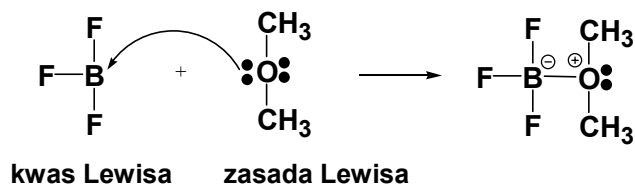
### Reguła 2

Równowaga reakcji kwas - zasada przesunięta jest w stronę słabszych kwasów / zasad („mocny kwas wypycha z roztworu kwas słabszy”)

## 3. TEORIA LEWISA

**Kwas** - substancja będąca akceptorem pary elektronowej (elektrofil)

**Zasada** - substancja będąca donorem pary elektronowej (nukleofil)

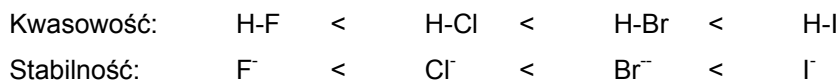


### Czynniki wpływające na właściwości kwasowo-zasadowe:

- a. **Elektroujemność:** bardziej elektroujemny atom wykazuje większe powinowactwo do elektronu. Elektroujemność w danym okresie układu okresowego rośnie przy przesuwaniu się od jego lewej do prawej strony.

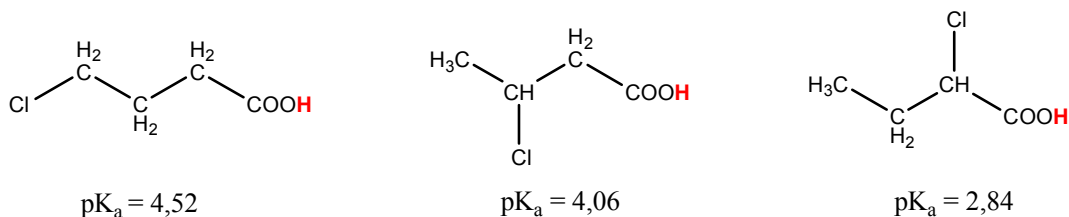
Elektroujemność:	C	<	N	<	O	<	F
Trwałość:	$\text{CH}_3^-$	<	$\text{NH}_2^-$	<	$\text{OH}^-$	<	$\text{F}^-$
Kwasowość:	H-CH <sub>3</sub>	<	H-NH <sub>2</sub>	<	H-OH	<	H-F
Zasadowość:	$\text{CH}_3^-$	>	$\text{NH}_2^-$	>	$\text{OH}^-$	>	$\text{F}^-$

- b. **Rozmiar:** anion jest trwalszy, gdy jego ładunek jest rozproszony na większej przestrzeni, a więc trwałość anionu rośnie z jego rozmiarem (w dół układu okresowego).



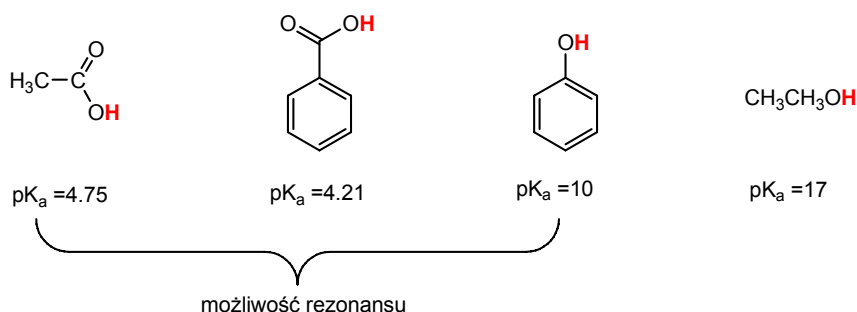
- c. **Obecność podstawników** elektronoakceptorowych (np. -NO<sub>2</sub>) i/lub o dużej elektroujemności (fluorowce) podwyższa kwasowość. Powód: w wyniku efektu indukcyjnego (wyciąganie elektronów) wiązanie C-H, O-H lub N-H ulega silniejszej polaryzacji, na atomie wodoru pojawia się większy cząstkowy ładunek dodatni, co powoduje, że łatwiej jest takie wiązanie rozerwać. Jednocześnie silnie elektroujemne podstawniki stabilizują anion przez rozproszenie ładunku ujemnego.

**Uwaga:** efekt indukcyjny maleje z odległością:



- d. **Stabilizacja rezonansowa:** jeżeli ładunek ujemny sprzężonej zasady może być zdelokalizowany między dwa lub więcej atomów to zasada taka jest trwalsza.

Możliwość stabilizacji rezonansowej dla sprzężonej zasady podwyższa kwasowość związku:



- e. **Hybrydyzacja:** orbital s ma niższą energię niż orbital p; im większy udział orbitala s w orbitalu hybrydowym, tym niższa jest jego energia. Karboanion utworzony przez oderwanie protonu od atomu węgla o hybrydyzacji sp będzie bardziej trwały niż w przypadku węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> lub sp<sup>3</sup>.

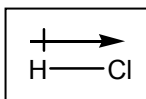
## ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

1. Siły, jakie działają między zbliżającymi się do siebie na odpowiednią odległość cząsteczkami mogą być siłami typu dipol-dipol, siłami dyspersyjnymi Londona, bądź siłami wynikającymi z wiązań wodorowych.
  - a. **Oddziaływania dipol-dipol** wynikają z wzajemnego przyciągania dodatnich i ujemnych końców spolaryzowanych cząsteczek. Siły te muszą być pokonane przy przeprowadzaniu substancji w stan pary, dlatego też cząsteczki polarne charakteryzują się wyższymi temperaturami wrzenia niż niepolarne.
  - b. **Siły dyspersyjne Londona** są to składowe oddziaływań typu van der Waalsa; wynikają z oddziaływań czasowych dipoli indukowanych w cząsteczce pod wpływem sąsiadujących z nią cząsteczek. Wielkość tych sił zależy od powierzchni kontaktowej, dlatego też izomery bardziej rozgałęzione, a przez to kompaktowe mają niższe temperatury wrzenia niż ich liniowe analogi.

- c. W związkach organicznych atom wodoru może tworzyć **wiązanie wodorowe** o ile jest związany z silnie elektroujemnym atomem tlenu lub azotu. Związek, który może tworzyć wiązania wodorowe ma znacznie wyższą temperaturę wrzenia niż jego izomer pozbawiony tej możliwości (etanol  $t_w = 78^\circ\text{C}$ , eter dietylowy  $t_w = 34^\circ\text{C}$ ). Alkohole tworzą silniejsze wiązania wodorowe niż aminy.
2. Aby przewidzieć względne temperatury wrzenia (uszeregować związki według rosnącej temperatury) należy rozważyć następujące cechy:
- masa molowa
  - możliwość tworzenia wiązań wodorowych
  - momenty dipolowe
  - kształt cząsteczki (określający jej powierzchnię kontaktu z innymi cząsteczkami)

## MOMENT DIPOLOWY

1. Wiązanie kowalencyjne, w którym elektrony nie są rozmieszczone symetrycznie między jądrami atomowymi nosi nazwę wiązania spolaryzowanego. Kierunek polaryzacji zaznacza się strzałką z grotem skierowanym w stronę ujemnego końca dipola:



2. Miarą polarności wiązania jest jego moment dipolowy  $\mu$  definiowany jako iloczyn ładunków ( $\delta$ ) występujących na końcach dipola (atomach tworzących wiązanie) i odległości między tymi ładunkami (długości wiązania,  $d$ ). Jednostką jest debay (D), gdzie  $1\text{D} = 3.34 \cdot 10^{-30}$  kulombometra (Cm).

$$\mu = \delta \cdot d$$

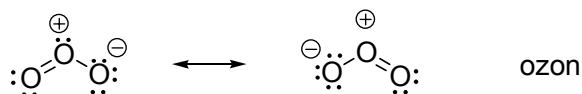
3. Cząsteczkowy moment dipolowy jest wektorową sumą momentów dipolowych poszczególnych wiązań występujących w cząsteczce oraz momentów dipolowych związanych z obecnością wolnych par elektronowych.
4. Przy przewidywaniu polarności wiązania i kierunku momentu dipolowego należy rozpatrzyć różnice w elektroujemności pierwiastków tworzących dane wiązanie. Najbardziej rozpowszechnioną reprezentacją elektroujemności pierwiastków jest skala elektroujemności Paulinga (tablica poniżej).

<b>H</b> 2.2						
<b>Li</b> 1.0	<b>Be</b> 1.6	<b>B</b> 1.8	<b>C</b> 2.5	<b>N</b> 3.0	<b>O</b> 3.4	<b>F</b> 4.0
<b>Na</b> 0.9	<b>Mg</b> 1.3	<b>Al</b> 1.6	<b>Si</b> 1.9	<b>P</b> 2.2	<b>S</b> 2.6	<b>Cl</b> 3.2
<b>K</b> 0.8						<b>Br</b> 3.0
						<b>I</b> 2.7

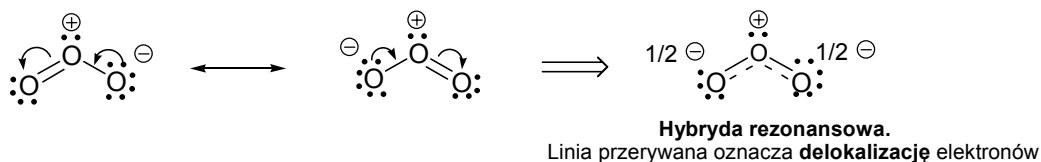
- wiązanie kowalencyjne - jeśli różnica elektroujemności jest mniejsza od 0.4
- wiązanie kowalencyjne spolaryzowane - jeśli różnica mieści się w zakresie od 0.4 do 1.7
- wiązanie jonowe - jeśli różnica jest większa niż 1.7

## TEORIA REZONANSU

1. Struktury rezonansowe danego związku różnią się jedynie rozmieszczeniem elektronów walencyjnych, przede wszystkim tych tworzących wiązania  $\pi$  oraz elektronów niewiążących (wolnych par elektronowych)



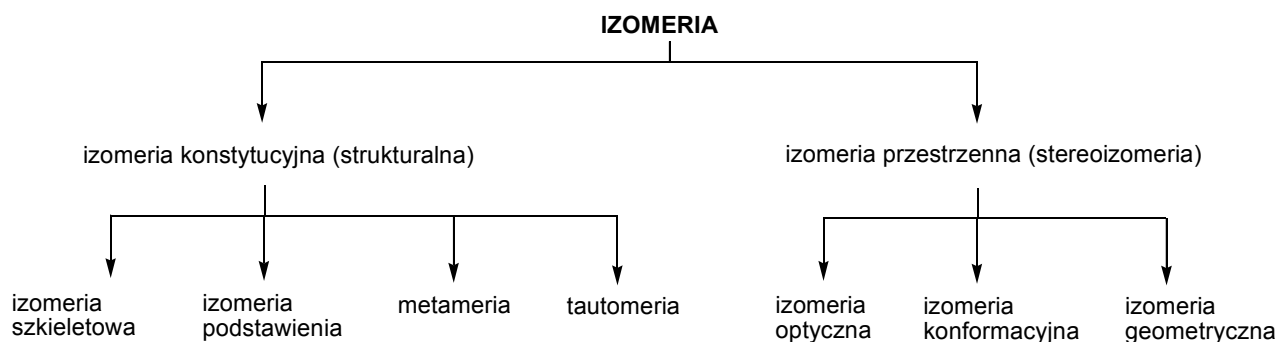
2. „Ruch” elektronów przy tworzeniu struktur rezonansowych zaznacza się za pomocą półokrągłych strzałek



### Reguły rezonansu

1. Indywidualne struktury rezonansowe nie są realne, są jedynie graficzną reprezentacją specyficznego rozkładu gęstości elektronowej, którego nie da się przedstawić za pomocą jednego wzoru Lewisa. Rzeczywista struktura związku jest **hybrydą** struktur rezonansowych.
2. W strukturach rezonansowych nie ulega zmianie położenie jąder atomowych oraz kąty między wiązaniami. Struktury rezonansowe muszą być zgodne z regułami dotyczącymi zapisywania wzorów Lewisa i spełniać zasady walencyjności.
3. Możliwość wystąpienia rezonansu podwyższa trwałość układu.
4. Struktury rezonansowe nie muszą być równocenne.
5. Struktura rezonansowa charakteryzuje się większą trwałością, gdy ma:
  - a. spełnione oktety elektronowe na maksymalnej liczbie atomów
  - b. maksymalną liczbę wiązań
  - c. minimalną liczbę rozseparowanych ładunków
  - d. ładunki ujemne skupione na atomach bardziej elektroujemnych

## IZOMERIA



IZOMERIA jest to zjawisko występowania dwóch lub więcej związków o jednakowym wzorze sumarycznym, ale o różnej budowie (strukturze) oraz odmiennych właściwościach fizykochemicznych. Związki takie nazywamy izomerami.

**Izomeria konstytucyjna** jest rodzajem izomerii cząsteczek związków chemicznych posiadających tę samą liczbę takich samych atomów (tzn. identyczny wzór sumaryczny), między którymi występuje jednak inny układ wiązań chemicznych.

- a. **izomeria szkieletowa** - izomery różnią się budową łańcucha węglowego (sposobem połączenia atomów węgla). Wyróżniamy następujące podtypy:
  - izomeria łańcuchowa, np. n-butan i izobutan
  - izomeria pierścieniowa, np. cykloheksan i metylocyklopentan
  - izomeria położenia wiązań wielokrotnych, np. but-1-en i but-2-en
- b. **izomeria podstawienia** - izomery różnią się miejscem przyłączenia atomu innego niż węgiel lub innej grupy funkcyjnej np: 2-chloropropan i 1-chloropropan ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ )
- c. **metameria** (izomeria funkcyjna) - izomery mają odmienny układ wiązań chemicznych, przez co występują w nich odmienne grupy funkcyjne np. etanol i eter dietylowy ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  i  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ )
- d. **tautomeria** - izomeria polegająca na występowaniu w równowadze dwóch form izomerycznych danego związku, powstających przez przemieszczenie się pojedynczego atomu w obrębie cząsteczki, co prowadzi do powstania odmiennych grup funkcyjnych np. tautomeria keto-enolowa dla aldehydu octowego i alkoholu winylowego

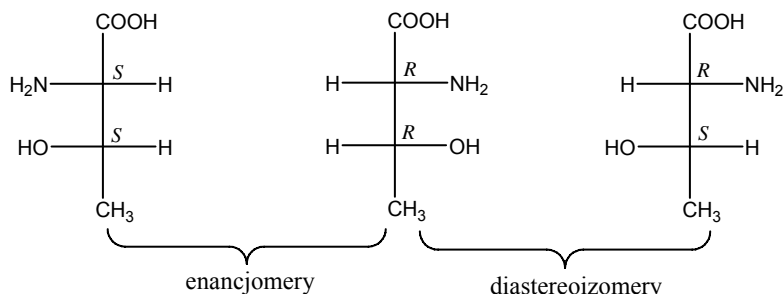
**Izomeria przestrzenna** występuje dla związków mających identyczną konstytucję a różniących się rozmieszczeniem atomów w przestrzeni

- a. **izomeria konformacyjna** - związana z różnym przestrzennym ułożeniem podstawników w cząsteczce wynikającym z obrotu części cząsteczki wokół wiązań pojedynczych (izomery konformacyjne = rotamery)
- b. **izomeria geometryczna** - związana z obecnością w budowie cząsteczki wiązań podwójnych lub innych elementów usztywniających strukturę i hamujących swobodę rotacji podstawników. Izomery geometryczne różnią się ułożeniem podstawników w stosunku do płaszczyzny wyznaczonej przez element usztywniający:
  - izomeria *cis-trans* (lub E/Z) - dla związków zawierających wiązanie C=C
  - izomeria *syn-anti* - dla związków zawierających wiązanie C=N lub N=N
- c. **izomeria konfiguracyjna** (optyczna) – związana jest przede wszystkim z występowaniem w cząsteczce chiralnego (asymetrycznego) atomu węgla (ale związek nie posiadający atomu chiralnego może także być chiralny, jeśli występuje w nim oś lub płaszczyzna asymetrii).

