

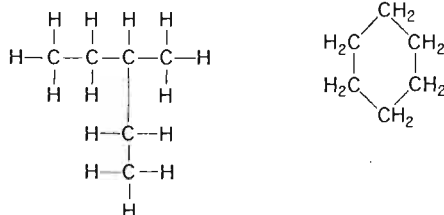
ZŁOŻONE ZWIĄZKI ZE SZKIELETEM WĘGLOWYM

A. Wykład

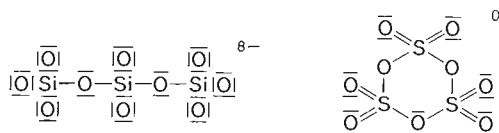
6.1. Drobiny łańcuchowe i pierścieniowe

Drobiny proste stanowią podstawowe elementy budowy układów bardziej złożonych. Jak to przedstawiono uprzednio, mogą one stanowić bezpośrednie elementy budowy układów makroskopowych, takich jak siarczany sodowy, gazowy dwutlenek węgla itp., mogą też tworzyć *drobiny złożone*. Wyróżnimy tu następujące typy tego rodzaju układów:

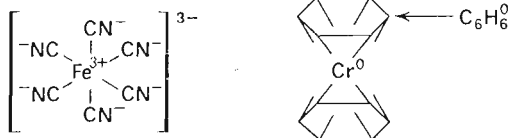
— *złożone drobiny o szkieletach homordzeniowych*, których klasycznym przykładem są węglowodory i ich pochodne, zarówno o szkieletach łańcuchowych jak i pierścieniowych:



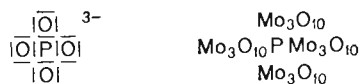
— *złożone drobiny o szkieletach heterordzeniowych*, omówione w poprzednich paragrafach. Do najlepiej poznanych należą łańcuchowe i pierścieniowe drobiny tlenowe pierwiastków elektroujemnych:



— *drobiny kompleksowe*, w których proste lub złożone drobiny wielordzeniowe otaczają centrum kompleksu, będące na ogół jednordzeniową drobiną pierwiastka przejściowego:



— *heteropolikwasy*, w których w miejsce prostych podstawników koordynacyjnych w otoczeniu centrum koordynacji pojawiają się wielordzeniowe drobiny — aniony połączeń tlenowych pierwiastków przejściowych:



Poszczególne klasy połączeń złożonych zostały pokrótce przedstawione zarówno w pierwszym tomie niniejszego podręcznika, jak i podczas omawiania prostych związków pierwiastków głównych i przejściowych.

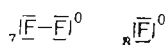
Wielka różnorodność drobin o szkieletach homordzeniowych i ich znaczenie wymagają jednak bardziej szczegółowej dyskusji, która zostanie podjęta w tym rozdziale.

Zdolność pierwiastków do tworzenia złożonych struktur homordzeniowych zależy od wielu czynników, z których na czoło wysuwa się trwałość wiązań kowalencyjnych między poszczególnymi rdzeniami. Szczególną zdolność do tworzenia tego rodzaju drobin mają więc pierwiastki o większej elektroujemności. Drobiny o szkieletach homordzeniowych mają z reguły ujemny bilans ładunku, który zostaje zrównoważony protonami i tylko wtedy są one trwałe. Nie znamy natomiast układów typu soli złożonych z anionów o rozwiniętym szkielecie homordzeniowym oraz prostych kationów. Drugim czynnikiem, wyznaczającym trwałość protonowanych drobin złożonych, jest charakter wiązania utrzymującego wodór w związku. Trwałości sprzyja oczywiście małe spolaryzowanie wiązania wodór–rdzeń pierwiastka szkieletu drobin złożonych i to nie tylko dlatego, że wiązanie takie jest silniejsze, ale również dlatego, że silniejsza polaryzacja powodowana obecnością wodoru staje się przyczyną polaryzowania się wiązań homordzeniowego szkieletu, co obniża jego trwałość. Zasadnicze znaczenie, obok wymienionych czynników warunkujących trwałość drobin, ma stosunek liczby elektronów w drobinnie do liczby wolnych orbitali atomowych, których pełne obsadzenie jest podstawowym warunkiem symetrii otoczenia dodatnio naładowanych rdzeni elektronami. Rozpatrzmy to na przykładzie pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego, które ze względu na swą znaczną elektroujemność są bardziej predestynowane od innych pierwiastków do tworzenia łańcuchowych i pierścieniowych połączeń złożonych.

Neon, ze względu na swą bardzo dużą elektroujemność, może tworzyć jedynie drobiny jednordzeniowe:

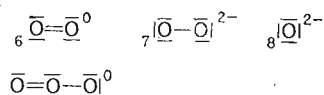


Następujący po nim pierwiastek *fluor*, również silnie elektroujemny, obok drobin jednordzeniowych może tworzyć przy niewielkim deficycie elektronów drobiny o dwurdzeniowym łańcuchu:

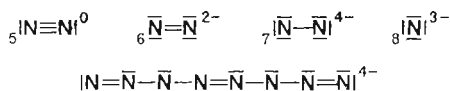


Nie poznano dotychczas drobin fluorowych o większym deficycie elektronów. Pojawiają się one dopiero w następnym pierwiastku, *tlenie*, który oprócz dwurdzeniowych dro-

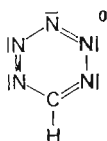
bin łańcuchowych tworzy przy $e_w = 6$ drobinę trójrdeniową — *ozon*:



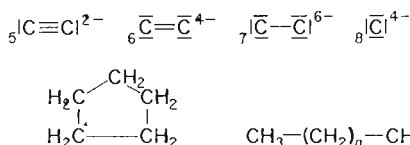
Dalsze zwiększanie deficytu elektronów jest możliwe dopiero w *azocie*. Obok jedno- i dwurdeniowych drobin pojawiają się tu już łańcuchowe drobiny zawierające do ośmiu rdzeni azotu:



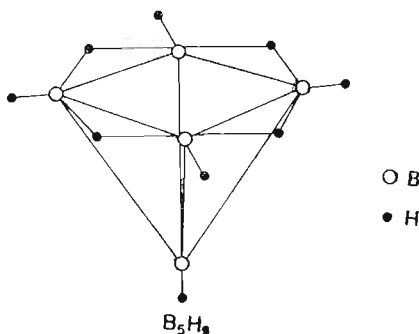
Wydaje się również możliwą synteza pierścieni azotowych. Dotychczas udało się otrzymać analog pierścienia benzenowego zawierający pięć rdzeni azotu:



W miarę zwiększania się możliwości uzyskania połączeń o coraz większym deficycie elektronów oraz w miarę zmniejszania się różnicy elektroujemności wodoru i pierwiastka tworzącego szkielet drobiny złożonej zwiększają się szanse tworzenia coraz bardziej złożonych drobin łańcuchowych i pierścieniowych. Nic dziwnego zatem, że już *węgiel* ma nieograniczoną właściwie zdolność do tworzenia najróżnorodniejszych łańcuchów i pierścieni:



Następnym po węglu pierwiastkiem, o dość silnie jeszcze zaznaczonej elektroujemności, jest *bor*. Nie tworzy on już połączeń tak trwałych, ale ze względu na możliwość uzyskania jeszcze większych deficytów elektronów, złożone połączenia boru o homordzeniowych szkieletach wydają się mieć jeszcze bardziej skomplikowane struktury, zwane koszyczkowymi:

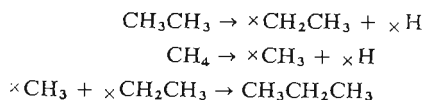


Pierwiastki drugiego okresu rdzeniowego tworzą również połączenia o szkieletach homordzeniowych. Przykładem może tu być *siarka*, która ma mniejszą elektroujemność niż tlen i ulega polimeryzacji, ponieważ łatwiej uruchamia elektrony wiązania podwójnego drobin S_2 . Zmniejszanie się elektroujemności w miarę przesuwania się w kierunku krzemu powoduje, iż *fosfor* ma jeszcze zdolność do tworzenia bardziej złożonych fosforowodorów, czemu sprzyja zbliżona do węgla elektroujemność (mała polaryzacja wiązania fosfor-wodór). Struktury te są mało poznane. Niewątpliwie fosfor ma większą zdolność tworzenia łańcuchów niż azot, ale bez porównania mniejszą niż węgiel. Mała stosunkowo elektroujemność *krzemu* powoduje, że wykazuje on znacznie mniejszą tendencję niż węgiel do tworzenia złożonych związków homordzeniowych.

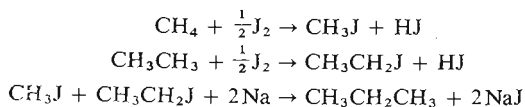
Spśród wymienionych połączeń największe znaczenie mają łańcuchowe i pierścieniowe związki węgla, które będą głównym przedmiotem naszych rozważań w tym rozdziale.

6.2. Podstawy klasyfikacji węglowodorów

Stworzenie mocnego układu klasyfikacyjnego węglowodorów jest — jak się wydaje — niemożliwe, gdyż nie określono jednostkowych procesów łączących klasyfikowane struktury. Zmiana długości łańcucha węglowodorowego nie odbywa się bowiem w drodze prostej przemiany polegającej na dołączeniu lub odłączeniu łatwego do zdefiniowania elementu strukturalnego. Wydłużenie łańcucha o 1 rdzeń węgla, przy przejściu np. od etanu CH_3CH_3 do propanu $CH_3CH_2CH_3$, zarówno formalnie jak i praktycznie składa się z kilku procesów. Traktując rzecz formalnie, można by w takiej przemianie wyróżnić kilka etapów elementarnych. Wychodząc z etanu CH_3CH_3 i metanu CH_4 należy najpierw odłączyć po jednym rdzeniu wodoru od metanu i od etanu, a następnie dopiero połączyć dwa rodniki węglowodorowe poprzez niesparowane elektrony:

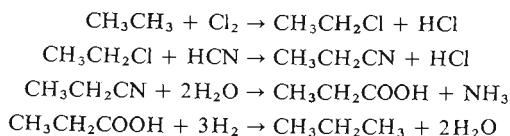


Procesem rzeczywistym, w którym realizuje się taką przemianę, jest synteza węglowodorów prowadzona metodą Wurtza. Polega ona na następującym cyklu reakcji:

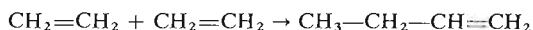


W ten sposób można łączyć z sobą różne węglowodory i dochodzić do bardziej złożonych związków.

Inną metodą, która pozwala na przedłużanie łańcucha węglowodorowego, jest przejście przez nitryl (np. CH_3CH_2CN). W złożonym cyklu reakcji dochodzi się w rezultacie do węglowodoru zawierającego o jeden rdzeń węgla więcej niż węglowódor wyjściowy:



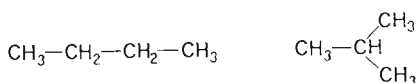
Wreszcie trzecią ważną metodą otrzymywania węglowodorów jest ich synteza oparta na reaktywności wiązań wielokrotnych, np. podwójnego wiązania w etylenie:



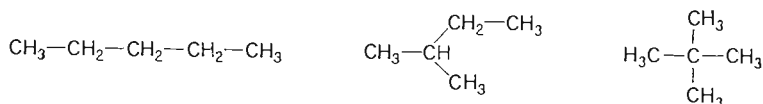
Jak widać, żaden ze znanych procesów rozbudowy łańcucha węglowodorowego nie jest procesem prostym. W tej sytuacji, nie udało się dotychczas stworzyć mocnego układu klasyfikacyjnego dla węglowodorów, w którym punkt klasyfikacyjny określałby strukturę, a przejście od punktu do punktu stanowiłoby jednostkową reakcję chemiczną.

Liczne usiłowania wielu badaczy stworzenia przydatnych systemów klasyfikacji węglowodorów, choćby tylko w układzie osi klasyfikacyjnie słabych, związanych jedynie ze strukturą klasyfikowanych połączeń, nie doprowadziły do stworzenia systemów klasyfikacyjnych, których rozdzielczość można by uznać za wystarczającą.

Przeszkodą w klasyfikowaniu węglowodorów, a zwłaszcza węglowodorów łańcuchowych, jest szybko wzrastająca wraz z liczbą rdzeni węgla w łańcuchu liczba odmian strukturalnych. Węglowódor nasycony o czterech rdzeniach węgla w łańcuchu tworzy dwie odmiany strukturalne, *n-butan* i *izobutan*:



Pentan, węglowódor nasycony o pięciu rdzeniach węgla, tworzy trzy odmiany strukturalne, *n-pentan*, *izopentan* i *neopentan*:



Węglowódor o dziesięciu rdzeniach węgla ma siedemdziesiąt pięć odmian izomerycznych, a w węglowodorze nasyconym (łańcuchowym) o dwudziestu rdzeniach węgla liczba odmian izomerycznych wynosi 366 319. Obliczono, że węglowódor o trzydziestu rdzeniach węgla może mieć teoretycznie ponad cztery miliardy odmian izomerycznych.

Tradycyjnie nadrzędne znaczenie przypisuje się wzorowi sumarycznemu węglowodoru, a różnie zbudowane związki o tym samym wzorze sumarycznym uważa się za odmiany izomeryczne, mniej jak gdyby różniące się od siebie, gdyż przy identycznym składzie różnią się one „jedynie” budową. Tymczasem łatwo wykazać, że bardzo często odmiany izomeryczne tego samego związku różnią się już właściwościami fizycznymi znacznie bardziej niż dwa różne węglowodory o analogicznej budowie. Rozpatrzmy to na przykładzie temperatur wrzenia i topnienia (w °C) trzech odmian izomerycznych pentanu oraz *n*-heksanu:

<i>n</i> -pentan	izopentan	neopentan	<i>n</i> -heksan
$t_w = 36,2$	$t_w = 28$	$t_w = 9,5$	$t_w = 69$
$t_t = -131,5$	$t_t = -159$	$t_t = -20$	$t_t = -94,3$

Jak widać, właściwości fizyczne *n*-pentanu i *n*-heksanu są bardziej zbliżone niż *n*-pentanu i neopentanu.

Pełna klasyfikacja węglowodorów w zakresie tylko łańcuchowych węglowodorów nasyconych wymagałaby stworzenia takiej przestrzeni klasyfikacyjnej, w której liczba komórek

w miarę oddalania się od początku układu, w którym umieścilibyśmy metan CH_4 , wra-
stałaby tak szybko, jak liczba izomerów.

Niewątpliwy postęp w tej trudnej i ważnej dziedzinie stanowią prace Jana Jurkiewicza,
które doprowadziły do stworzenia użytecznego *systemu klasyfikacyjnego węglowodorów*.
Mimo braku możliwości rozróżniania odmian izomerycznych i braku powiązań przemia-
nami chemicznymi poszczególnych punktów klasyfikacji, reprezentujących węglowodory,
system utworzony przez Jurkiewicza stanowi w tej chwili jedyną właściwie metodę klasy-
fikowania tej ogromnej i tak różnorodnej grupy związków chemicznych.

Wnikliwa obserwacja struktur węglowodorów doprowadziła Jurkiewicza do wniosku,
że przyczyną komplikacji ich budowy, przy przejściu od węglowodorów łańcuchowych
nasyconych do nienasyconych, a dalej do pierścieniowych nasyconych i aromatycznych,
jest deficyt protonów w stosunku do liczby rdzeni węgla w drobinie związku chemicznego.

Biorąc za podstawę najprostszy węglowódor — metan, w którym stosunek liczby rdzeni
wodoru do liczby rdzeni węgla w drobinie osiąga graniczną najwyższą wartość, proponuje
Jurkiewicz przedstawienie wzorów węglowodorów w taki sposób, aby obok stosunków
ilościowych ujmowały one również deficyt protonów w stosunku do metanu. Wychodząc
z ogólnego wzoru węglowodorów C_nH_m , ustala Jurkiewicz liczbę rdzeni wodoru na wartości
4 (takiej jak w metanie) i wyraża wzajemny stosunek rdzeni jednym wskaźnikiem liczbo-
wym N . Dochodzi się w ten sposób do następującego wzoru węglowodorów:



Wskaźnik N ujmuje w pewnym sensie „odległość” węglowodoru od struktury metanu
i może być obliczony z sumarycznego wzoru konwencjonalnego: C_nH_m . Jeżeli dany węgl-
owódor można opisać wzorem konwencjonalnym i wzorem Jurkiewicza, to musi być speł-
niona zależność:

$$\frac{n}{m} = \frac{N}{4}$$

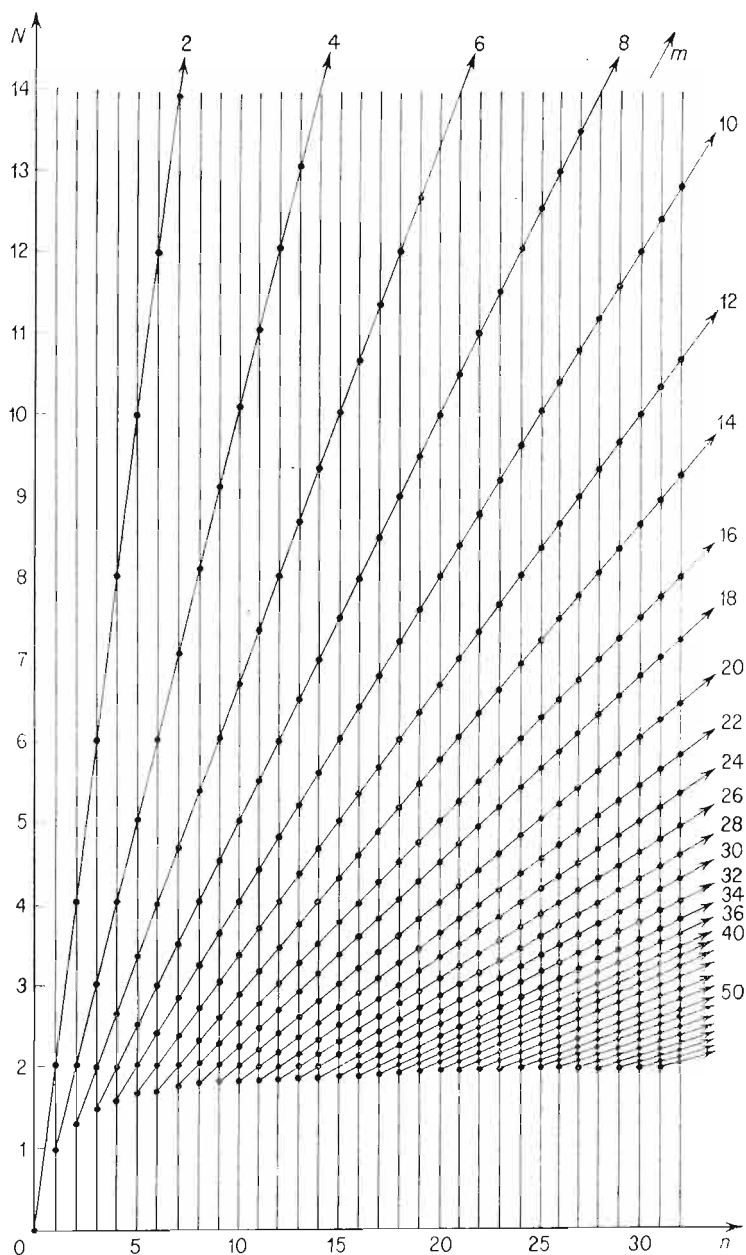
i stąd wskaźnik N można określić jako:

$$N = \frac{4n}{m}$$

Niezwykle istotną jest możliwość obliczania wskaźnika Jurkiewicza N bezpośrednio
z wyników analizy elementarnej. Jeżeli g_C jest zawartością węgla w węglowodorze w pro-
centach wagowych, a g_H zawartością wodoru w procentach wagowych, to wówczas:

$$N = \frac{4n}{m} = \frac{\frac{4}{12} g_C}{g_H} = \frac{g_C}{3g_H}$$

Klasyfikacja Jurkiewicza jest rozwinięciem klasyfikacji szeregów homologicznych, opar-
tej na liczbie rdzeni węgla wchodzących w skład węglowodoru, polegającym na wprowadze-
niu do opisu cyfrowego wartości *wskaźnika Jurkiewicza* N . System klasyfikacyjny można
więc przedstawić w przestrzeni dwuwymiarowej w układzie dwóch osi. Na osi poziomej
odkładane są wartości liczby rdzeni węgla n , a na osi pionowej wartości wskaźnika Jur-
kiewicza N . Z klasyfikacyjnego punktu widzenia obydwie osie mają charakter dyskretny,



Rys. 6.1. Siatka klasyfikacyjna Jurkiewicza

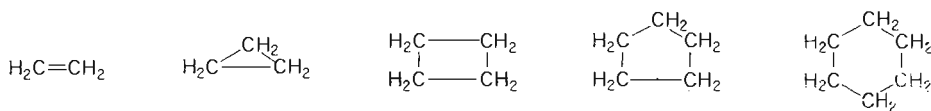
niektóre tylko ich punkty zostały wykorzystane do opisu związków chemicznych. Oś pozioma jest osią stałoodcinkową z wyróżnionymi punktami odpowiadającymi liczbom całkowitym. Rozmieszczenie punktów na osi pionowej jest natomiast bardziej złożone.

Najprostszym sposobem wykreślenia punktów, odpowiadających węglowodorom, jest poprowadzenie prostych $n = \text{const}$ (prostopadłych do osi n) oraz prostych $m = \text{const}$ (stałej liczby protonów w węglowodorze) (rys. 6.1). Na przecięciach prostych $n = \text{const}$

i $m = \text{const}$ znajdują się poszczególne węglowodory C_nH_m . Po wykreśleniu prostych $n = \text{const}$ należy wykreślić proste $m = \text{const}$ dla kolejnych całkowitych i parzystych wartości m (liczba rdzeni wodoru w węglowodorach jest bowiem z reguły parzysta). Korzysta się tu z równania $N = 4n/m$, w którym wartość $4/m$ stanowi współczynnik kierunkowy, według którego prowadzi się proste stałej wartości liczby rdzeni wodoru w węglowodorach.

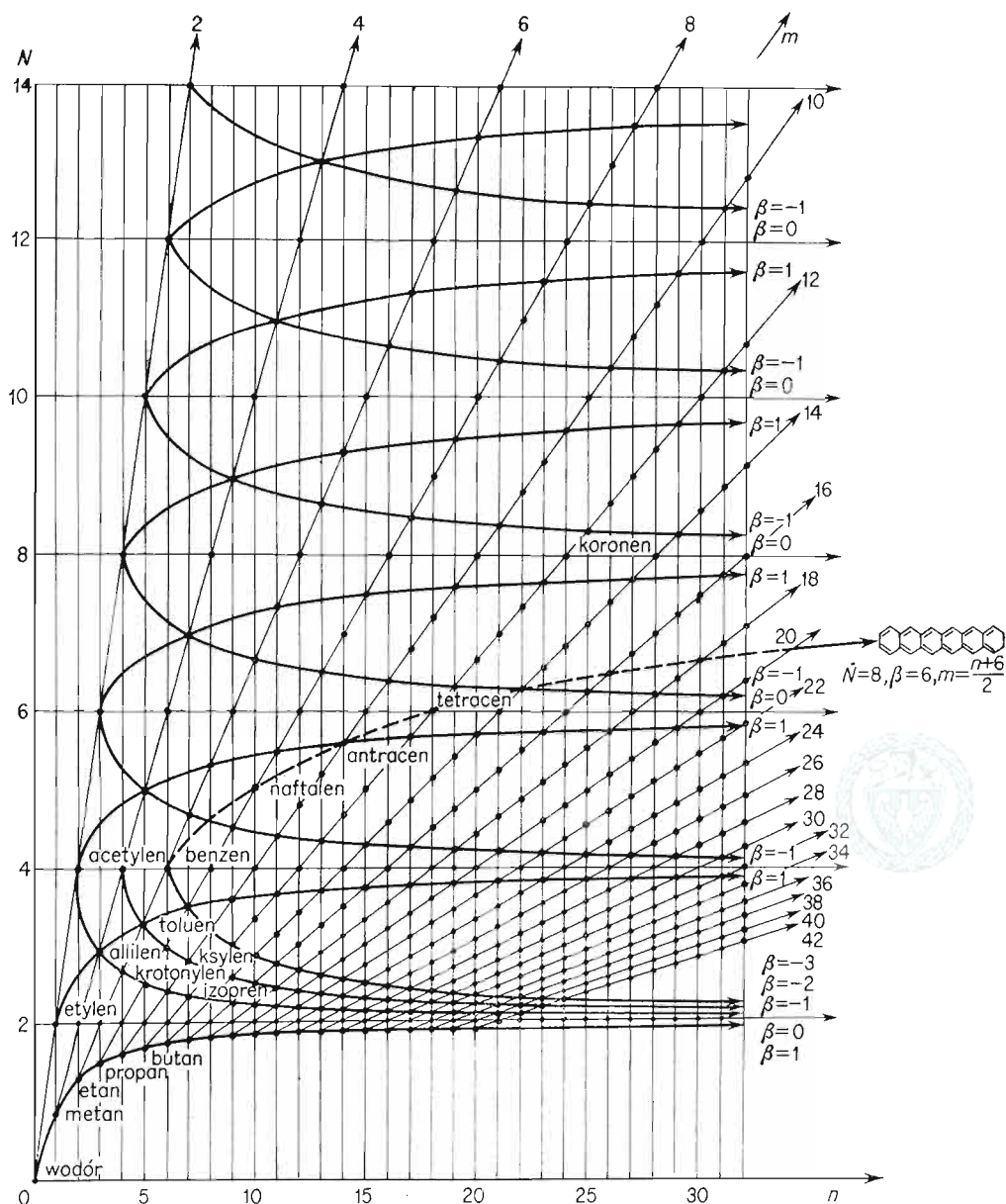
W tego rodzaju układzie klasyfikacyjnym wyróżnione punktami pozycje klasyfikacyjne odpowiadają węglowodom o różnych wzorach sumarycznych C_nH_m . Wszystkie zatem izomery danego węglowodoru są przypisane jednemu punktowi zgodnie z wartością liczby rdzeni węgla i liczby rdzeni wodoru w drobinie. Mimo tego niewątpliwego ograniczenia, system Jurkiewicza pozwala — jak wynika z dalszych rozważań — na przeprowadzenie klasyfikacji węglowodorów w dość szerokim zakresie i umożliwia pełniejsze wnioskowanie niż jakikolwiek inny znany system klasyfikacji tych połączeń. Należy tu jednak podkreślić, że system zbudowany jest na dwóch osiach klasyfikacyjnie słabych i może być stosowany jedynie w zakresie porządkowania i przewidywania właściwości fizycznych, nie umożliwia natomiast przewidywania metod syntezy połączeń.