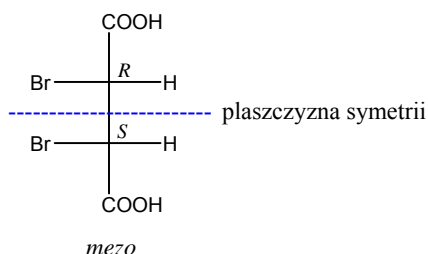
**Chiralny atom węgla** – atom węgla o hybrydyzacji  $sp^3$  połączony z czterema różnymi podstawnikami. Do opisu przestrzennego rozmieszczenia tych podstawników konieczne jest określenie tzw. konfiguracji absolutnej. Stosuje się tu konwencję Cahna-Ingolda-Preloga (patrz niżej)

Cząsteczki z chiralnym atomem węgla występują w postaci dwóch form będących nienakładalnymi na siebie odbiciami lustrzanymi. Izomery takie nazywa się **enancjomerami**. Enancjomery charakteryzują się identycznymi właściwościami fizykochemicznymi, różni je od siebie jedynie kierunek skręcania płaszczyzny polaryzacji światła.

W przypadku występowania w cząsteczce związku więcej niż jednego centrum chiralności oprócz enancjomerii występuje dodatkowy rodzaj izomerii – diastereoizomeria. **Diastereoizomery** to izomery konfiguracyjne, które nie pozostają z sobą w relacji odbić lustrzanych. Dodatkowo do tego typu izomerii zalicza się izomery geometryczne E/Z. Diastereoizomery, w przeciwieństwie do enancjomerów, można oddzielać od siebie metodami takimi jak destylacja czy krystalizacja, gdyż różnią się właściwościami fizykochemicznymi.



Związki, w których cząsteczkach występuje jednakowa liczba grup chiralnych o identycznej konstytucji a przeciwnej konfiguracji, nie wykazują aktywności optycznej i są nazywane związkami typu *mezo*. W ich cząsteczkach występuje płaszczyzna symetrii.



**Obecność w cząsteczce n asymetrycznych atomów węgla może dawać 2<sup>n</sup> izomerów konfiguracyjnych.**

### **REGUŁY PIERWSZEŃSTWA PRZY USTALANIU KONFIGURACJI ABSOLUTNEJ**

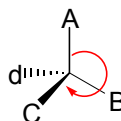
#### **(KONWENCJA CAHNA-INGOLDA-PRELOGA):**

- Kolejność (ważność) podstawników wokół chiralnego atomu ustala się na podstawie ich liczb masowych.
- Jeżeli bezpośrednio sąsiedztwo nie daje rozstrzygnięcia – porównuje się liczby masowe kolejnych atomów aż do miejsca wystąpienia różnicy.
- Atomy związane wiązaniami wielokrotnymi rozpatruje się następująco:

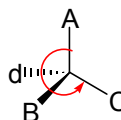


Po ustaleniu kolejności podstawników „ustawia się” cząsteczkę tak, by podstawnik ostatni w kolejności znajdował się najdalej (z tyłu cząsteczki). Jeżeli trzy pozostałe podstawniki układają się:

**ZGODNIE** z ruchem wskazówek zegara – izomer **R**

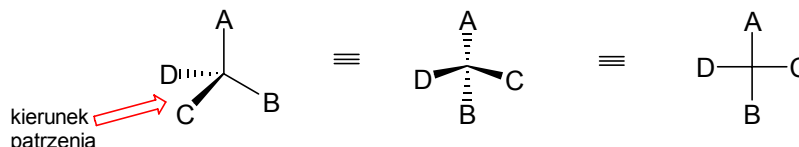


**PRZECIWNIE** do ruchu wskazówek zegara – izomer **S**



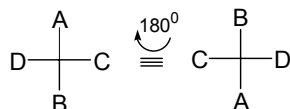


## Przejście od wzoru przestrzennego do rzutu Fishera:

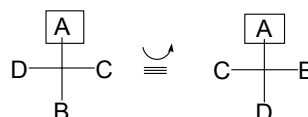


## Operacje dozwolone na wzorach Fishera:

1. Obrót o  $180^\circ$



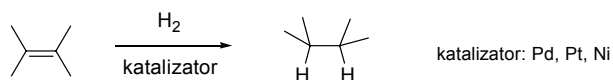
2. Zamrożenie” jednej z grup i przesunięcie pozostałych o jedno miejsce w prawo lub lewo



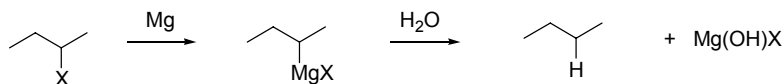
## ALKANY, CYKLOALKANY

### I. METODY OTRZYMYWANIA ALKANÓW

1. Hydrogenacja (uwodornienie) alkenów.

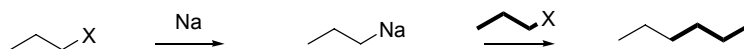


2. Hydroliza związków magnezoorganicznych

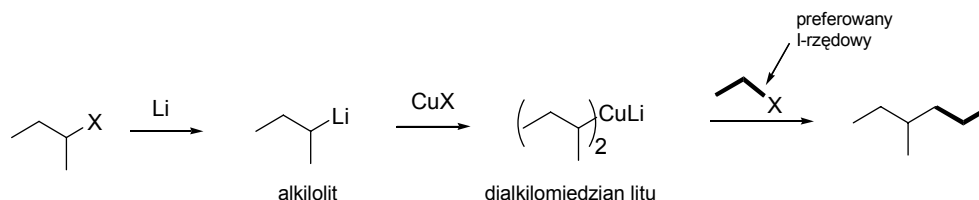


3. Reakcje halogenków alkilowych ze związkami metaloorganicznymi:

- a. reakcja Würtza (związki sodooorganiczne) – do otrzymywania alkanów symetrycznych



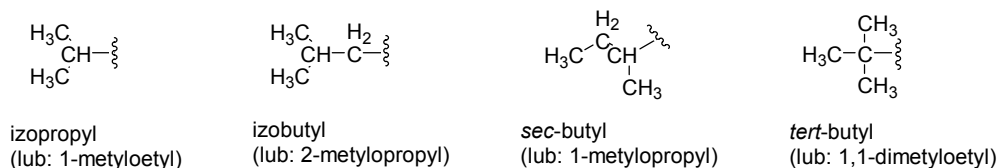
- b. reakcje ze związkami miedziorganicznymi (związki Gillmana)



### II. REGUŁY NAZEWNICTWA ALKANÓW ŁAŃCUCHOWYCH:

- nazwa macierzysta wywodzi się od najdłuższego łańcucha węglowego w cząsteczce
- jeżeli obecnych jest więcej łańcuchów o tej samej długości, to za podstawę nazwy uznaje się ten, który ma większą liczbę rozgałęzień (podstawników)
- atomy w łańcuchu numeruje się rozpoczynając od końca najbliższego pierwszemu podstawnikowi

- d. jeżeli rozgałęzienie usytuowane jest w równej odległości od obu końców łańcucha macierzystego, numerację zaczyna się od tej strony, która jest bliższa drugiemu podstawnikowi, itd.
- e. jeżeli w łańcuchu głównym są dwa podstawniki w takiej samej odległości od obu jego krańców, to o kierunku numeracji atomów węgla decyduje kolejność alfabetyczna nazw tych podstawników
- f. grupę alkilową będącą podstawnikiem łańcucha głównego nazywa się zamieniając końcówkę -an w nazwie alkanu na -yl (metyl, etyl, propyl, itp.);
- g. dla każdego podstawnika podaje się lokant, czyli numer atomu węgla, do którego jest przyłączony; jeżeli w cząsteczce jest więcej niż jeden podstawnik tego samego rodzaju dla każdego z nich podaje się lokant, oddziela się je przecinkami, a nazwę poprzedza przedimkiem określającym ilość podstawników (np. 2,2,4-trimetylobutan)
- h. podstawniki wymieniane są w kolejności alfabetycznej, przedrostków di-, tri-, tetra- itp. nie uwzględnia się w alfabetyzacji (wyjątek stanowią nazwy podstawników złożonych), podobnie jak skrótów *sec-* (od ang. *secondary*) czy *tert-* (od ang. *tertiary*). Przedrostki pisane bez łącznika, jak np. izo- w izobutyl są częścią nazwy i uwzględnia się je w alfabetyzacji.
- i. podstawnik złożony (patrz niżej) nazywany jest zgodnie z poprzednio wymienionymi regułami, przy czym numerację rozpoczyna się zawsze od miejsca dołączenia podstawnika do łańcucha głównego; przy nazywaniu całej cząsteczki nazwę podstawnika złożonego umieszcza się w nawiasach; obecność kilku identycznych podstawników złożonych w łańcuchu głównym zaznacza się podając przed ich systematyczną nazwą odpowiednie przedrostki (bis-, tris- lub tetrakis-)
- j. reguły IUPAC dopuszczają stosowanie nazw zwyczajowych dla niektórych grup alkilowych (będących jednocześnie podstawnikami złożonymi):

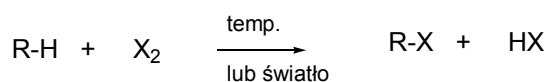


### III. REGUŁY NAZEWNICTWA CYKLOALKANÓW:

- a. nazwy nasyconych węglowodorów monocyklicznych tworzy się przez dodanie przedrostka cyklo- do nazwy alkanu o tej samej liczbie atomów węgla (cykloheksan)
- b. jeśli acykliczna grupa alkilowa stanowiąca podstawnik w pierścieniu zawiera więcej atomów węgla niż pierścień cykloalkanu to trzon nazwy wywodzi się od podstawnika łańcuchowego
- c. podstawniki w pierścieniu numeruje się tak, by suma lokantów była jak najmniejsza
- d. w przypadku dwupodstawionego cykloalkanu numerowanie atomów węgla prowadzi się od podstawnika rozpoczynającego się na wcześniejszą literę alfabetu
- e. podstawniki wymienia się w kolejności alfabetycznej.

### IV. REAKCJE ALKANÓW

#### Halogenowanie



**Reaktywność X<sub>2</sub>:** F<sub>2</sub> > Cl<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub> > I<sub>2</sub>

**Reaktywność H :** 3<sup>0</sup> > 2<sup>0</sup> > 1<sup>0</sup>

### Mechanizm:

1. inicjacja:  $X_2 \rightarrow 2 X^\cdot$
2. propagacja:  $H_3C-H + X^\cdot \rightarrow CH_3^\cdot + HX$   
 $CH_3^\cdot + X_2 \rightarrow CH_3X + X^\cdot$
3. terminacja:  $X^\cdot + X^\cdot \rightarrow X_2$   
 $CH_3^\cdot + X^\cdot \rightarrow CH_3X$   
 $CH_3^\cdot + CH_3^\cdot \rightarrow CH_3-CH_3$

Szybkość reakcji chemicznej determinowana jest szybkością NAJWOLNIEJSZEGO z jej etapów, a ta z kolei zależy od wielkości bariery energetycznej charakterystycznej dla badanego procesu. Bariere tę nazywa się ENERGIĄ AKTYWACJI – jest to najmniejsza ilość energii jaką muszą posiadać zderzające się cząsteczki, aby ich zderzenia były skuteczne, tzn. prowadziły do reakcji chemicznej.

Najwolniejszy etap reakcji wieloetapowej decyduje również o selektywności reakcji. W przypadku halogenowania alkanów:

- reakcja z **fluorem** – (wybuchowa) nie wykazuje istotnej selektywności.
- reakcja z **chlorem** - reaktywność atomów wodoru przy 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup> i 3<sup>o</sup> atomie węgla wynosi **1 : 4,0 : 5,5**.
- reakcja z **bromem** - reaktywność atomów wodoru przy 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup> i 3<sup>o</sup> atomie węgla wynosi **1 : 80 : 1600**.
- reakcja z **jodem** jest tak wolna, że nie ma znaczenia praktycznego.

Preferencja do reakcji w bardziej podstawionej – drugo- lub trzeciorzędowej pozycji wynika z większej trwałości bardziej podstawionych rodników.

Grupy alkilowe stabilizują rodnik w wyniku:

- efektu indukcyjnego** – wykazujący deficyt elektronowy węgiel rodnikowy ściąga w swoją stronę elektrony z wiązań sigma ( $\sigma$ ) łączących go z grupami alkilowymi
- hiperkoniugacji** – nakładania się chmury elektronowej wiązań C-H z orbitalem  $p$  rodnika

Rodniki mogą być stabilizowane także w wyniku rezonansu.

**Szereg trwałości wolnych rodników: benzyłowy, alilowy > 3<sup>o</sup> > 2<sup>o</sup> > 1<sup>o</sup> > metylowy**

## V. KONFORMACJE ALKANÓW

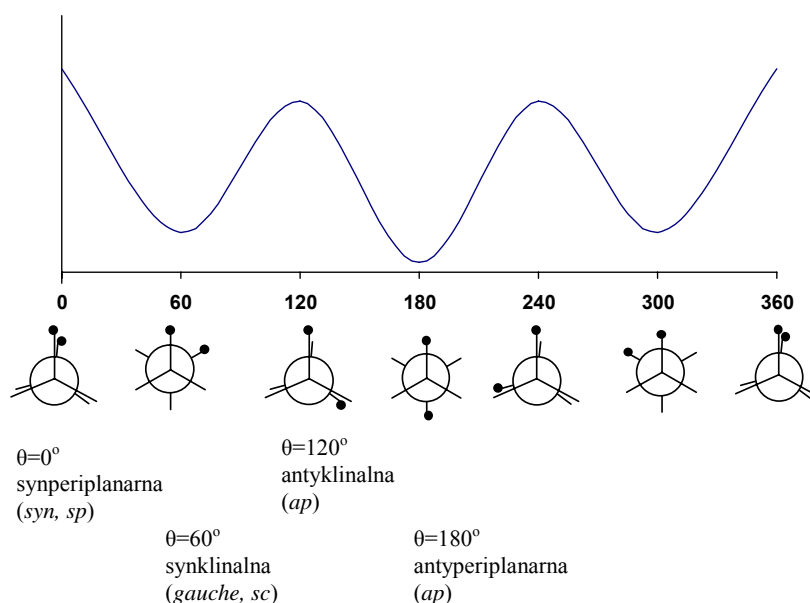


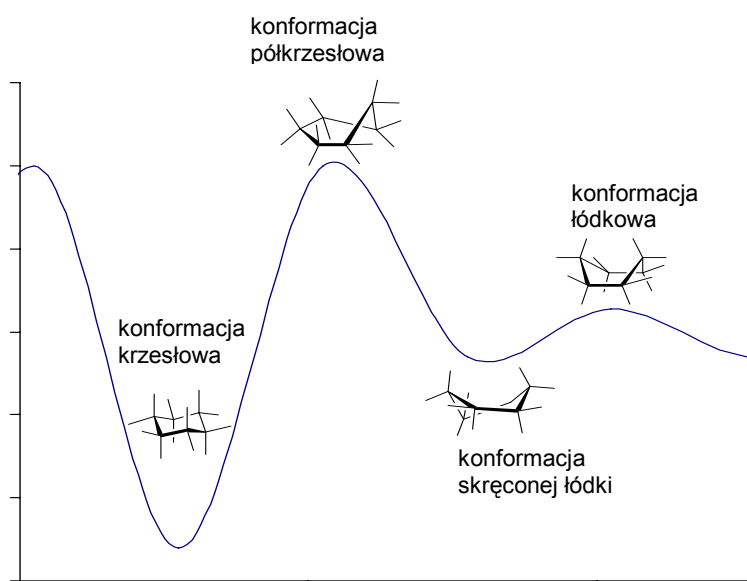
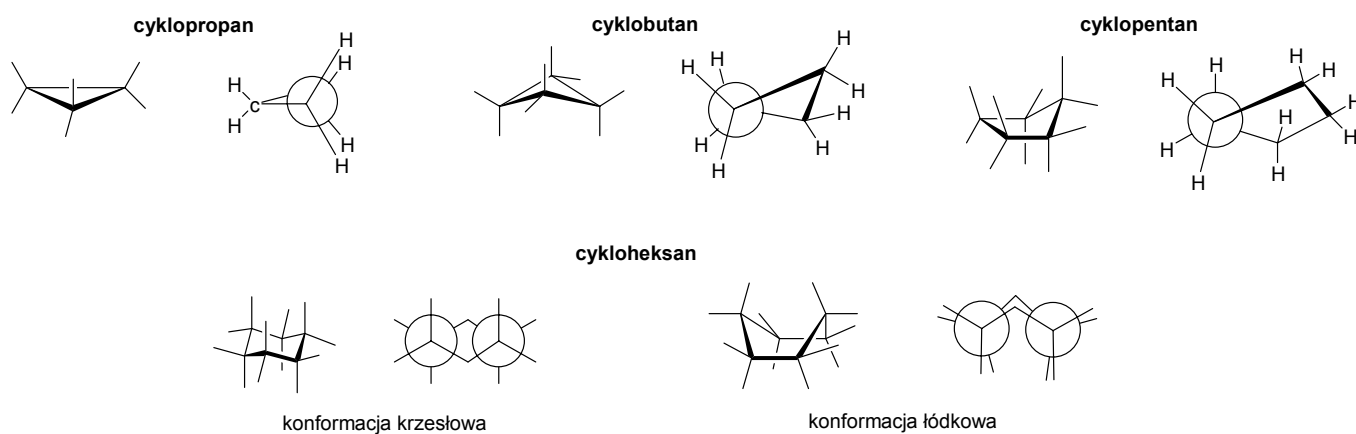
Tabela 1. Wydatek energii na oddziaływania w konformerach alkanów.

Oddziaływanie	Przyczyna	Wydatek energii [kJ/mol]
H↔H naprzeciwległe	naprężenie torsyjne	4.0
H↔CH <sub>3</sub> naprzeciwległe	głównie naprężenie torsyjne	6.0
CH <sub>3</sub> ↔CH <sub>3</sub> naprzeciwległe	naprężenie torsyjne i steryczne	11.0
CH <sub>3</sub> ↔CH <sub>3</sub> synklinalne (gauche)	naprężenie steryczne	3.8

**Naprężenia torsyjne** wynikają z odpychania się naprzeciwlegle położonych orbitali sigma

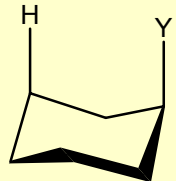
**Naprężenia steryczne** wynikają z oddziaływania dużych objętościowo podstawników znajdujących się przy sąsiednich atomach węgla; naprężenie to występuje, gdy odległość między podstawnikami jest mniejsza niż suma ich promieni van der Waalsa.

## VI. KONFORMACJE CYKLOALKANÓW



**Tabela 2.** Energia naprężeń sterycznych występujących w jednopodstawionych cykloheksanach

Y	Naprężenie 1,3-diaksjalnego oddziaływania H-Y [kJ/mol]
-F	0.5
-Cl	1.0
-Br	1.0
-OH	2.1
-CH <sub>3</sub>	3.8
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.0
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.6
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	11.4
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.3
-COOH	2.9
-CN	0.4



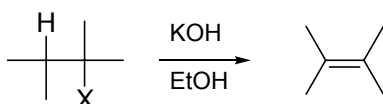
## ALKENY

### I. WŁAŚCIWOŚCI ALKENÓW:

- Oprócz wiązania sigma tworzonego przez nakładanie orbitali sp<sup>2</sup> w alkenach występuje wiązanie π powstające przez boczne nałożenie niezhydryzowanych orbitali p. Wiązanie π jest wiązaniem słabszym, łatwo ulegającym polaryzacji.
- Stopnie nienasylenia (SN): przy ich obliczaniu halogen liczony jest jako atom wodoru, atom tlenu się ignoruje, a atom azotu liczy się jako połowę atomu węgla. Przy tych założeniach  $SN = \frac{1}{2} (2C + 2 - H)$ , gdzie C – liczba atomów węgla, H - liczba atomów wodoru w cząsteczce.

### II. METODY OTRZYMYWANIA ALKENÓW:

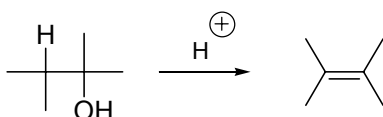
#### 1. Dehydrohalogenowanie halogenków alkilowych (eliminacja halogenowodoru):



Reaktywność: 3<sup>o</sup>>2<sup>o</sup>>1<sup>o</sup>

Orientacja: jeśli możliwych jest kilka produktów to w przewadze powstaje alken z bardziej podstawionym wiązaniem podwójnym (tzn. z większą liczbą podstawników nie będących atomami wodoru przy wiązaniu nienasyconym) – reguła Zajcewa

#### 2. Dehydratacja alkoholi (eliminacja cząsteczki wody):

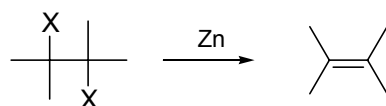


Warunki: 1) ogrzewanie alkoholu z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

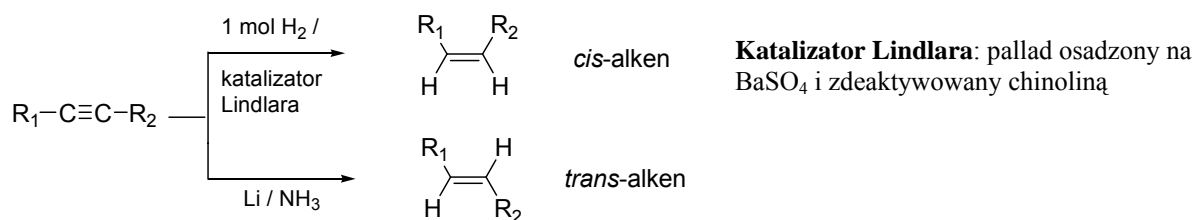
2) przepuszczanie par alkoholu nad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temp. 350-400<sup>o</sup>C

Reaktywność: 3<sup>o</sup>>2<sup>o</sup>>1<sup>o</sup>

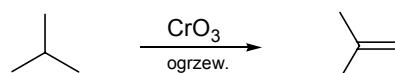
### 3. Dehalogenacja wicynalnych dihalogenopochodnych alkanów (za pomocą cynku)



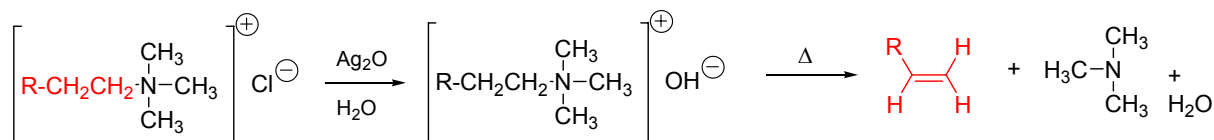
### 4. Uwodornienie (redukcja) alkinów:



### 5. Odwodornienie alkanów:

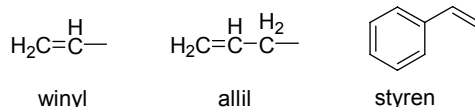


### 6. Degradacja soli amoniowych (eliminacja Hofmanna) – w przewodzie powstaje produkt niezgodny z regułą Zajcewa

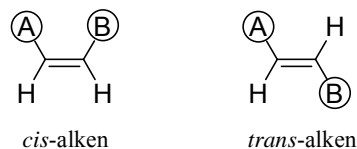


## III. NAZEWNICTWO ALKENÓW:

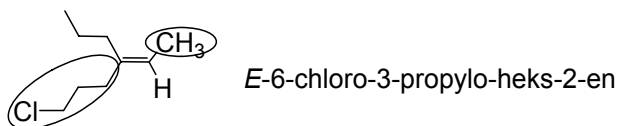
- najdłuższy łańcuch albo największy pierścień zawierający maksymalną możliwą liczbę wiązań podwójnych stanowi trzon nazwy wywodzącej się z nazwy odpowiedniego alkanu, lecz o końcówce zmienionej z -an na -en
- łańcuch numeruje się od końca bliższego wiązaniu podwójnemu; atomy w pierścieniu numeruje się tak, by wiązanie podwójne znalazło się możliwie najbliżej końca łańcucha głównego, czyli uzyskało jak najniższe lokanty, podobnie jak pierwszy podstawnik. Jeżeli podstawnik umiejscowiony jest przy wiązaniu podwójnym temu atomowi nadaje się niższy lokant.
- położenie wiązań podwójnych w cząsteczce określa się podając po trzonie nazwy niższy z lokantów opisujących wiązanie podwójne, a po nim umieszcza się końcówkę 'en' (pent-2-en)
- grupy etenylowa i propenylowa jako podstawniki w łańcuchu głównym nazywane są zazwyczaj nazwą zwyczajową odpowiednio winyl i alil; pierścień aromatyczny z podstawnikiem etenylowym nazywany jest styrenem



- dla związków wykazujących izomerię geometryczną (posiadających dwa różne od wodoru podstawniki przy każdym nienasyconym atomie węgla) przed nazwą podaje się określenie *cis/trans*:



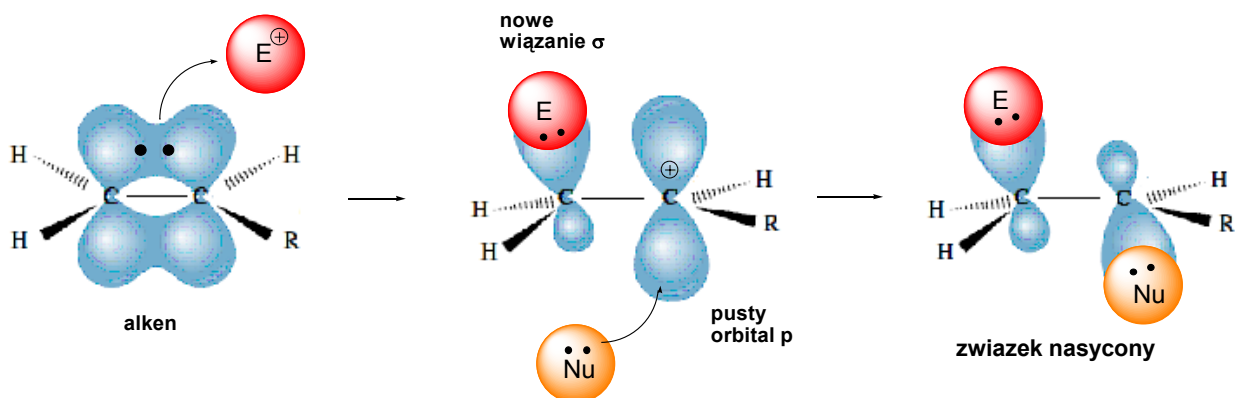
lub, dla związków o więcej niż dwu nie będących wodorami podstawnikami przy nienasyconych węglach - *Z/E* (niem.: **Z** - zusammen, **E** - entgegen). Ważność podstawników określa się stosując konwencję Cahna-Ingolda-Preloga.



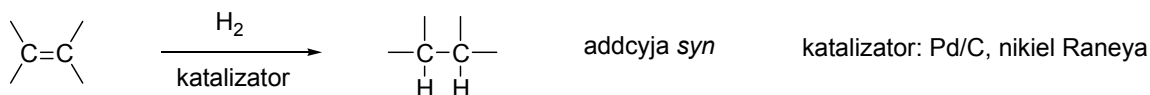
- f. Cykloalkeny bez określnika *cis/trans* zawsze rozumiane są jako *cis* (*trans* są niestabilne aż do cyklooktenu)

#### IV. Reakcje alkenów

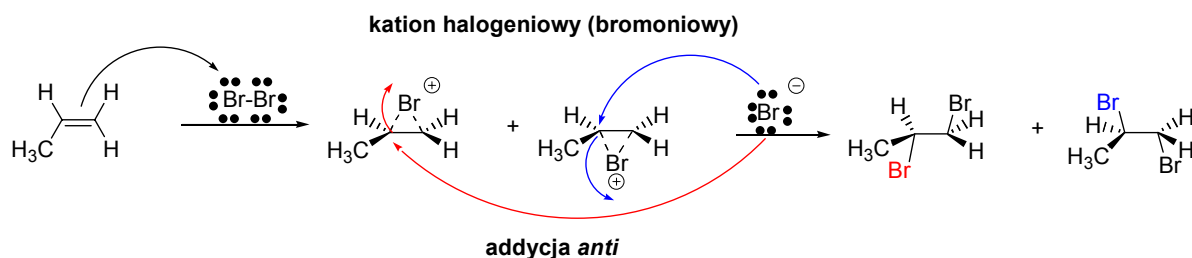
Ogólny mechanizm reakcji addycji elektrofilowej do wiązania podwójnego



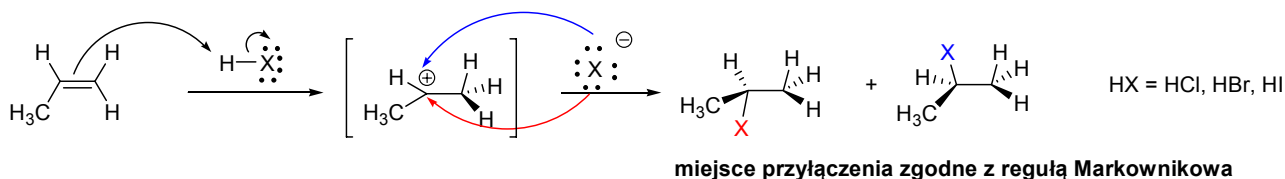
##### 1. Addycja wodoru – hydrogenacja katalityczna



##### 2. Addycja halogenu

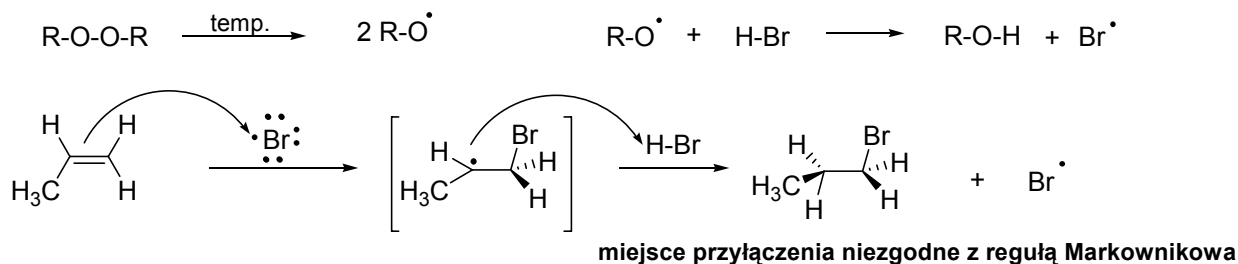


##### 3. Addycja halogenowodoru – mechanizm jonowy

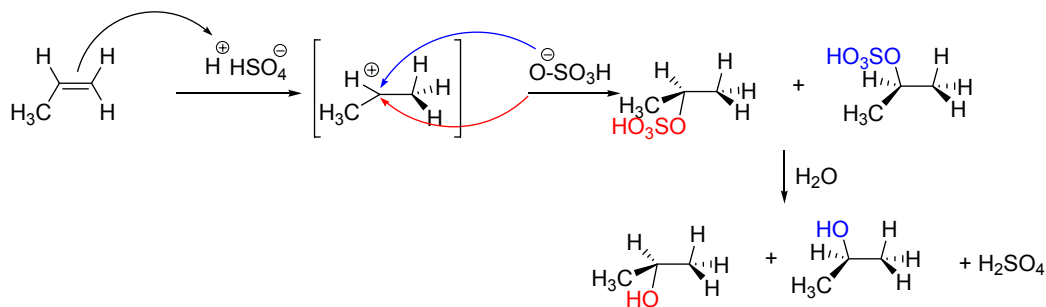


**Reguła Markownikowa:** proton przyłącza się do tego z atomów tworzących wiązanie podwójne, przy którym występuje już więcej protonów (drugi węgiel przyjmuje wówczas charakter karbokationu, a karbokation jest trwalszy, gdy węgiel jest bardziej podstawiony).