Bardziej szczegółowe rozpatrzenie siatki klasyfikacyjnej Jurkiewicza (rys. 6.2) pozwala na stwierdzenie istnienia szeregu prawidłowości. Cały układ klasyfikacyjny można podzielić na obszary oddzielone od siebie prostymi równoległymi do osi n , wyznaczonymi przez położenie węglowodorów, w których stosunek liczby rdzeni węgla do liczby rdzeni wodoru nie zależy od liczby rdzeni węgla w łańcuchu. Pierwszą taką prostą jest prosta $N = 2$. Jest ona wyznaczona przez położenie takich węglowodorów, w których na każdy rdzeń węgla w drobinie przypadają 2 rdzenie wodoru. Są to węglowodory nienasycone szeregu etylenu: CH_2CH_2 , CH_2CHCH_3 , $CH_2CHCH_2CH_3$, $CH_2CHCH_2CH_2CH_3$ itd. W węglowodorach tych przypadają 2 protony na każdy rdzeń węgla. Taka sama liczba protonów na jeden rdzeń węgla przypada również w nasyconych węglowodorach pierścieniowych:



Każda taka prosta równoległa do osi n jest nazywana *prostą macierzystą*, a charakteryzujący ją wskaźnik N — *wskaźnikiem macierzystym*, oznaczanym przez \dot{N} . Oczywiście ogólny wzór węglowodorów leżących na prostej $\dot{N} = 2$ można ująć jako $(CH_2)_n$, a leżących np. na prostej $\dot{N} = 4$ jako $(CH)_n$. Proste macierzyste mają szczególne znaczenie w przedstawionym systemie klasyfikacyjnym przede wszystkim dlatego, że dzielą cały obszar klasyfikacyjny na części, w których występują określone typy związków chemicznych. W obszarze leżącym poniżej prostej macierzystej $\dot{N} = 2$ znajdują się jedynie nasycone węglowodory łańcuchowe. W obszarze między prostymi $\dot{N} = 2$ i $\dot{N} = 4$ znajdują się węglowodory nienasycone oraz jedno- lub wielopierścieniowe węglowodory nasycone. W obszarze zawartym między $\dot{N} = 4$ a $\dot{N} = 6$ pojawiają się węglowodory pierścieniowe aromatyczne typu naftalenu. W obszarze między $\dot{N} = 6$ a $\dot{N} = 8$ znajdują się węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe o budowie wstęgowej. I wreszcie — przy wartościach \dot{N} większych niż 8 — pojawiają się węglowodory aromatyczne o budowie plastrowej.

Widać więc, że w miarę wzrostu wartości wskaźnika Jurkiewicza N komplikują się struktury węglowodorów. Począwszy od nasyconych węglowodorów łańcuchowych prze-



Rys. 6.2. Klasy związków w siatce klasyfikacyjnej Jurkiewicza

chodzi się do węglowodorów nienasyconych i pierścieniowych nasyconych, a następnie do coraz bardziej złożonych węglowodorów aromatycznych. Warto zwrócić uwagę, że poszczególne punkty klasyfikacji w zakresie niskich wartości N odpowiadają wielu strukturom — najróżnorodniejszym izomerom. Liczba izomerów połączeń łańcuchowych, zwłaszcza nasyconych, o wyższych wartościach n jest ogromna. W miarę jednak przechodzenia do pierścieniowych związków nasyconych, a później aromatycznych, zmniejsza się liczba odmian izomerycznych. Dzięki temu siatka klasyfikacyjna Jurkiewicza, w zakresie

wyższych wartości N , pozwala w wystarczającym stopniu rozróżniać istniejące odmiany strukturalne.

Ogromne znaczenie ma stwierdzenie faktu, wynikającego z rys. 6.2, że proste macierzyste są osiami zbieżności krzywych wyznaczonych przez położenie węglowodorów należących do szeregu homologicznego określonego typu. Jeżeli będziemy traktować każdy szereg homologiczny jako wywodzący się z węglowodoru wyjściowego $R-R'$ oraz tzw. *różnicy homologicznej* D , to ogólny wzór węglowodorów należących do danego szeregu można ująć jako $R(D)_zR'$ (dla węglowodoru wyjściowego $z = 0$). Należy podkreślić, że grupami R i R' mogą być nie tylko grupy węglowodorowe, ale również rdzenie wodoru (zwyczajowo tylko jeden z nich).

Na podstawie ogólnego wzoru węglowodorów danego szeregu łatwo można stwierdzić, że gdy z dąży do nieskończoności, wówczas skład węglowodoru zbliża się do składu różnicy homologicznej D , gdy natomiast z dąży do zera, wówczas skład zbliża się coraz bardziej do składu węglowodoru wyjściowego. Szereg będzie zatem położony między dwiema wartościami granicznymi wskaźnika N , z których jedna jest wartością N węglowodoru wyjściowego, a druga wartością N różnicy homologicznej D . Wartość wskaźnika Jurkiewicza dla różnicy homologicznej N_D jest więc równa odpowiedniemu wskaźnikowi macierzystemu \dot{N} . Gdy zatem z dąży do nieskończoności, wówczas N dąży do \dot{N} . Rozpatrzmy to na przykładzie węglowodorów nasyconych, przyjmując umownie za węglowódor wyjściowy metan CH_4 i przedstawiając ogólnie wzór szeregu homologicznego jako $CH_3(CH_2)_zH$. Gdy $z = 0$, wartość N odpowiada metanowi $N = 1$, gdy z dąży do nieskończoności, N dąży do wartości $N_D = 4n_D/m_D = 4/2 = 2$. Położenia kolejnych węglowodorów tego szeregu wyznaczają zatem krzywą zbliżającą się asymptotycznie do prostej macierzystej $\dot{N} = 2$, stanowiącej górną granicę szeregu.

Rozpatrzmy inny przykład szeregu o takiej samej różnicy homologicznej $D = CH_2$, ale o innym węglowodorze wyjściowym, np. benzenie C_6H_6 . Wówczas $R = C_6H_5$, $R' = H$, a ogólny wzór szeregu przyjmie postać $C_6H_5(CH_2)_zH$. Szereg zatem rozciąga się od wartości $N = 4$ dla benzenu (gdy $z = 0$) do $N_D = \dot{N} = 4n_D/m_D = 2$. Poszczególne człony tego szeregu leżą na krzywej rozpoczynającej się od benzenu i zbliżającej się asymptotycznie do prostej macierzystej $\dot{N} = 2$, która stanowi w tym przypadku dolną granicę szeregu (rys. 6.2).