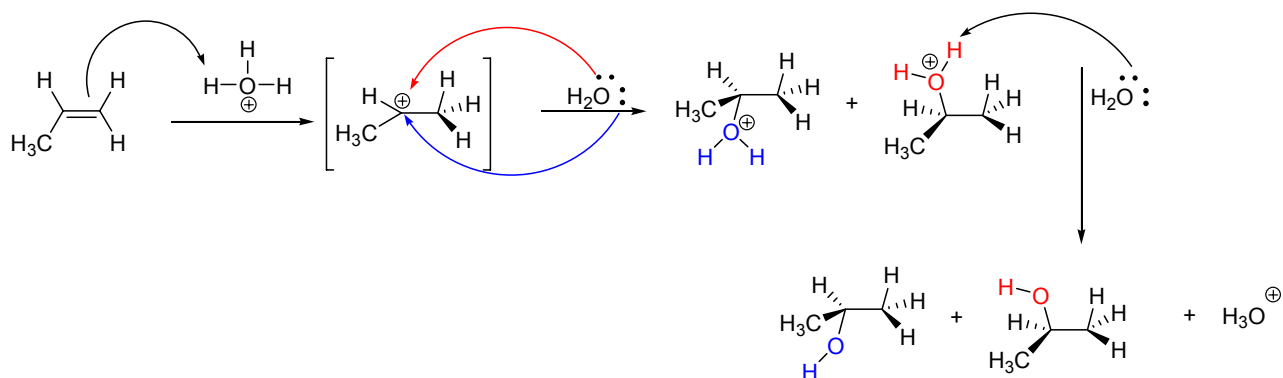
#### 4. Addycja bromowodoru – mechanizm rodnikowy



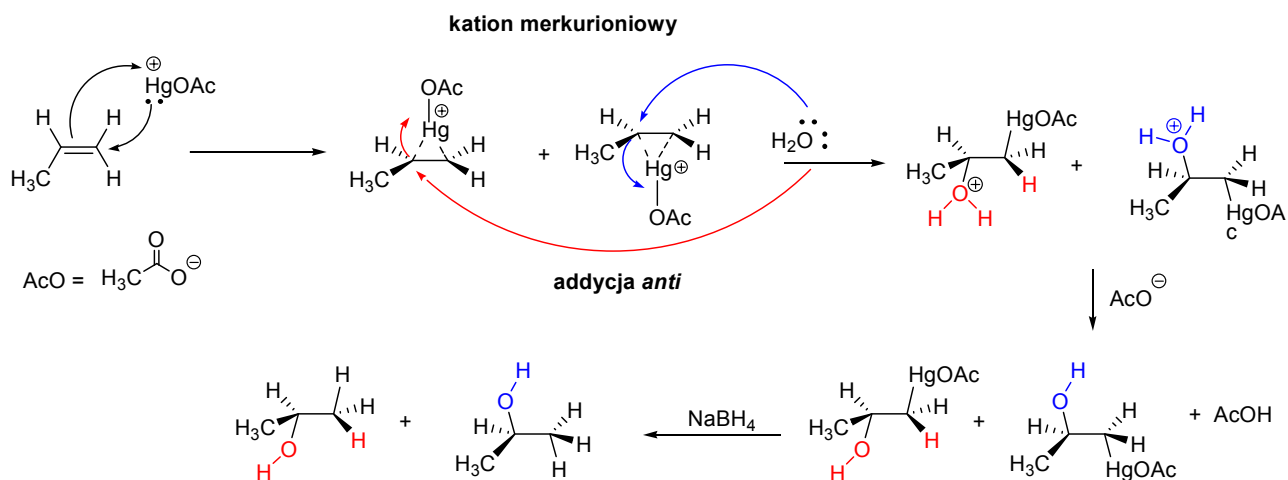
#### 5. Addycja kwasu siarkowego



#### 6. Addycja wody (hydratacja)

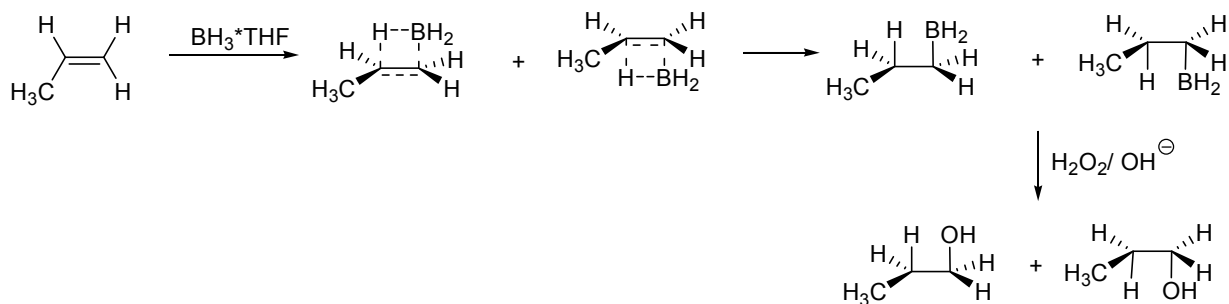


#### 7. Oksyrtęciowanie połączone z odrtęciowaniem

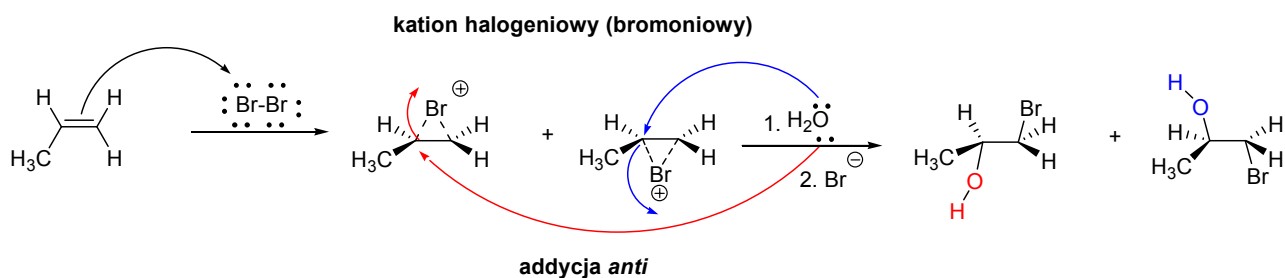




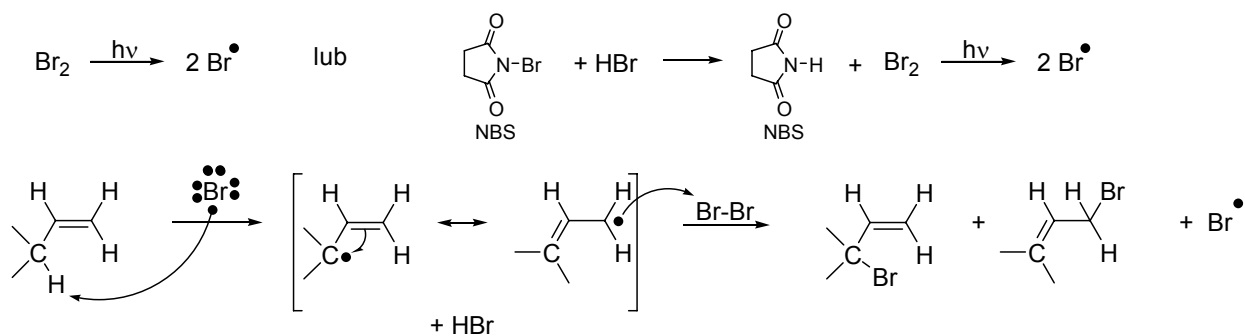
## 8. Borowodorowanie połączone z utlenianiem



## 9. Tworzenie halogenohydryn

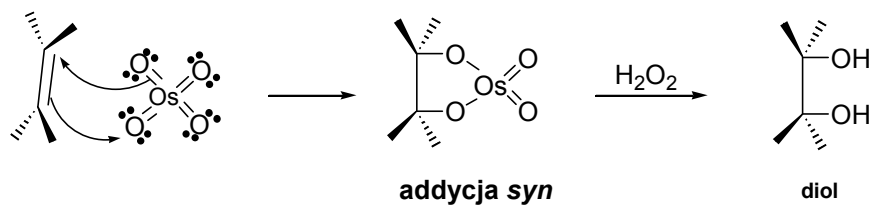


## 10. Halogenowanie w pozycji alfa

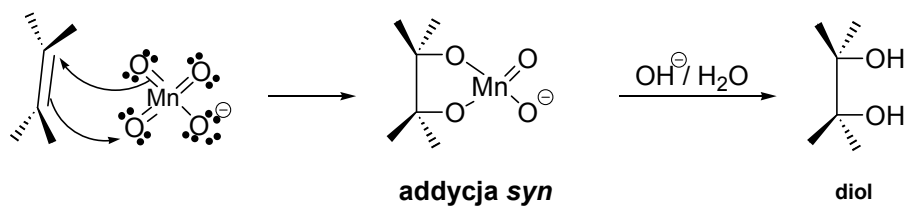


## 11. Hydroksylowanie (tworzenie dioli wicynalnych)

a. za pomocą czterotlenku osmu ( $\text{OsO}_4$ )

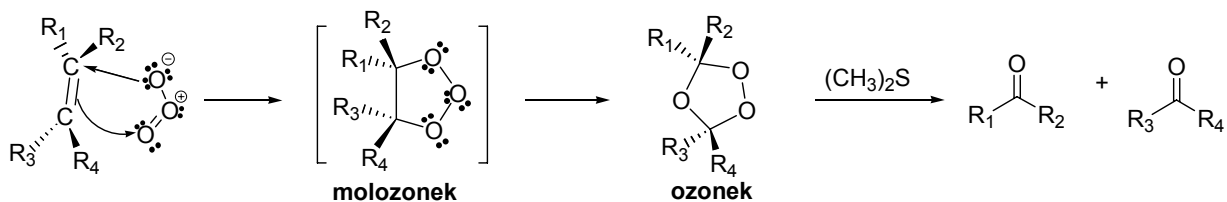


b. za pomocą roztworu nadmanganianu potasu ( $\text{KMnO}_4$  – na zimno)

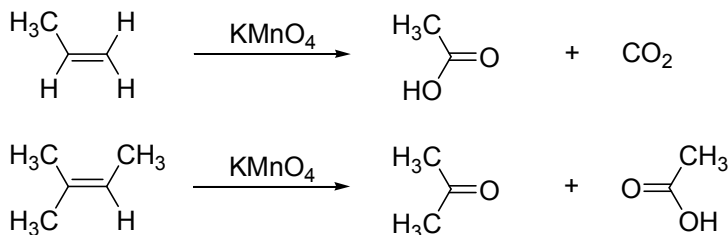


## 12. Reakcje rozszczepienia:

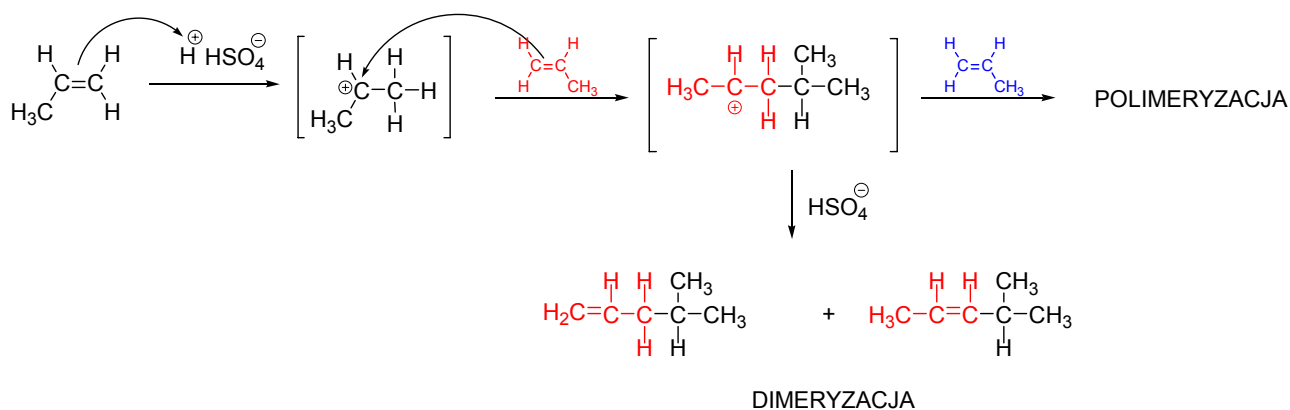
### a. ozonoliza



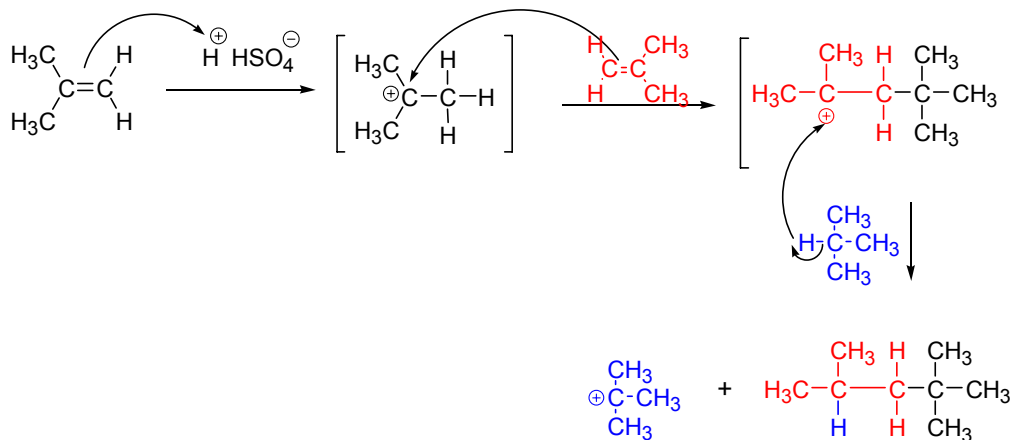
### b. nadmanganian potasu (stężony, zakwaszony, w podwyższonej temperaturze)



## 13. Dimeryzacja i polimeryzacja



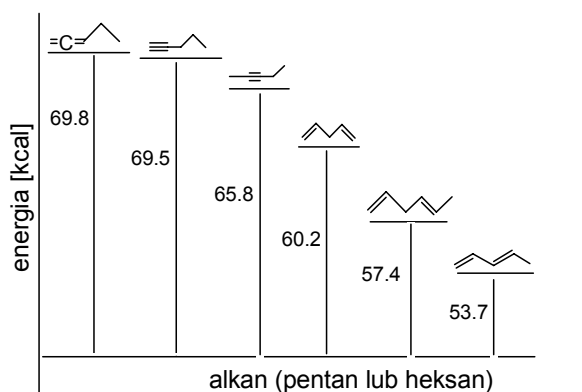
## 14. Addycja alkanów (alkilowanie)



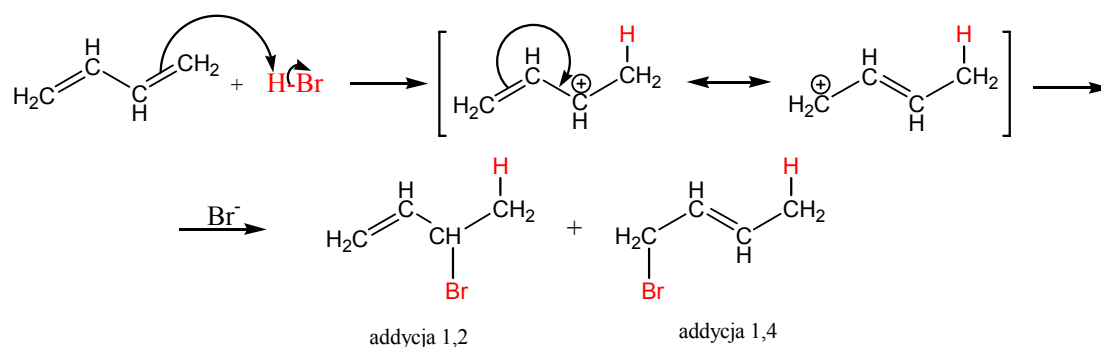
## DIENY

### I. WŁAŚCIWOŚCI:

1. W porównaniu z dienami o izolowanych wiązaniach podwójnych dieny z wiązaniami sprzężonymi są trwalsze o 3.7 kcal, dieny z wiązaniami skumulowanymi – mniej trwałe o 12.4 kcal.



2. W dienach sprzężonych wiązanie pojedyncze między wiązaniami podwójnymi ma częściowo podwójny charakter (wiązanie podwójne w związku z tym ma krotność mniejszą niż dwa), co powoduje zahamowanie rotacji wokół niego. Konsekwencją jest istnienie konformacji *s-cis* i *s-trans* (*single-cis/trans*). W temperaturze pokojowej przemiany konformacyjne *s-cis* ↔ *s-trans* zachodzą swobodnie.
3. Kationy i rodniki alilowe stabilizowane są przez rezonans z sąsiadującym wiązaniem podwójnym.
4. Addycja do wiązań sprzężonych:



#### **Addycja 1,2 – kontrola kinetyczna**

#### **Addycja 1,4 – kontrola termodynamiczna**

W obniżonej temperaturze energia układu jest niska, więc reakcja addycji do dienów jest reakcją nieodwracalną – w przewodzie powstaje produkt o niższej energii aktywacji (tworzy się szybciej; kontrola kinetyczna).

W wyższych temperaturach energia układu jest wystarczająco duża, żeby bariera energetyczna mogła być przekraczana w obu kierunkach, reakcja jest więc odwracalna. Nadal szybciej tworzy się produkt o niższej energii aktywacji, ale ulega on również szybciej reakcji odwrotnej; równowaga więc stopniowo przesuwa się w stronę produktu trwalszego (kontrola termodynamiczna).

5. Bromowanie dienów w obecności światła i przy niskim stężeniu  $\text{Br}_2$  prowadzi do produktów substytucji (przy wyższych stężeniach  $\text{Br}_2$  dochodzi również do addycji). Niskie stężenie  $\text{Br}_2$  zapewniane jest zazwyczaj przez NBS (N-bromoimid kwasu bursztynowego), który reagując z HBr powstającym w pierwszym, rodnikowym etapie reakcji, odtwarza sukcesywnie  $\text{Br}_2$ .

## ALKINY

### I. WŁAŚCIWOŚCI ALKINÓW:

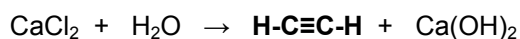
#### 1. Kwasowość:

					pK <sub>a</sub>
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; height: 100px; margin: 0 5px;"></div> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg); font-size: small; margin: 0 5px;">MOC KWASU</div> <div style="border-bottom: 1px solid black; width: 10px; margin: 0 5px;"></div> </div>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \ominus$	sp <sup>3</sup>	50	
	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \ominus$	sp <sup>2</sup>	44	
	$\text{:}\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	$\text{:}\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \ominus$		35	
	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C} \ominus$	sp	25	
	R-OH	R-Ö <sup>⊖</sup>		16-18	

### II. METODY OTRZYMYWANIA ALKINÓW:

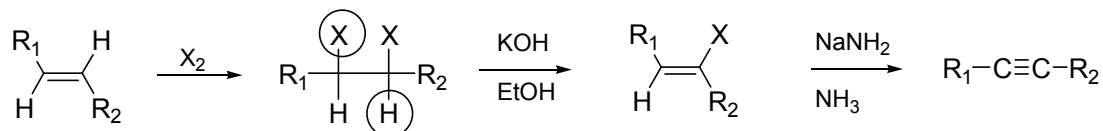
#### 1. Otrzymywanie acetylenu:

Hydroliza węgliku wapnia:



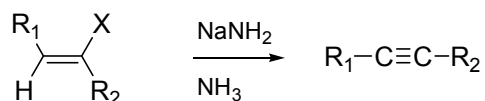
#### 2. Z alkenów:

Przez przyłączenie fluorowca a następnie eliminację **dwóch** cząsteczek HX:

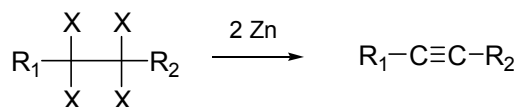


Reakcja eliminacji dwóch cząsteczek HX z difluorowcoalkenów jest procesem dwuetapowym. W pierwszym - łatwiejszym może być stosowana słabsza zasada (KOH / EtOH). Powstający w tej reakcji halogenek winylu jest mało reaktywny i dalsza eliminacja HX wymaga zastosowania zdecydowanie mocniejszej zasady (NaNH<sub>2</sub> / NH<sub>3</sub>)

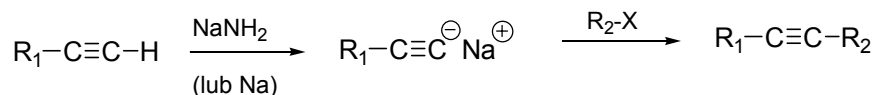
#### 3. Z winylowych fluorowcoalkenów:



#### 4. Dehalogenacja tetrafluorowcoalkenów:



## 5. Reakcje acetylenków sodowych z fluorowcoalkanami

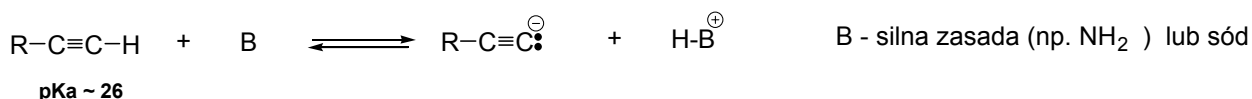


### III. NAZEWNICTWO ALKINÓW:

- nazwę alkinu wywodzi się od alkanu o tej samej liczbie atomów węgla zmieniając końcówkę -an na -yn
- najdłuższy możliwy łańcuch zawierający maksymalną ilość wiązań potrójnych (ewentualnie potrójnych i podwójnych) numeruje się od strony bliższej wiązaniu wielokrotnemu
- gdy istnieje możliwość wyboru, pierwszeństwo w numeracji ma wiązanie podwójne przed potrójnym
- nazewnictwo anionów: do nazwy alkinu dodaje się przyrostek -id, np. acetylid, pent-1-yn-1-id albo stosuje się nazewnictwo złożone: anion pent-1-yn-1-yłowy

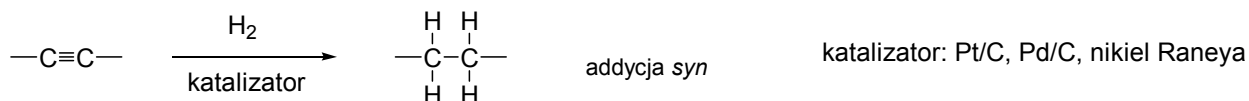
### IV. REAKCJE ALKINÓW:

#### 1. Reakcje typu kwas – zasada (kwasowość alkinów)

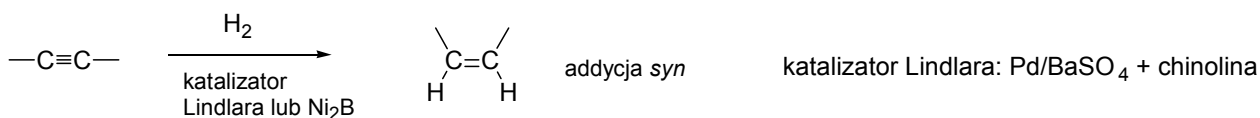


#### 2. Addycja wodoru – hydrogenacja katalityczna

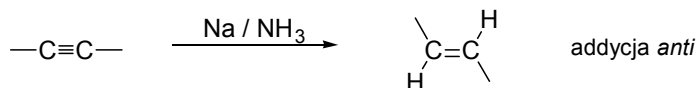
##### a. do alkanów



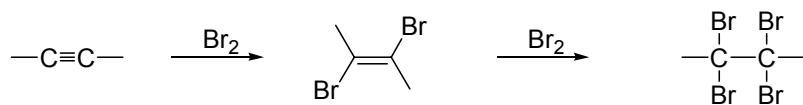
##### b. do alkenów o konfiguracji *cis*



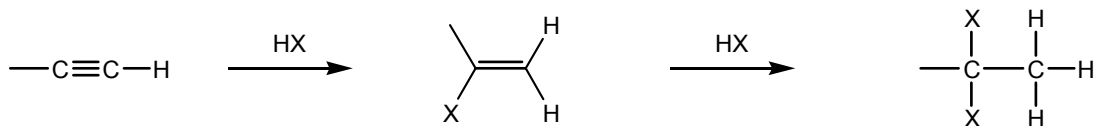
##### c. do alkenów o konfiguracji *trans*



#### 3. Addycja halogenu

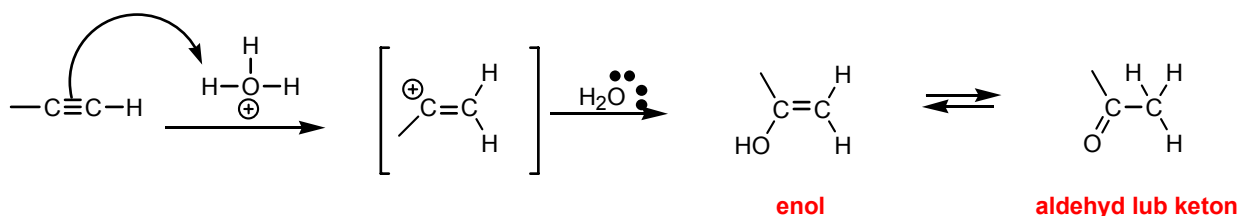


#### 4. Addycja halogenowodoru – mechanizm jonowy



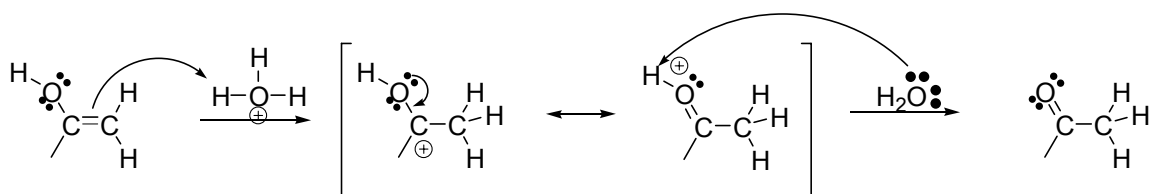
miejsce podstawienia zgodne z regułą Markownikowa

#### 5. Addycja wody (hydratacja)

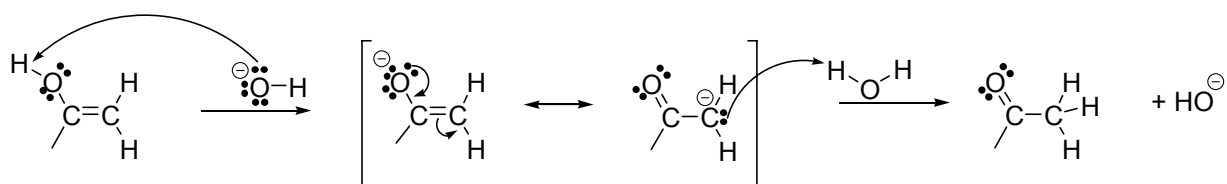


miejsce podstawienia zgodne z regułą Markownikowa

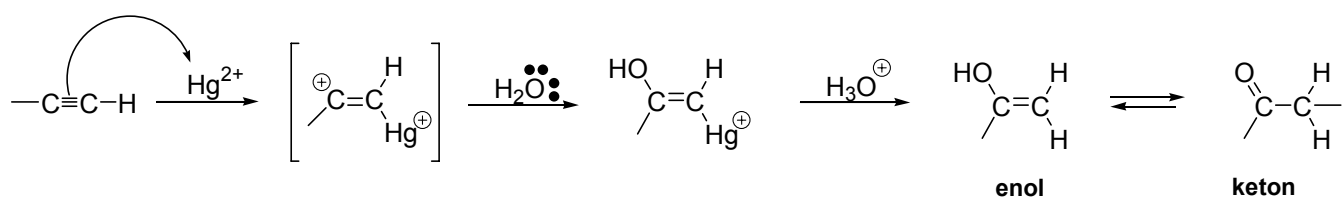
##### a. tautomeryzacja keto-enolowa katalizowana kwasem



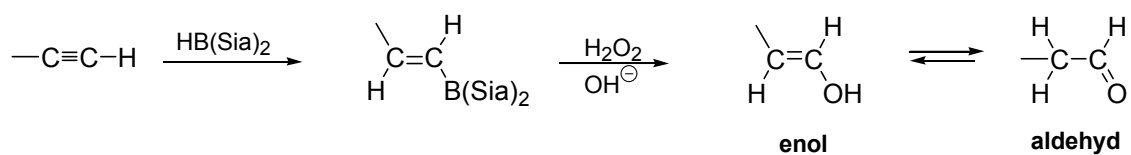
##### b. tautomeryzacja keto-enolowa katalizowana zasadą



#### 6. Uwodnienie za pośrednictwem soli rtęci (II)

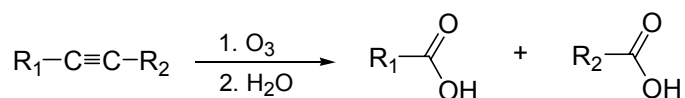


#### 7. Borowodorowanie połączone z utlenianiem

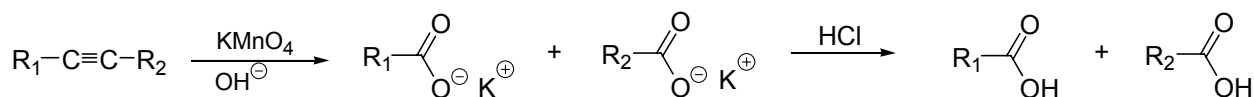


## 8. Reakcje rozszczepienia:

### a. w reakcji ozonolizy

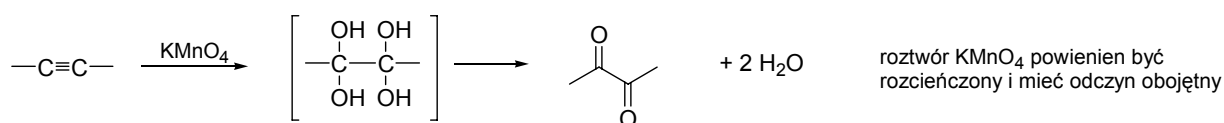


### b. za pomocą nadmanganianu potasu

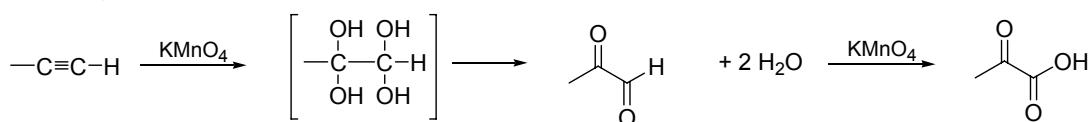


roztwór  $KMnO_4$  powinien być gorący i / lub zasadowy

## 9. Reakcje utleniania:



alkin terminalny:



## ZWIĄZKI AROMATYCZNE

### I. WŁAŚCIWOŚCI:

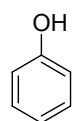
#### Reguły aromatyczności:

Związek określany jest jako aromatyczny, gdy:

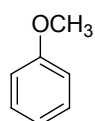
1. jego cząsteczka jest cykliczna, płaska i posiada sprzężony układ wiązań wielokrotnych
2. posiada na orbitalach  $\pi$   $4n+2$  elektronów, gdzie  $n$  jest liczbą całkowitą ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) (reguła Hückela).

### II. NAZEWNICTWO:

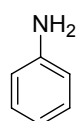
a. Wiele pochodnych benzenu nosi zaakceptowane przez IUPAC nazwy zwyczajowe:



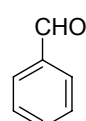
fenol



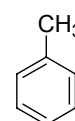
anizol



anilina



benzaldehyd



toluen

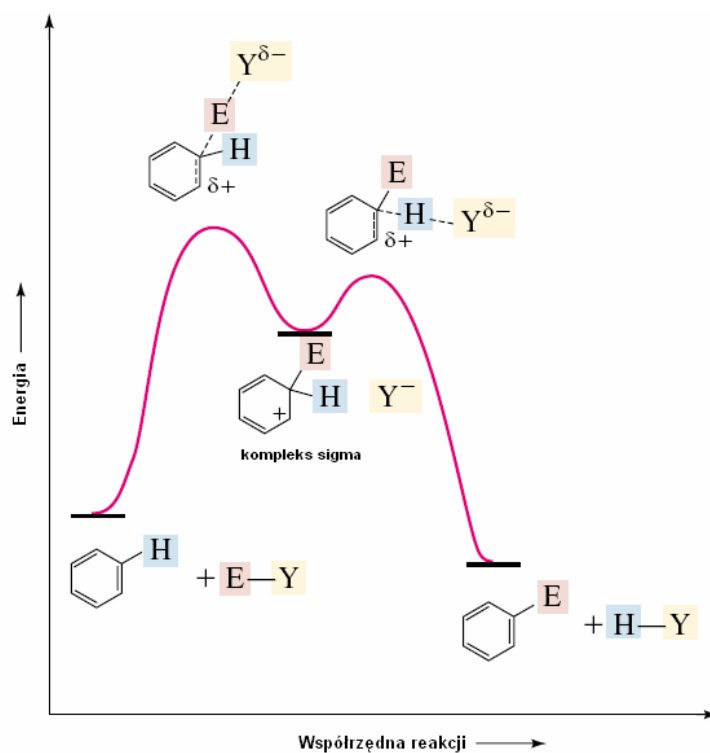
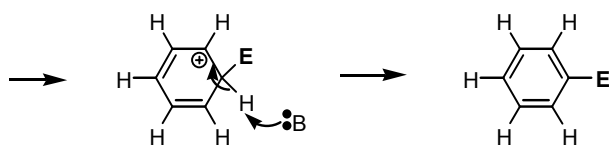
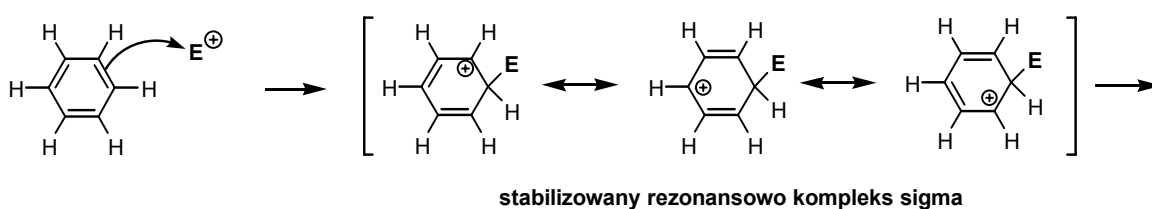
b. Nazwy dwupodstawionych pochodnych benzenu tworzy się z wykorzystaniem przedrostków *orto-*, *meta-*, *para-* (w skrócie *o-*, *m-*, *p-*).

- c. Nazwę pochodnych benzenu podstawionych więcej niż dwiema grupami tworzy się przez wskazanie pozycji podstawienia (suma lokantów musi być jak najniższa). Podstawniki wymienia się w kolejności alfabetycznej.
- d. Atom węgla, przy którym znajduje się podstawnik określający podstawową nazwę pochodnej aromatycznej (np. węgiel związany z grupą  $-\text{OH}$  w fenolu, czy z  $-\text{Br}$  w bromobenzenie) musi być oznaczony numerem 1.