Obydwa przedstawione tu dla przykładu szeregi węglowodorów leżą w klasyfikacji na krzywych stycznych do tej samej prostej macierzystej $\dot{N} = 2$. Różnice między szeregami homologicznymi stycznymi do tej samej prostej macierzystej wywodzą się więc jedynie z różnic wartości wskaźników Jurkiewicza dla węglowodorów wyjściowych. W zasadzie każdy dowolny węglowódor może być obrany za węglowódor wyjściowy szeregu homologicznego stycznego do określonej prostej macierzystej, tj. rozbudowywanego za pomocą tej samej różnicy homologicznej D . Liczba szeregów homologicznych stycznych do określonej prostej macierzystej jest więc nieograniczona. Wszystkie szeregi styczne do danej prostej macierzystej uważamy za należące do jednej rodziny szeregów homologicznych o wspólnej różnicy homologicznej D .

W ramach danej rodziny szeregów homologicznych są porządkowane przez przypisanie im wartości liczbowej β , ujmującej kolejność położenia poszczególnych szeregów względem prostej macierzystej. Okazuje się przy tym celowe przypisanie szeregom homologicznym leżącym na prostej macierzystej wartości $\beta = 0$, szeregom, dla których prosta macierzysta

jest ograniczeniem górnym, kolejnych wzrastających dodatnich wartości β (1, 2, 3, ...), natomiast szeregom, dla których prosta macierzysta jest ograniczeniem dolnym, kolejnych malejących ujemnych wartości β (-1, -2, -3, ...) (rys. 6.2).

Można wykazać, że dla szeregów, dla których \dot{N} macierzyste jest liczbą parzystą, wskaźnik β jest związany ze składem węglowodoru wyjściowego następującą zależnością:

$$\beta = \frac{N_D m_w}{4} - n_w$$

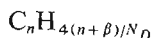
gdzie: n_w i m_w — odpowiednio liczba rdzeni węgla i liczba rdzeni wodoru w węglowodorze wyjściowym, a N_D — wartość wskaźnika Jurkiewicza różnicy homologicznej. Za węglowódor wyjściowy można uznać dowolny węglowódor, a więc i dowolny węglowódor określonego szeregu, co pozwala na bardziej ogólne ujęcie zależności wskaźnika β :

$$\beta = \frac{N_D m}{4} - n$$

gdzie: n i m są odpowiednio liczbami rdzeni węgla i rdzeni wodoru dowolnego węglowodoru w szeregu. Po przekształceniu tej zależności można otrzymać wartość m :

$$m = \frac{4(n + \beta)}{N_D}$$

Takie wyrażenie liczby rdzeni wodoru pozwala na sformułowanie ogólnego wzoru węglowodoru, uwzględniającego przynależność do szeregów homologicznych określonych wartościami N_D i β :

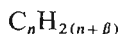


Wzór ten jest słuszny oczywiście tylko dla parzystych wartości N_D . Należy wspomnieć, że wartości n podlegają pewnym ograniczeniom we wszystkich tych przypadkach, w których różnica homologiczna D lub węglowódor wyjściowy zawierają więcej niż jeden rdzeń węgla. Wtedy n może przybierać jedynie wartości wynikające z wzoru:

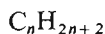
$$n = n_w + z n_D$$

gdzie: n_w — liczba rdzeni węgla w węglowodorze wyjściowym, n_D — liczba rdzeni węgla w różnicy homologicznej D , a z — liczba porządkowa węglowodoru w szeregu.

Z ogólnego wzoru węglowodorów przechodzi się do wzoru konkretnego szeregu homologicznego przez ustalenie wartości N_D , co prowadzi do ogólnego wzoru rodziny szeregów, z którego następnie przez określenie wartości wskaźnika β dochodzi się do wzoru określonego szeregu. Ustalając np. wartość $N_D = 2$, ogranicza się wzór ogólny do rodziny szeregów homologicznych o różnicy homologicznej $D = CH_2$:



Podstawiając następnie wartość $\beta = 1$, dochodzi się do szeregu homologicznego rozpoczynającego się od metanu CH_4 o wzorze ogólnym:



Dla szeregu o parzystych wartościach N_D można wyprowadzić wzór na wskaźnik N węglowodorów w zależności od N_D , n i β . Ma on postać:

$$N = \frac{N_D n}{n + \beta}$$

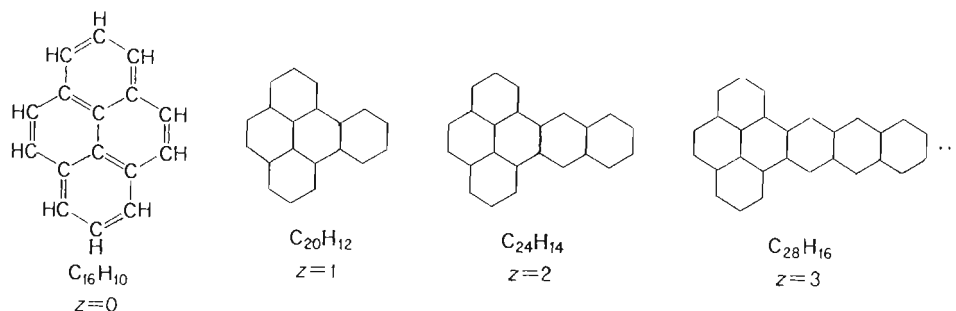
W ogólnym przypadku szeregu należącego do rodziny o dowolnej wartości N_D , niekoniecznie parzystej, zależność między liczbą rdzeni węgla n a liczbą rdzeni wodoru m jest nieco bardziej złożona:

$$m = \frac{4(n + 2\beta/m_D)}{N_D}$$

gdzie: m_D jest liczbą rdzeni wodoru różnicy homologicznej, a n może przyjmować tylko takie wartości, które wynikają z liczby rdzeni węgla w węglowodorze wyjściowym i różnicy homologicznej.

Omówione podstawy systemu klasyfikacyjnego Jurkiewicza wskazują na jego użyteczność do systematyzowania i definiowania szeregów homologicznych węglowodorów na podstawie wartości wskaźników N_D i β . Jeszcze raz należy jednak podkreślić, że poszczególne punkty siatki klasyfikacyjnej Jurkiewicza odzwierciedlają określone składy stechiometryczne drobin (punkty klasyfikacyjne są przecięciem prostych $n = \text{const}$ i $m = \text{const}$) i w takim sensie są związane z ich strukturą. Między punktami jednak — wobec tego, że obie osie są klasyfikacyjnie słabe — nie występują relacje typowe dla mocnych układów klasyfikacyjnych, takich jak np. klasyfikacja morfologiczna drobin prostych.

Zaklasyfikowanie węglowodorów do odpowiedniego szeregu homologicznego polega na określeniu dwóch wielkości, a mianowicie N_D , charakteryzującej skład różnicy homologicznej, oraz liczby β , której wartość zależy od składu węglowodoru wyjściowego. Rozpatrzmy to zagadnienie na przykładzie szeregu węglowodorów aromatycznych pochodnych pirenu:



gdzie z oznacza numer kolejny węglowodoru w szeregu, poczynając od węglowodoru wyjściowego, dla którego $z = 0$. Łatwo wyznaczyć różnicę homologiczną D tego szeregu:

$$C_{28}H_{16} - C_{24}H_{14} = C_{24}H_{14} - C_{20}H_{12} = C_{20}H_{12} - C_{16}H_{10} = C_4H_2$$

Wartość N_D oblicza się z wzoru:

$$N_D = \frac{4n_D}{m_D} = \frac{4 \cdot 4}{2} = 8$$

Wskaźnik β , wobec parzystości N_D , oblicza się z wzoru:

$$\beta = \frac{N_D}{4} m_w - n_w$$

Wstawiając odpowiednie wartości $n_w = 16$ i $m_w = 10$, na podstawie wzoru węglowodoru wyjściowego — pirenu — otrzymuje się:

$$\beta = \frac{8}{4} \cdot 10 - 16 = 4$$

Liczbę rdzeni wodoru w poszczególnych węglowodorach tego szeregu można obliczyć, znając liczby rdzeni węgla, z następującego wzoru:

$$m = \frac{4(n + \beta)}{N_D} = \frac{n + 4}{2}$$

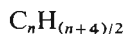
Nie każda wartość n jest tu jednak możliwa. Zgodnie z naszymi uprzednimi rozważaniami, n może jedynie przyjmować wartości wynikające z wzoru:

$$n = n_w + zN_D$$

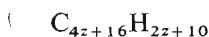
W naszym więc przypadku:

$$n = 16 + 4z$$

Wzór ogólny węglowodorów tego szeregu:

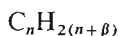


po uwzględnieniu ograniczenia na wartość n przyjmuje postać:



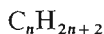
6.3. Węglowodory łańcuchowe

Najważniejszą rodziną węglowodorów łańcuchowych jest rodzina szeregów homologicznych zbieżnych do prostej macierzystej $\bar{N} = 2$. Są to szeregi wywodzące się z różnych węglowodorów wyjściowych, o różnicy homologicznej CH_2 i ogólnym wzorze strukturalnym $R(CH_2)_n R'$. Ogólny wzór tych węglowodorów wynika z podanej w p. 6.2 zależności $C_n H_{4(n+\beta)/N_D}$. Wstawiając na N_D wartość 2, dochodzi się do ogólnego wzoru węglowodorów tego szeregu:

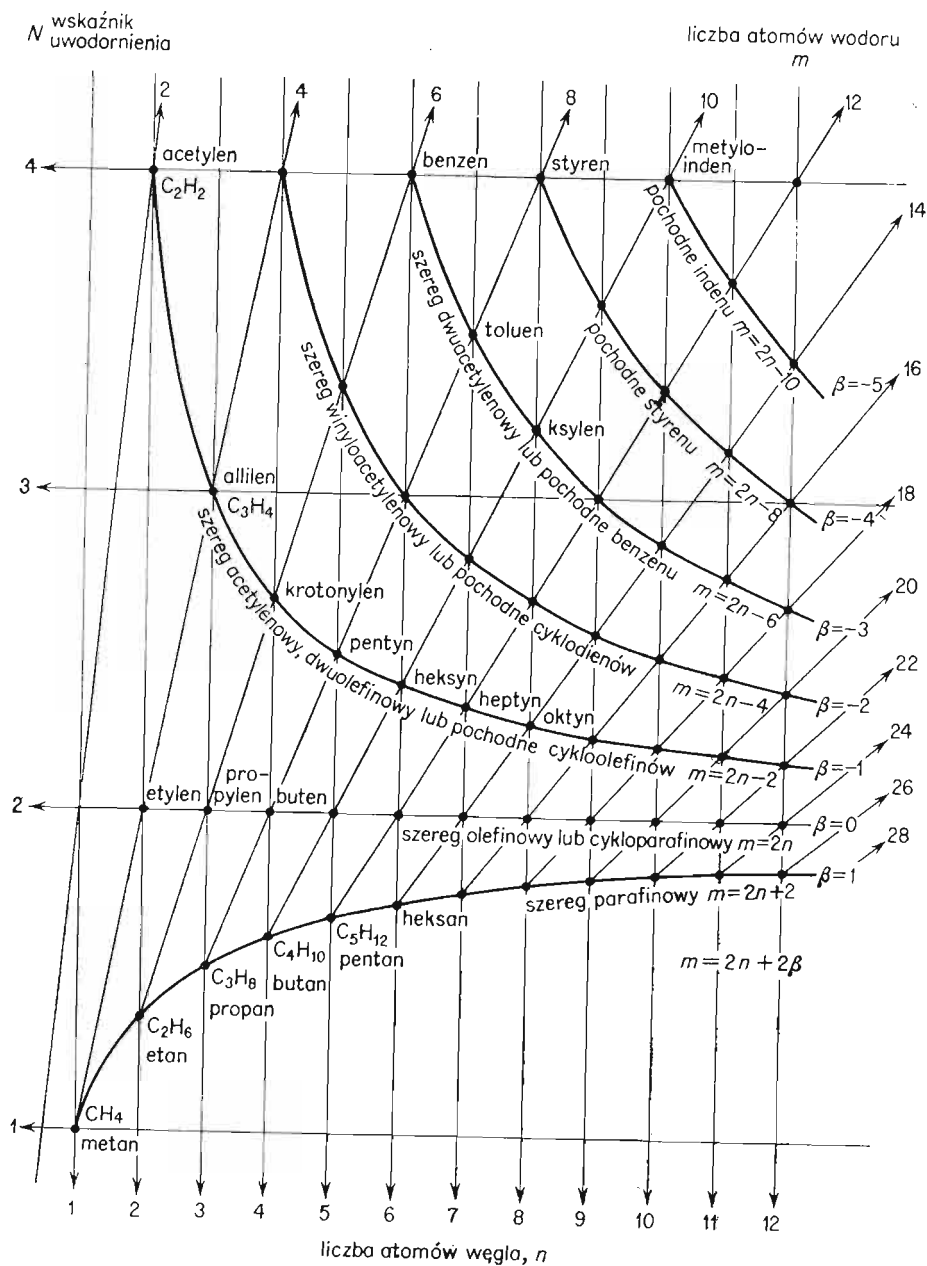


Wartości n są ograniczone jedynie liczbą rdzeni węgla węglowodoru wyjściowego i począwszy od tej wartości mogą przyjmować wartości kolejnych liczb całkowitych. Na rysunku 6.3 przedstawiono kilka kolejnych szeregów homologicznych węglowodorów należących do tej rodziny.

Rozpocznijmy nasz przegląd od szeregu homologicznego o $\beta = 1$ i wzorze ogólnym:

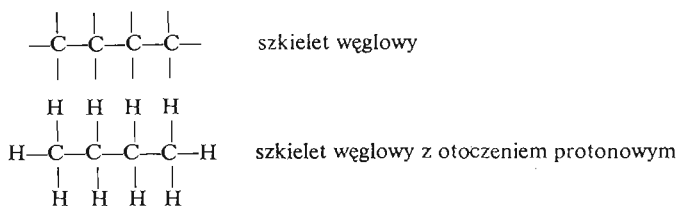


Poszczególne człony tego szeregu należą do klasy *alkanów*, tj. węglowodorów nasyconych, nie zawierających wiązań wielokrotnych. Połączenia te wywodzą się z metanu i etanu jako elementów podstawowych ujętych w klasyfikacji morfologicznej prostych drobin węgla.

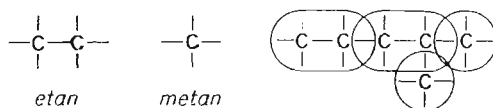


Rys. 6.3. Węglowodory łańcuchowe rodziny $N_D = 2$

Fragment tej klasyfikacji przedstawiono na rys. 6.4. Wyróżniając w węglowodorze szkielet węglowy i otoczenie protonowe:



można wykazać, iż szkielet węglowy nasyconych węglowodorów łańcuchowych składa się z elementów strukturalnych wywodzących się z rzutu bezprotonowego etanu oraz z elementów strukturalnych wywodzących się z rzutu bezprotonowego metanu:

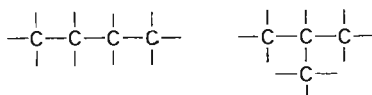


Podstawową cechą strukturalną tych węglowodorów jest ich zdolność do tworzenia odmian o identycznym wzorze stechiometrycznym, zwanych *izomerami*. Liczba tych izo-

	4	5	6	7	8 e_w
0	C_n^0	$-C \equiv C-^2$	$-C = C-^4$	$-C - C-^6$	$-C-^4$
-1		$H-C \equiv C-H^0$	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C = C- \\ \\ H \end{array}^2$	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C - C- \\ \\ H \end{array}^4$	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C- \\ \end{array}^3$
-2			$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C = C-H \\ \\ H \end{array}^0$	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ -C & -C- \\ & \\ H & H \end{array}^2$	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C-H \\ \end{array}^2$
-3				$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array}^0$	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C-H \\ \\ H \end{array}^1$
-4					$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}^0$
e_z					

Rys. 6.4. Klasyfikacja morfologiczna węglowodorów

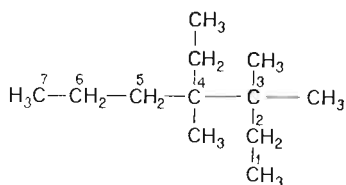
merów, jak wspomniano w poprzednim punkcie, wzrasta wraz z liczbą rdzeni węgla w łańcuchu i została — na podstawie rozumowania kombinatorycznego — dokładnie obliczona. Pierwszym węglowodorem tworzącym izomery jest *butan* C_4H_{10} , zawierający cztery rdzenie węgla w szkielecie; ma on dwie odmiany strukturalne:



Węglowodór o pięciu rdzeniach węgla — *pentan* C_5H_{12} — występuje już w postaci trzech izomerów. Obliczono i stwierdzono doświadczalnie, że liczba izomerów *dekanu* $C_{10}H_{22}$ wynosi 75. Liczba odmian izomerycznych dalszych węglowodorów wzrasta niezwykle szybko wraz ze wzrostem liczby rdzeni węgla. Obliczono, że *eikozan* $C_{20}H_{42}$ ma 366 319, a *triakontan* $C_{30}H_{62}$ ma 4 111 846 763 odmian izomerycznych. Oczywiście nikt nie wyodrębnił praktycznie wszystkich odmian i można wątpić, czy wszystkie one realnie istnieją, niewątpliwie bowiem w zależności od liczby rozgałęzień w szkielecie trwałość jego może być różna, a stąd jedne odmiany izomeryczne mogą częściej występować w mieszaninach węglowodorów, inne rzadziej, a jeszcze inne mogą nie występować wcale. Niestety, stosunkowo niewiele wiemy na temat doświadczalnego ograniczenia liczby izomerów wynikających z formalnych obliczeń. Należy podkreślić, że izomery węglowodorów nasyconych są różniącymi się związkami chemicznymi. Różnice strukturalne są tu bardzo duże, a właściwości różnych węglowodorów są często bardziej zbliżone do siebie niż właściwości odmian izomerycznych tego samego węglowodoru.

Istnienie tak ogromnej liczby odmian strukturalnych stwarza pewne trudności nomenklaturowe. Nie wystarcza bowiem w takim przypadku nazewnictwo formułowane tylko w zależności od liczby rdzeni węgla w węglowodorze nasyconym. W tej nomenklaturze nie uwzględniającej izomerii kilka pierwszych węglowodorów ma nazwy niesystematyczne: CH_4 — *metan*, C_2H_6 — *etan*, C_3H_8 — *propan*, C_4H_{10} — *butan*. Począwszy dopiero od piątego węglowodoru szeregu homologicznego nazewnictwo staje się systematyczne, oparte na kolejnych liczebnikach greckich. Nazwy dalszych węglowodorów są zgodnie z tym następujące: *pentan*, *heksan*, *heptan*, *oktan* itd. Końcówka -an wskazuje, iż węglowodór jest węglowodorem nasyconym, należącym do grupy alkanów.

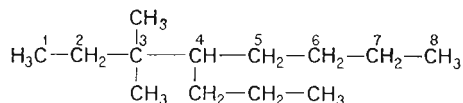
Struktura odmian izomerycznych może być ujęta dopiero przy zastosowaniu dużo bardziej złożonej nomenklatury, której ogólne zasady zostaną przedstawione na przykładzie jednej z izomerycznych odmian *dodekanu* $C_{12}H_{26}$:



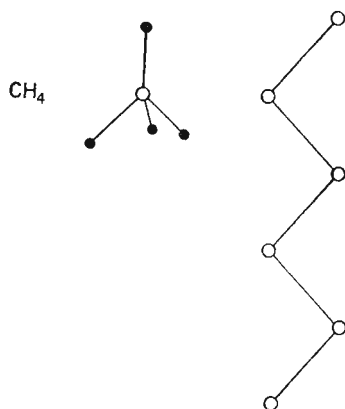
W węglowodorze obiera się najpierw najdłuższy łańcuch węglowy, w którym numeruje się poszczególne rdzenie węgla tak, by odgałęzienie boczne znajdowało się przy węglu o najniższym wskaźniku cyfrowym. Nazwę węglowodoru formułuje się według liczby rdzeni węgla najdłuższego łańcucha. W rozpatrywanym przykładzie będzie ona wywodziła się od heptanu. Słowo heptan będzie kończyło nazwę węglowodoru, natomiast w pierwszej części nazwy zostaną wymienione odgałęzienia — liczba tworzących je rdzeni węgla i numer rdzenia węgla łańcucha głównego, z którym jest związane odgałęzienie. Zgodnie z tymi zasadami rozpatrywany węglowodór nasycony zostanie nazwany 3,3,4-trójmetylo-4-etyloheptanem.

Na podstawie nazwy systematycznej można z reguły łatwo odtworzyć budowę węglowodoru. Rozpatrzmy to na przykładzie 3,3-dwumetylo-4-propylooktanu. Końcówka -an oznacza, iż węglowodór jest nasycony. Należy najpierw napisać podstawowy węglowodór, którym jest oktan, ponumerować kolejne rdzenie węgla, a następnie przy rdzeniach wska-

zanych w nazwie dołączyć odpowiednie rodniki węglowodorowe:



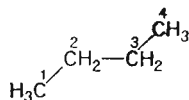
Struktury przestrzenne tych związków wywodzą się z podstawowego czworościanu, który przedstawia sobą metan CH_4 . Wskutek hybrydyzacji czterech orbitali walencyjnych centralnego rdzenia węgla sp^3 , protony lokuja się wewnątrz poszczególnych orbitali zorientowanych od centralnego rdzenia węgla do naroży czworościanu. Kąty wodór–węgiel–wodór w węglowodorach nasyconych są zawsze bliskie $109^\circ 27'$. Warunek kątowy jest spełniony również przez kierunki wiązań między rdzeniami węgla, tak że w rezultacie łańcuch węglowy, nawet tzw. prosty (bez rozgałęzień), nie wyznacza położeniami rdzeni węgla



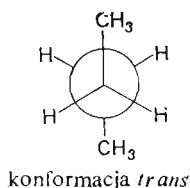
Rys. 6.5. Struktura przestrzenna szkieletu węglowodoru nasyconego

linii prostej, lecz linię łamaną. Strukturę przestrzenną szkieletu węglowodoru nasyconego przedstawiono na rys. 6.5.

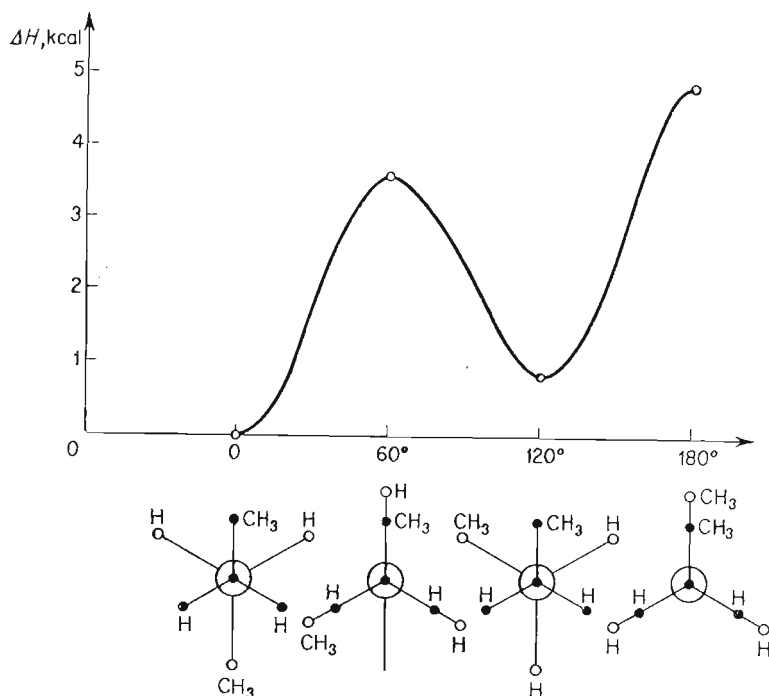
Rdzenie węgla są z sobą powiązane wiązaniami typu σ , które nie ograniczają w zasadzie obrotu poszczególnych elementów struktury, prowadzącego do różnych *konformacji węglowodoru*, tj. rozmaitych, wynikających z obrotu wokół wiązania pojedynczego, usytuowań przestrzennych poszczególnych elementów struktury. Rozpatrzmy to istotne zagadnienie na przykładzie *n*-butanu, biorąc pod uwagę możliwości rotacji wokół pojedynczego wiązania występującego w środku drobin, między drugim a trzecim rdzeniem węgla:



Patrząc na drobinę w kierunku rozpatrywanego wiązania, można ująć otoczenie strukturalne obydwu rdzeni węgla, przedstawiając bliższy rdzeń węgla kółkiem, a dalszy — punktem:



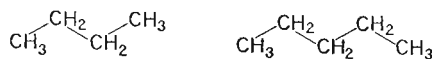
Energetycznie najuboższą odmianą jest odmiana *trans*, w której występują najmniejsze stosunkowo oddziaływania odpychające między rozmieszczonymi względem rozpatrywanych rdzeni protonami i grupami CH_3 . Przyjmując ten stan energetyczny drobinę za zero, można rozpatrywać zmiany stanu energetycznego wraz z postępującą rotacją wokół wiązania między drugim i trzecim rdzeniem węgla. Odpowiedni wykres wraz z konformacjami odpowiadającymi poszczególnym ekstremom krzywej przedstawiono na rys. 6.6.