### III. REAKCJE ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

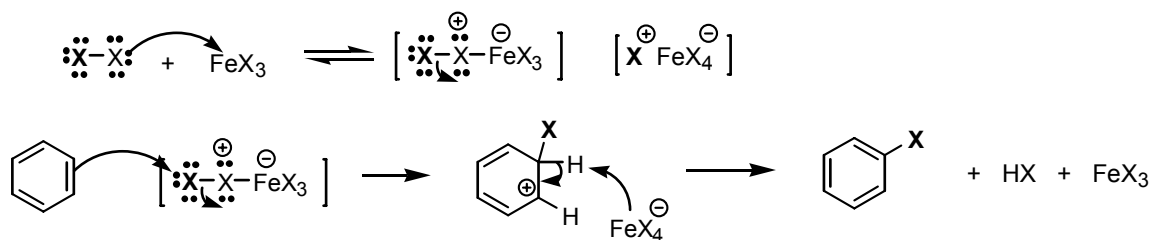
#### Reakcja substytucji elektrofilowej

Ogólny mechanizm aromatycznej substytucji elektrofilowej





## 1. Bromowanie i chlorowanie

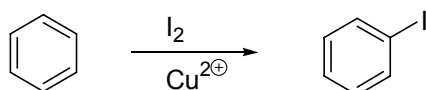
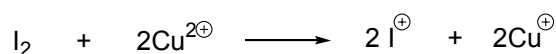


katalizatory: FeBr<sub>3</sub> (dla Br<sub>2</sub>), AlCl<sub>3</sub> i FeCl<sub>3</sub> (dla Cl<sub>2</sub>)

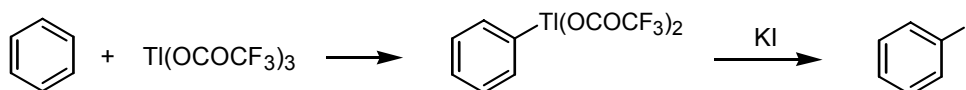
W przypadku silnie aktywowanych układów aromatycznych (np. aniliny) reakcja zachodzi bez katalizatora.

## 2. Jodowanie

Jod jest mało reaktywny w stosunku do pierścienia aromatycznego i reakcja ta wymaga dodania utleniacza jako aktywatora (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, sole miedzi (II)). Aktywator utlenia I<sub>2</sub> do I<sup>+</sup>

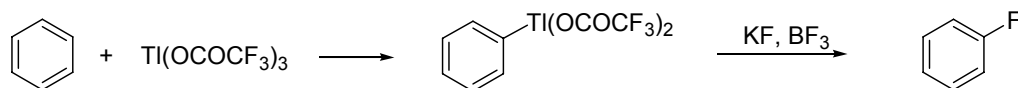


Jodowanie można także przeprowadzić z wykorzystaniem organicznych związków talu:

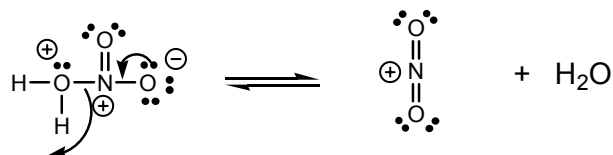
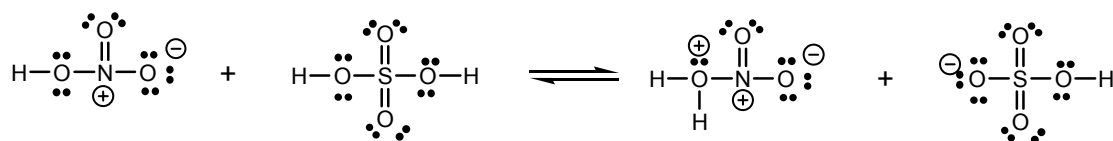


## 3. Fluorowanie

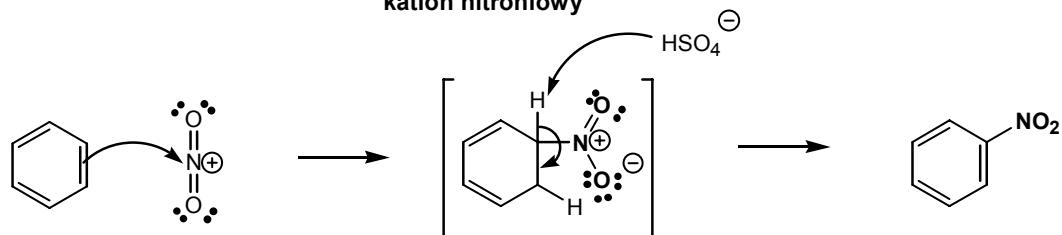
Przeprowadza się za pośrednictwem organicznych związków talu



## 4. Nitrowanie

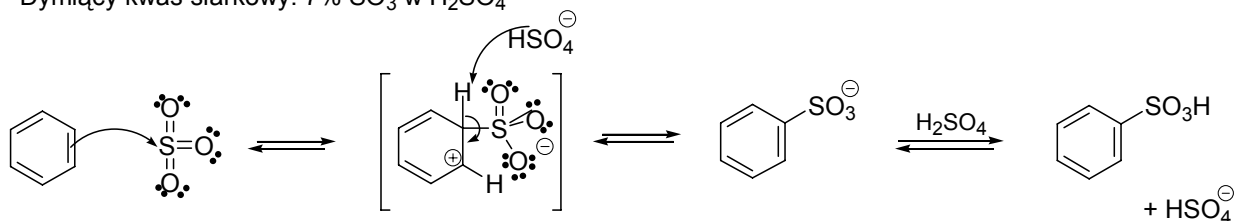


kation nitroniowy



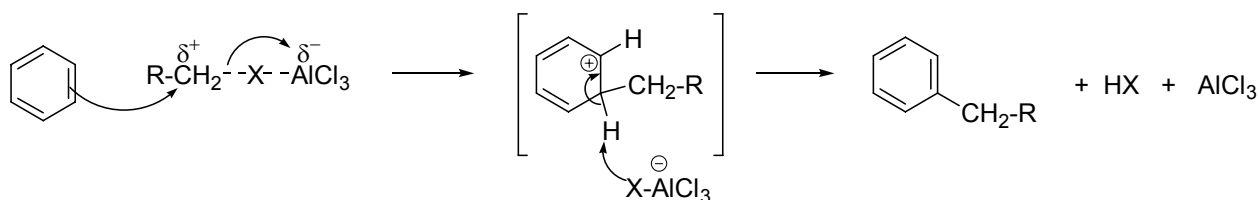
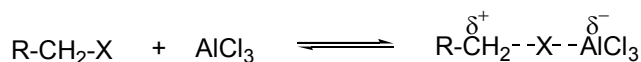
## 5. Sulfonowanie

Dymiący kwas siarkowy: 7% SO<sub>3</sub> w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

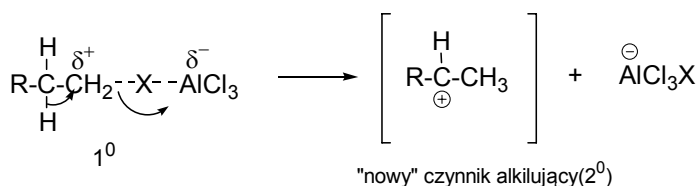


## 6. Alkilowanie Friedla-Craftsa

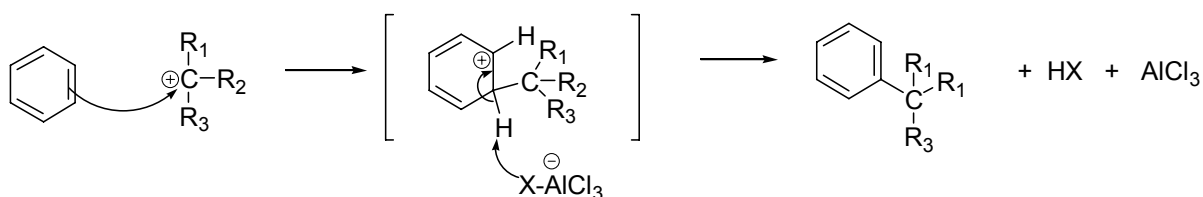
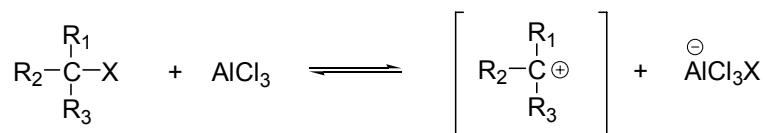
### a. 1<sup>o</sup> halogenki alkilowe



**UWAGA** - możliwe przegrupowania do trwalszych karbokationów



### b. 2<sup>o</sup> i 3<sup>o</sup> halogenki alkilowe

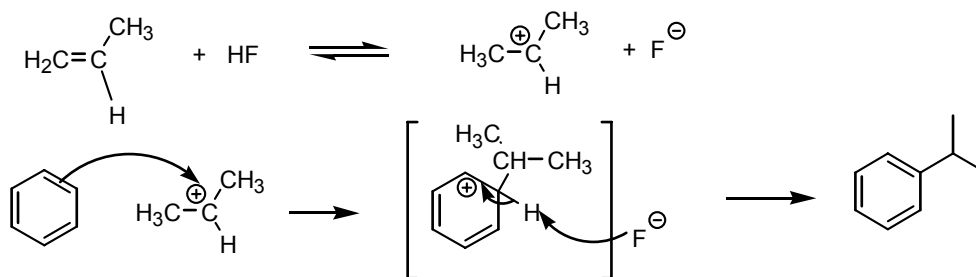


### **OGRANICZENIA** reakcji:

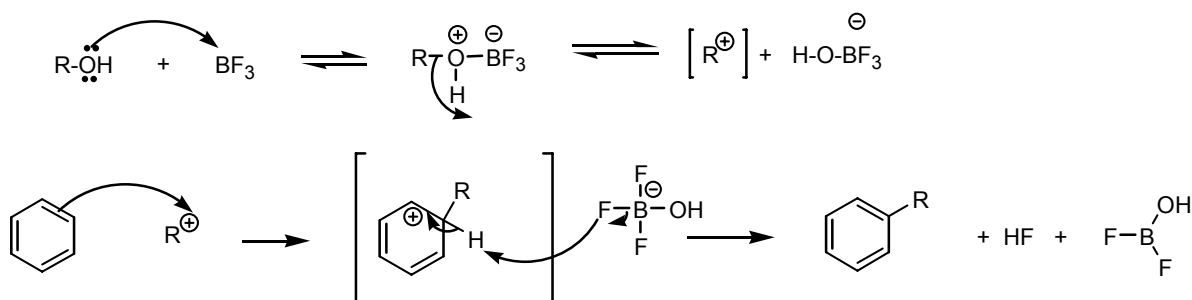
1. Niemożliwa do przeprowadzenia dla pochodnych benzenu z podstawnikami silnie wyciągającymi elektrony (elektroakceptorowymi)
2. Dla 1<sup>o</sup> oraz 2<sup>o</sup> halogenków alkilowych możliwe przegrupowania i tworzenie niepożądanych produktów ubocznych
3. Możliwe wielokrotne podstawienie (produkt jest bardziej reaktywny w reakcji substytucji elektrofilowej niż substrat)
4. Niemożliwa dla aniliny i jej N-alkilowanych pochodnych z powodu kompleksowania katalizatora (AlCl<sub>3</sub>, kwas Lewisa) przez parę elektronową na atomie azotu

## Alkilowanie za pomocą innych odczynników

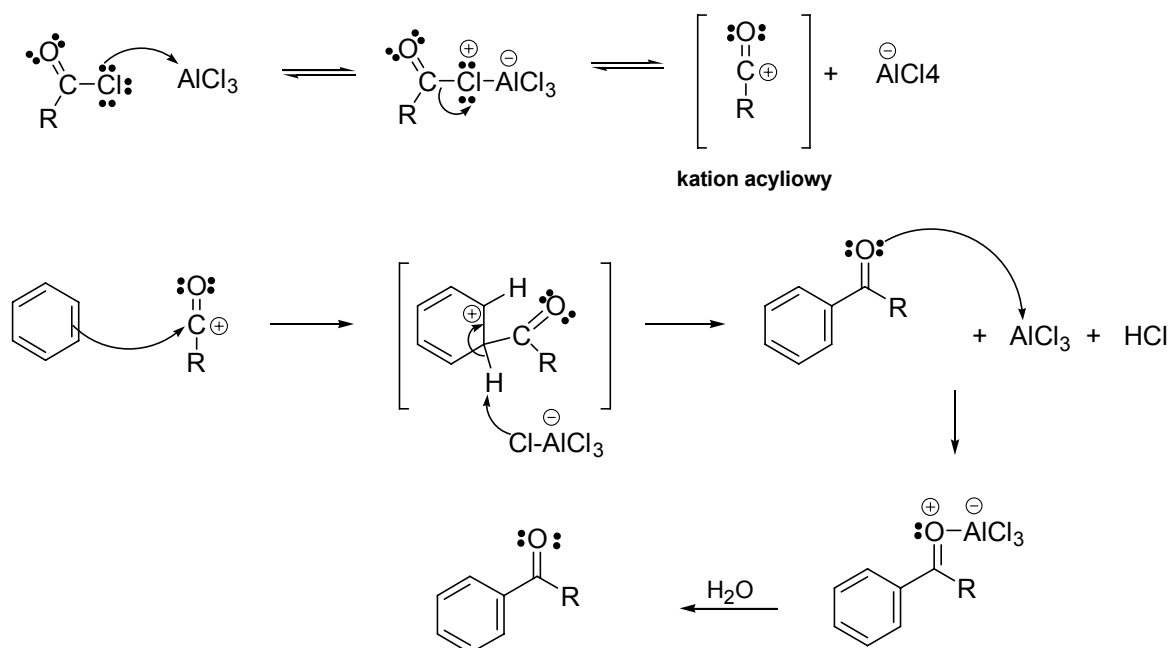
a. alkeny w obecności kwasów, np. HF



b. alkohole w obecności kwasów Lewisa (np.  $\text{BF}_3$ )



## 5. Acylowanie Friedla-Craftsa



### UWAGI:

1. Niemożliwa do przeprowadzenia dla pochodnych benzenu z podstawnikami silnie wyciągającymi elektrony.
2. Brak możliwości przegrupowania czynnika acylującego.
3. Produkt jest mniej reaktywny w reakcji substytucji elektrofilowej niż substrat zatem poliacylowanie jest mniej prawdopodobne niż w przypadku alkilowania (możliwe jest selektywne monoacylowanie)
4. Niemożliwa dla aniliny i jej N-alkilowanych pochodnych z powodu kompleksowania katalizatora ( $\text{AlCl}_3$ , kwas Lewisa) przez parę elektronową na atomie azotu

## EFEKT KIERUJĄCY PODSTAWNIKÓW

### 1. Podstawniki aktywujące, kierujące w pozycje orto i para:

-grupa alkilowa (R), alkoksylowa (-OR), hydroksylowa (-OH), aminowa (-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>), pierścień aromatyczny (-Ph), anion karboksylanowy (-COO<sup>-</sup>)

### 2. Podstawniki dezaktywujące, kierujące w pozycje orto i para:

- atomy fluorowców: -F, -Cl, -Br, -I

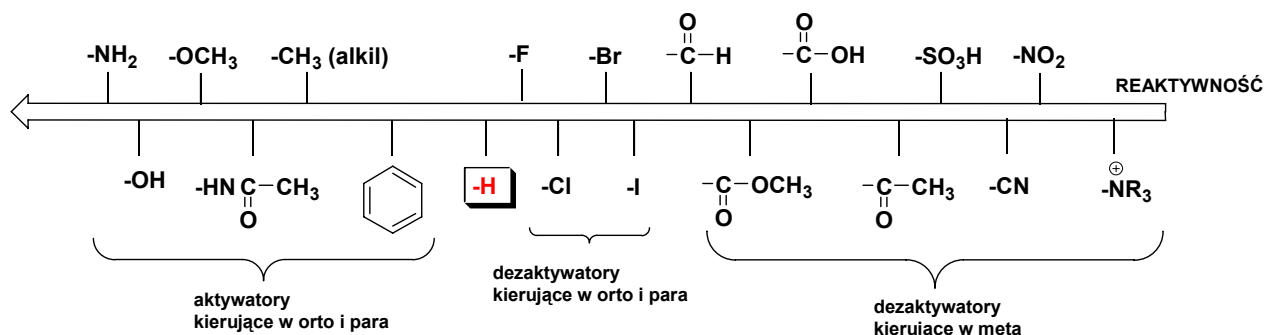
### 3. Podstawniki dezaktywujące, kierujące w pozycję meta:

- grupa nitrowa (-NO<sub>2</sub>), sulfonowa (-SO<sub>3</sub>H), nitylowa (-CN), acylowa (-COR), karboksylowa (-COOH), estrowa (-COOR), amoniowa (-NR<sub>3</sub><sup>+</sup>), trifluorometylowa (-CF<sub>3</sub>)

## ADDYTYWNOŚĆ EFEKTÓW KIERUJĄCYCH – REGUŁY

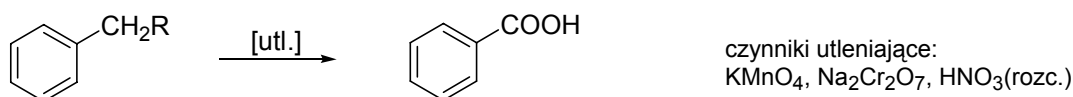
1. Wpływ grup aktywujących przeważa nad wpływem grup dezaktywujących.
2. W przypadku obecności w substracie dwóch grup aktywujących wpływ kierujący silniejszej z nich przeważa, ale zwykle tworzą się mieszaniny produktów.
3. W przypadku związków *meta*-podstawionych, trzeci podstawnik rzadko podstawia się do atomu węgla pomiędzy grupami już obecnymi.

## SZEREG AKTYWNOŚCI PODSTAWNIKÓW:

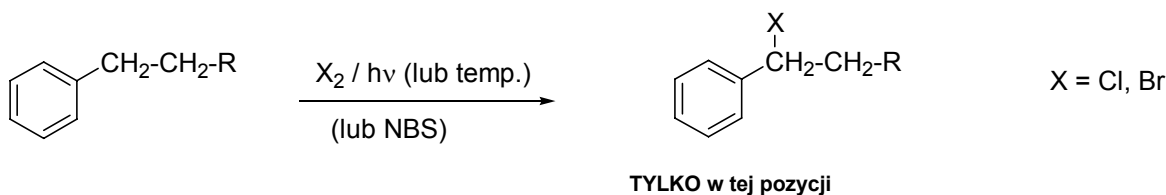


## INNE REAKCJE ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

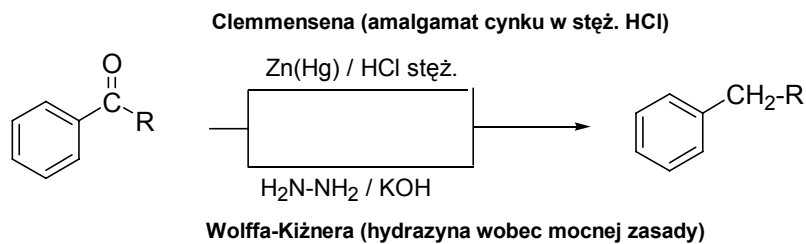
### 1. Utlenianie łańcucha bocznego alkilowych pochodnych benzenu



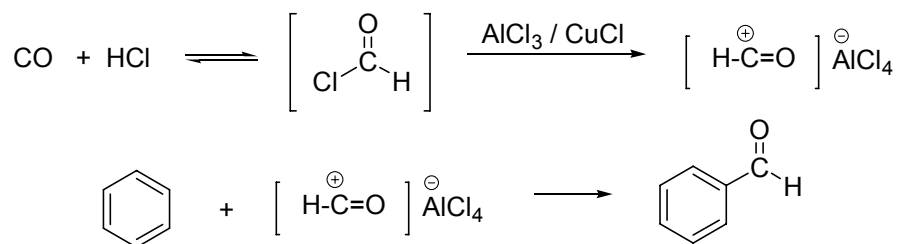
### 2. Podstawienie w łańcuchu bocznym alkilowych pochodnych benzenu



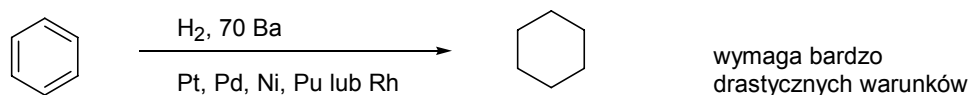
### 3. Redukcja produktów acylowania Friedla-Craftsa



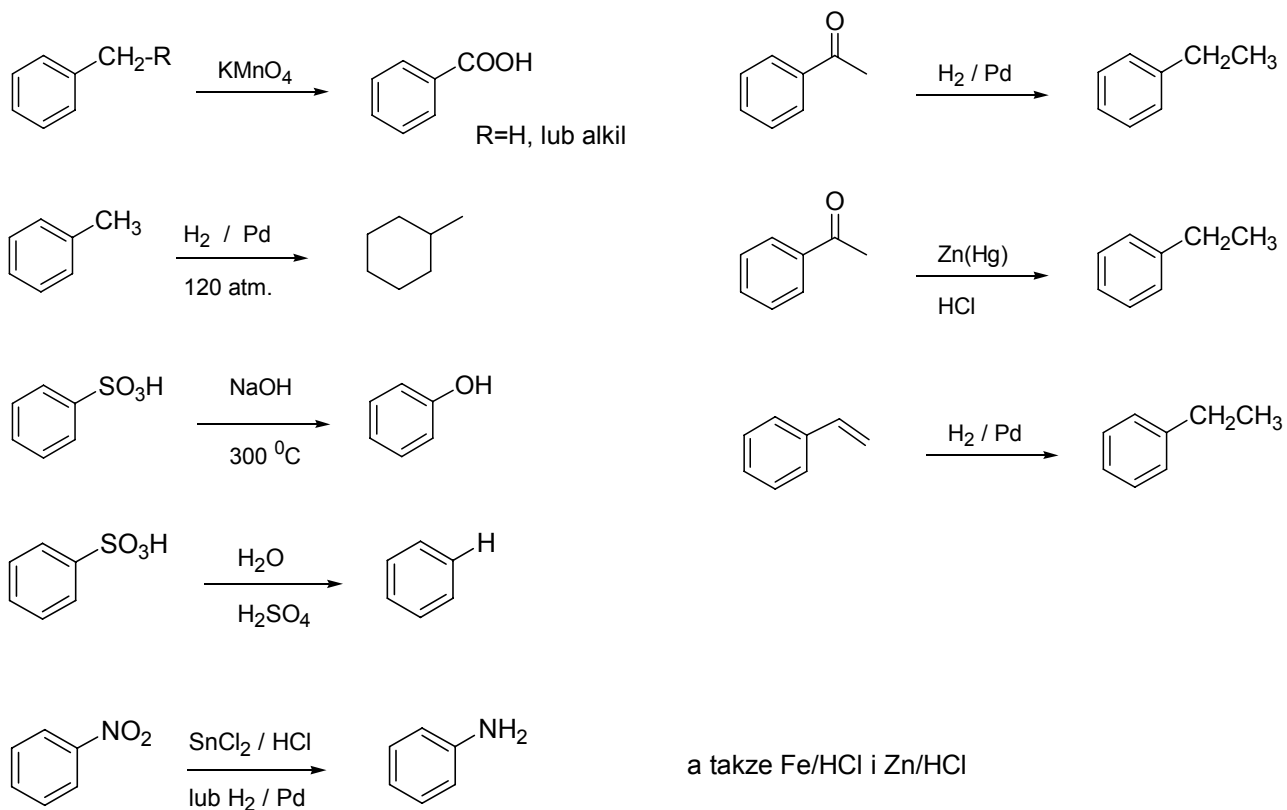
### 4. Reakcja Gattermana-Kocha (formylowanie)

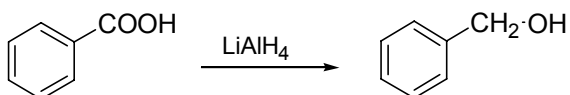
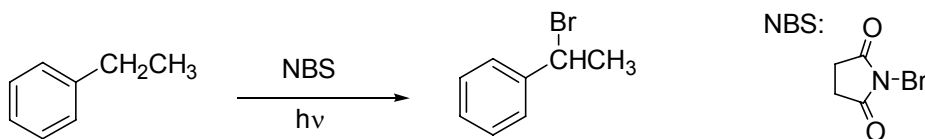
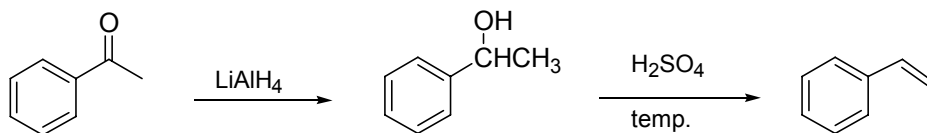


### 5. Redukcja (uwodornienie) pierścienia aromatycznego.



### UŻYTECZNE PRZEMIANY ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

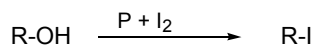




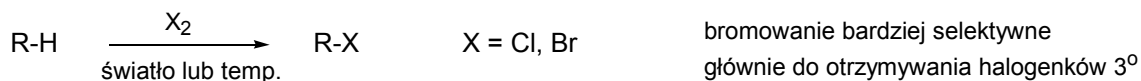
## HALOGENKI ALKILOWE

### I. OTRZYMYWANIE HALOGENKÓW ALKIŁÓW

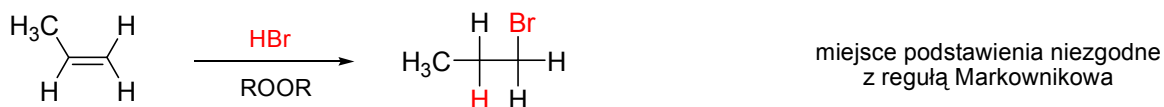
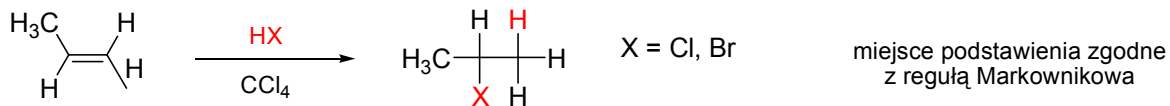
#### 1. Wymiana grupy OH w alkoholach:



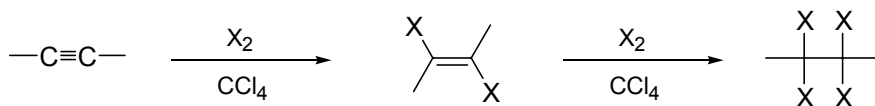
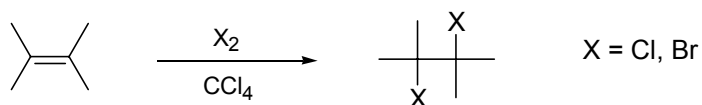
#### 2. Halogenowanie niektórych węglowodorów



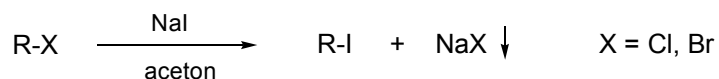
#### 3. Addycja halogenowodorów do alkenów



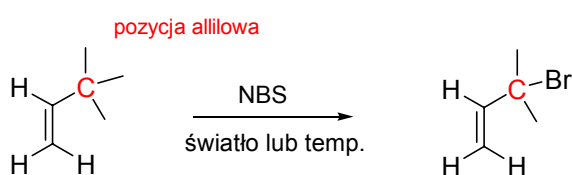
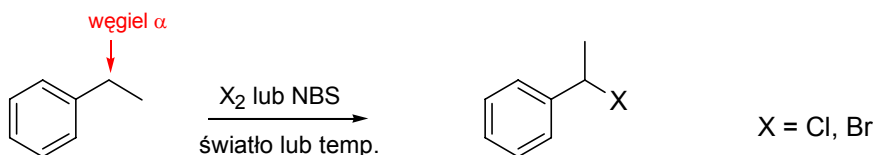
#### 4. Addycja halogenów do alkenów i alkinów



## 5. Wymiana halogenu:



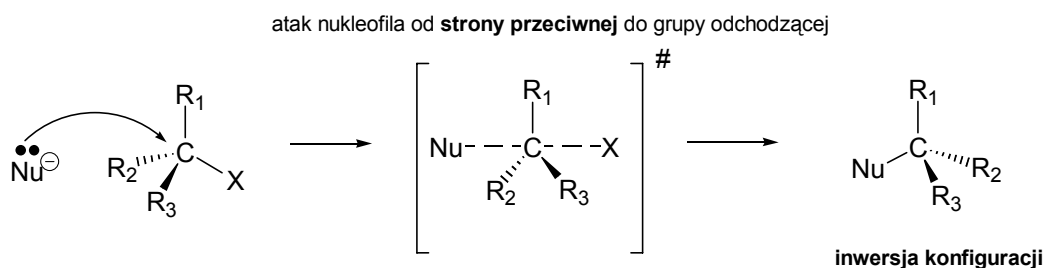
## 6. Halogenowanie w pozycji alfa i alilowej



## II. REAKCJE HALOGENKÓW ALKILOWYCH

### 1. Substytucja nukleofilowa dwucząsteczkowa $S_N2$

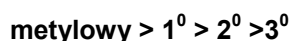
#### ✓ Mechanizm reakcji $S_N2$ :



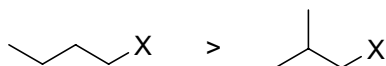
- ❖ Tworzenie stanu przejściowego z „pięciowiazalnym” atomem węgla jest etapem determinującym szybkość całej reakcji. Wpływ na szybkość procesu mają stężenia obu reagentów:

$$v = k[\text{RX}][\text{Nu}]$$

#### ✓ Reaktywność halogenków alkiowych:



Rozgałęzienie przy atomie węgla sąsiadującym z centrum reakcji zmniejsza jej szybkość (względny steryczny):



#### ✓ Charakter nukleofila:

- ❖ reaktywne odczynniki nukleofilowe wymuszają przebieg reakcji wg mechanizmu  $S_N2$

**Tabela 3.** Podział odczynników nukleofilowych ze względu na ich reaktywność

nukleofilowość	przykładowe nukleofile	względna reaktywność*
bardzo dobra	$I^-$ , $HS^-$ , $RS^-$	$> 10^5$
dobra	$Br^-$ , $HO^-$ , $RO^-$ , $CN^-$ , $N_3^-$	$10^4$
średnia	$NH_3$ , $Cl^-$ , $F^-$ , $RCO_2^-$	$10^3$
słaba	$H_2O$ , $ROH$	1
bardzo słaba	$RCO_2H$	$10^{-2}$

\* względna reaktywność oszacowana jako  $k(\text{nukleofil}) / k(\text{metanol})$  dla typowej reakcji  $S_N2$  prowadzonej w metanolu

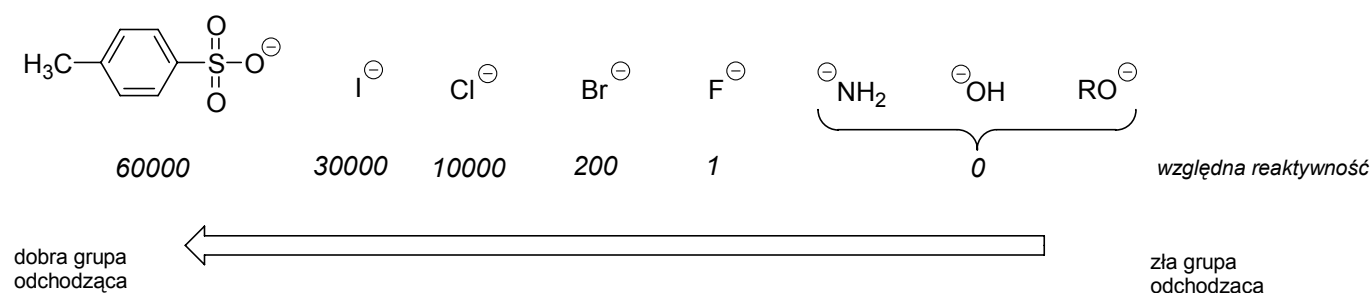
źródło: Francis A. Carrey „Organic Chemistry”, 4th edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., 2000.

❖ Tendencje w nukleofilowości:

- nukleofilowość rośnie w dół grupy układu okresowego (wraz ze wzrostem polaryzowalności)
- nukleofilowość maleje od lewej do prawej w danym okresie (wraz ze wzrostem elektroujemności)
- cząstki obdarzone ładunkiem ujemnym są lepszymi nukleofilami niż cząstki obojętne

✓ **Charakter grupy odchodzącej:**

- ❖ im słabsza zasada tym lepsza grupa odchodząca:



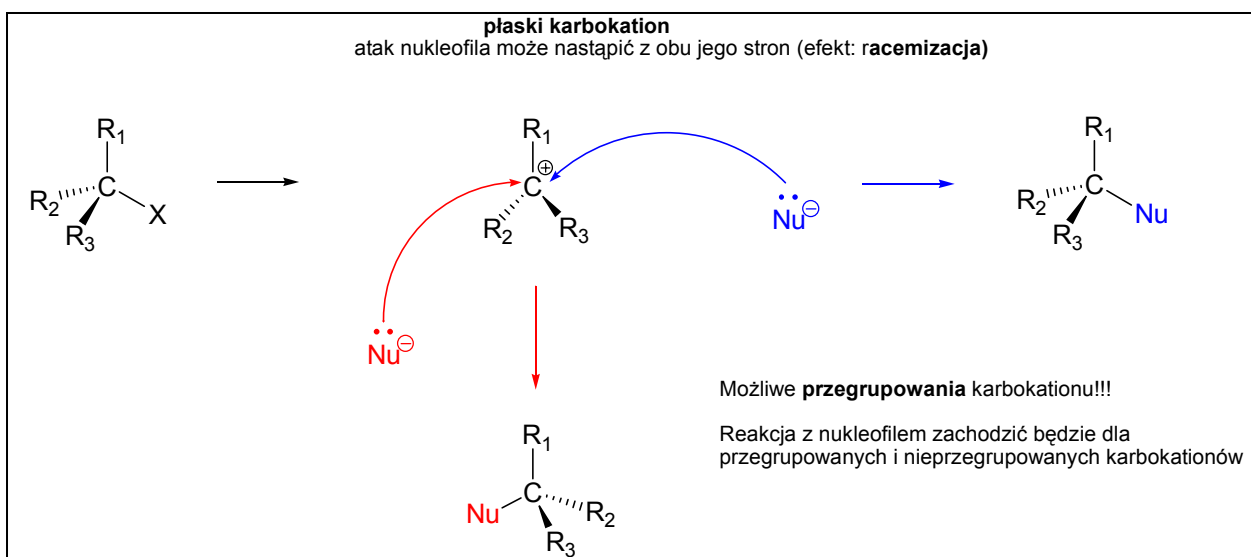
✓ **Charakter rozpuszczalnika:**

- ❖ Wpływ polarności rozpuszczalnika na przebieg reakcji  $S_N2$  bardzo silnie zależy od tego, czy substraty obdarzone są ładunkiem. W najprostszym przypadku reakcji między halogenkiem alkilowym (obojętym) a obojętym lub obdarzonym ładunkiem ujemnym nukleofilem, preferowanym rozpuszczalnikiem są rozpuszczalniki polarne aprotyczne (o dużym momencie dipolowym, ale bez grup takich jak  $-OH$  czy  $-NH_2$ ). Rozpuszczalniki polarne protyczne (woda, alkohole) mogą tworzyć wiązania wodorowe z cząstkami nukleofila, tworząc silną otoczkę solwatacyjną i obniżając jego reaktywność.



## 2. Substytucja nukleofilowa jednocząsteczkowa S<sub>N</sub>1

### ✓ Mechanizm reakcji S<sub>N</sub>1



❖ Typowy przykład: reakcja **solwolizy**.

❖ Tworzenie karbokationu jest etapem determinującym szybkość całej reakcji. Wpływ na szybkość procesu ma stężenie jedynie halogenu alkilowego:

$$v = k[\text{RX}]$$

### ✓ Reaktywność halogenków alkilowych:



### ✓ Charakter grupy odchodzącej:

❖ Analogiczny jak w przypadku reakcji S<sub>N</sub>2

### ✓ Charakter nukleofila:

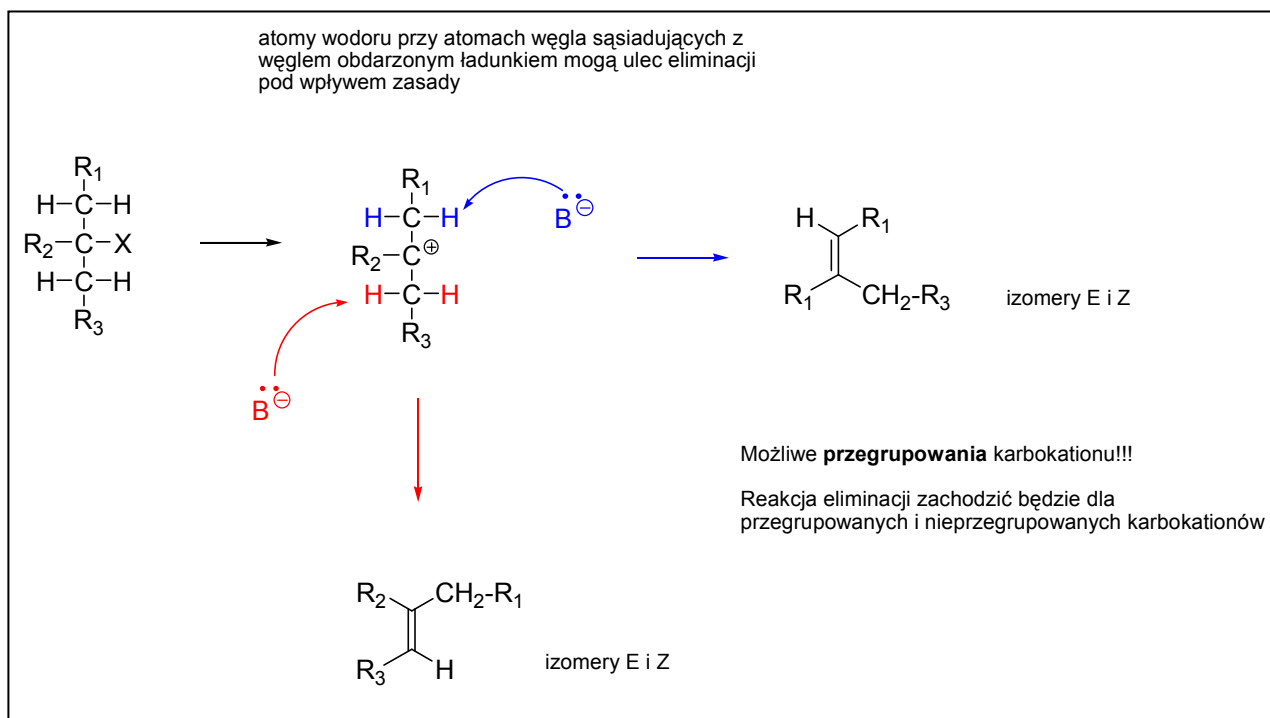
❖ Nie ma istotnego wpływu na szybkość reakcji S<sub>N</sub>1, powinien jednak być słabą zasadą, by uniknąć konkurencyjnej reakcji eliminacji dwucząsteczkowej E2

### ✓ Charakter rozpuszczalnika:

❖ Reakcja jest wspomagana przez rozpuszczalniki polarne (o dużym momencie dipolowym), które mogą solwatować karbokation i tym samym obniżyć energię aktywacji reakcji.

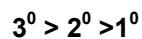
### 3. Reakcja eliminacji jednocząsteczkowej E1

#### ✓ Mechanizm reakcji E1:



❖ Konkuruje z reakcją  $S_N1$

#### ✓ **Reaktywność halogenków alkilowych:**



❖ Reaktywność zgodna z szybkością tworzenia karbokationów.

#### ✓ **Orientacja reakcji:**

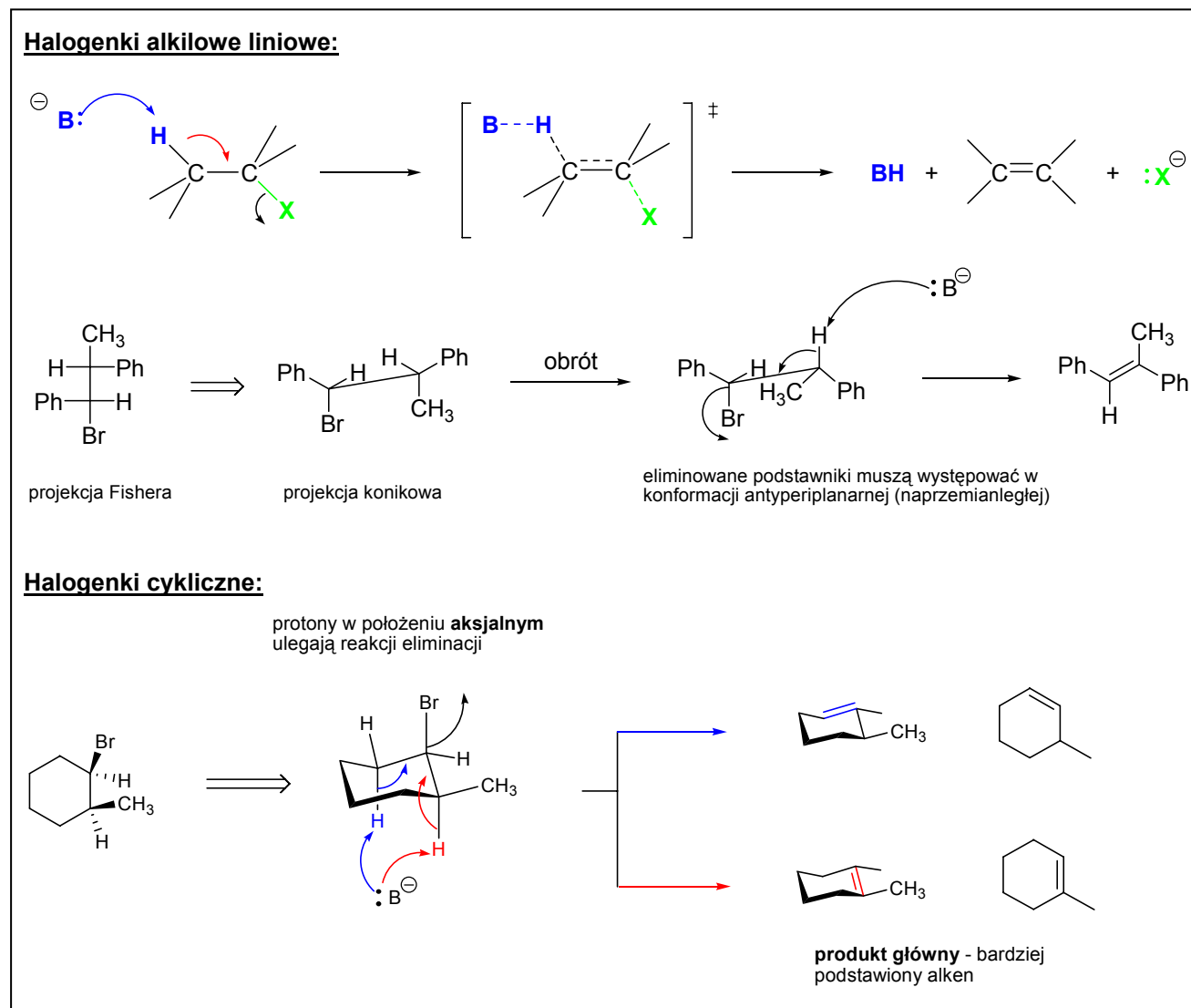
❖ Zgodna z regułą Zajcewa, tzn. w przewadze powstaje alken wyżej podstawiony, o konfiguracji E

#### ✓ **Charakter grupy odchodzącej X:**

❖ Dobre grupy odchodzące ułatwiają przebieg reakcji E1

#### 4. Reakcja eliminacji dwucząsteczkowej E2

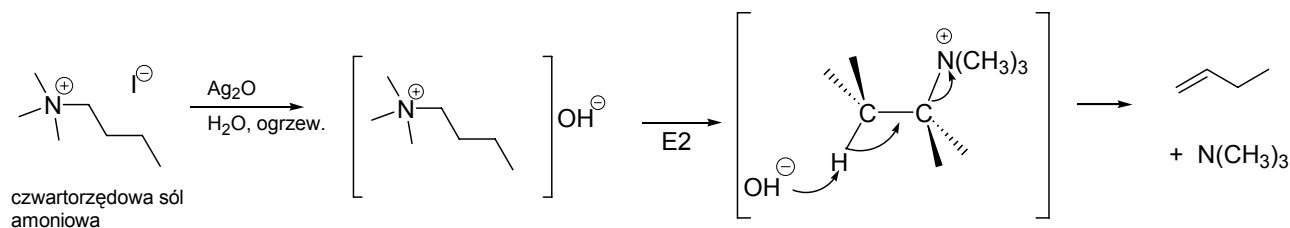
##### ✓ Mechanizm reakcji E2:



- ❖ Konkuruje z reakcją  $S_N2$
- ❖ Reakcja ma miejsce, gdy halogenek alkilowy poddany jest działaniu silnej zasady (jon hydroksylowy  $OH^-$ , alkoksylowy  $RO^-$ , amidkowy  $NH_2^-$ , acetylenkowy  $RC\equiv C^-$ , itp.)
- ✓ Reaktywność halogenków alkilowych:  
 $3^0 > 2^0 > 1^0$
- ❖ Reaktywność odzwierciedla stabilność alkenów powstających w reakcji eliminacji E2. Eliminacja z  $3^0$  halogenków alkilowych prowadzi do powstania najbardziej podstawionych (najtrwalszych) alkenów.
- ✓ Orientacja reakcji:
- ❖ Determinowana budową substratu. Jeśli jednak możliwe jest powstanie izomerycznych alkenów, orientacja reakcji eliminacji zgodna jest z **regułą Zajcewa**, tzn. w przewadze powstaje alken o wiązaniu nienasyconym bardziej podstawionym grupami alkilowymi.

## WYJATEK:

### Reakcja eliminacji Hofmanna dla czwartorzędowych soli amoniowych



W reakcji powstają alkeny mniej podstawione - inaczej niż w klasycznej reakcji E2. Związane jest to z istnieniem zawady sterycznej. Ze względu na duży rozmiar trialkiloaminowej grupy opuszczającej, zasada odrywa wodór od strony najlepiej dostępnej, tzn. z położenia najmniej zastłoniętego.

#### ✓ Charakter grupy odchodzącej X:

- ❖ Dobre grupy odchodzące ułatwiają przebieg reakcji E2, podobnie jak w przypadku pozostałych reakcji eliminacji i substytucji.

### Reakcje S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E1 i E2 - podsumowanie

- Rzędowość reakcji w największym stopniu zależy od mocy zasady lub nukleofila.** Mocna zasada lub nukleofil wymusza kinetykę drugiego rzędu: S<sub>N</sub>2 lub E2. Mocny nukleofil / zasada atakuje elektrofilowy atom węgla lub atom wodoru zanim nastąpi jonizacja cząsteczki prowadząca do karbokationu. W przypadku braku mocnych nukleofili lub zasad można oczekiwać reakcji zgodnej z kinetyką I-rzędu (S<sub>N</sub>1 lub E1). Należy jednak brać pod uwagę rzędowość substratu: halogenki 1° z reguły nie reagują według kinetyki pierwszego rzędu ALE!!! dodatek soli srebra (AgNO<sub>3</sub>) nawet w przypadku halogenków 1° wymusza kinetykę I-rzędu.
- Halogenki pierwszorzędowe** zwykle ulegają reakcji S<sub>N</sub>2. Reakcje eliminacji (mechanizm E2) zachodzą tylko z bardzo mocnymi i sterycznie rozbudowanymi zasadami (jak *tert*-butanolan potasu). Gdy wymuszona zostaje jonizacja takich substratów (dodatek soli srebra) należy oczekiwać produktów powstających w wyniku przegrupowań karbokationów 1° do trwalszych o wyższej rzędowości. Przegrupowane karbokationy mogą ulegać następnie reakcji S<sub>N</sub>1 lub E1.
- Drugorzędowe halogenki alkilowe** w obecności mocnych i/lub sterycznie rozbudowanych zasad reagują wg mechanizmu S<sub>N</sub>2 lub E2. W obecności słabych zasad i w rozpuszczalnikach jonizujących możliwe są reakcje S<sub>N</sub>1 lub E1.
- Trzeciorzędowe halogenki alkilowe** w obecności mocnych zasad zwykle ulegają reakcji E2, a w obecności słabych zasad dają mieszaninę produktów reakcji S<sub>N</sub>1 i E1
- Wysoka temperatura faworyzuje reakcje eliminacji.** Usunięcie dwóch atomów z cząsteczki zwykle prowadzi do wzrostu entropii (korzystne!). Podwyższenie temperatury dodatkowo podwyższa czynnik (-TΔS) w równaniu na energię swobodną Gibbsa: ΔG<sup>0</sup>=ΔH<sup>0</sup> -TΔS<sup>0</sup>). W warunkach, w których możliwa jest zarówno reakcja substytucji, jak i eliminacji, wzrost temperatury powoduje zwykle wzrost produktu eliminacji w stosunku do produktu substytucji.
- Duże, rozbudowane steryczne zasady** np. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>-</sup> faworyzują reakcje eliminacji.