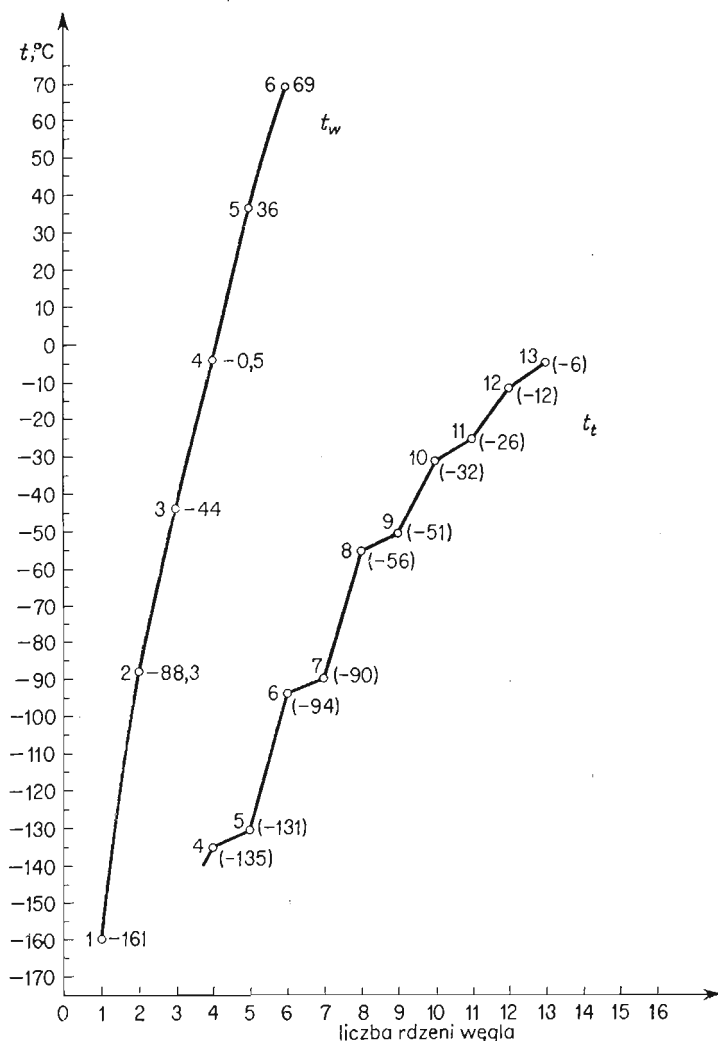


Rys. 6.6. Stany energetyczne konformacji butanu

Jak widać z rysunku, różnice energetyczne między poszczególnymi układami nie przekraczają kilku kcal/mol, a więc są rzędu 0,2 elektronowolta na drobinę, co wskazuje na to, iż obrót jest dość swobodny. Oczywiście najbardziej prawdopodobną konformacją jest konformacja *trans*.

Siły wzajemnego oddziaływania między drobinami węglowodorów nasyconych wzrastają wraz ze wzrostem liczby rdzeni węgla w łańcuchu, co znajduje swój wyraz w odpowiednich zmianach temperatur wrzenia i temperatur topnienia alkanów. Na rysunku 6.7 przedstawiono wykresy temperatur wrzenia i temperatur topnienia węglowodorów nasyconych o łańcuchu prostym, odkładając je na osiach zgodnie z odległościami między węglowodorami, wynikającymi z klasyfikacji Jurkiewicza. Temperatury wrzenia węglowodorów leżą na krzywej monotonicznej, temperatury topnienia natomiast na krzywej łamanej. Okazuje się bowiem, że węglowodory o parzystej liczbie rdzeni węgla w łańcuchu układają się w ciele stałym ściślej niż węglowodory o nieparzystej liczbie rdzeni węgla:





Rys. 6.7. Temperatury wrzenia i topnienia alkanów

Jak widać, w węglowodorach o parzystej liczbie rdzeni węgla krańcowe rdzenie węgla są umieszczone przeciwległe, co powoduje ściślejsze upakowanie i wyższą temperaturę topnienia.

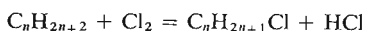
Pod względem chemicznym węglowodory nasycone są stosunkowo bierne i ulegają dopiero działaniu bardzo mocnych utleniaczy; reagują np. z dwuchromianem potasowym lub kwasem azotowym w środowisku stężonego kwasu siarkowego z utworzeniem CO_2 i wody. Podobnie reagują w podwyższonej temperaturze z tlenem powietrza:



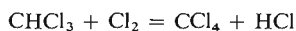
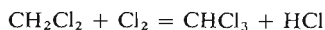
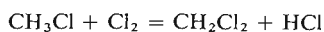
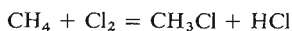
Z dość mocnymi utleniaczami, takimi jak np. chlor, reagują łatwo, jednak nie na tyle energicznie, by przebieg reakcji nie mógł być kontrolowany.

Reakcje węglowodorów z chlorem i innymi fluorowcami należą do niezwykle ważnych procesów, gdyż w ich wyniku dochodzi do wprowadzenia do węglowodoru heteroatomu,

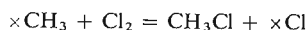
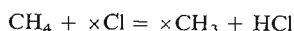
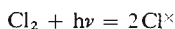
który może być później w różnych reakcjach zamieniany na inne heteroatomy. Najłatwiej jest wprowadzić do węglowodoru chlor w reakcji:



Oczywiście w wyniku chlorowania uzyskuje się z reguły mieszaniny różnie podstawionych węglowodorów. Działając np. chlorem na metan otrzymuje się cztery produkty:

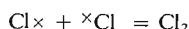


Reakcja ta jest zapoczątkowywana przez naświetlenie promieniowaniem elektromagnetycznym już w zakresie silniejszych energetycznie kwantów promieniowania widzialnego. Zakłada się dla niej mechanizm łańcuchowy:

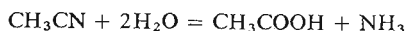
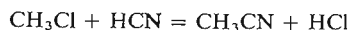
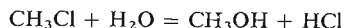


itd.

Łańcuch reakcyjny ulega przerwaniu przy zderzeniu dwóch atomów chloru, dwóch rodników metylowych lub rodnika metylowego z atomem chloru:



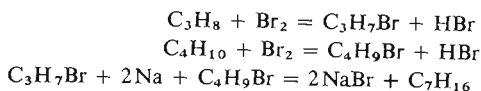
Otrzymana chloropochodna może być przekształcona stosunkowo łatwo w bardziej złożony związek z inną niż chlor grupą funkcyjną, jak np.:



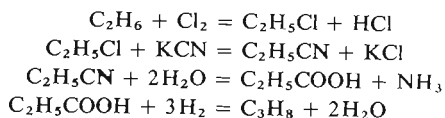
Metody syntezy poszczególnych węglowodorów nie były nigdy przedmiotem żywszych badań przede wszystkim dlatego, że węglowodory występują w przyrodzie w postaci mieszaniny różnych węglowodorów w ropie naftowej, woskach ziemnych i wreszcie w węglu kamiennym. Zagadnienie otrzymywania węglowodorów sprowadza się w praktyce przemysłowej jedynie do przekształcania źródeł naturalnych przez kraking lub uwodornianie. Kraking polega na rozrywaniu łańcuchów węglowodorowych pod wpływem wysokiej temperatury (500–800°C) jak i odpowiednich katalizatorów. Uwodornianie prowadzi z kolei do rozrywania węglowodorów o strukturach plastrowych, występujących w węglu kamiennym, i przekształcaniu ich w węglowodory o mniejszej liczbie rdzeni węgla w szkielecie. W rezultacie takich czy innych działań na naturalne mieszaniny węglowodorów uzyskuje się mieszaniny o innych, bardziej przydatnych składach, z których można wyodrębnić poszczególne związki.

Spośród metod syntezy określonego węglowodoru omówiliśmy w poprzednim punkcie dwie najważniejsze, z których jedna umożliwia połączenie dwóch cząsteczek węglowodorów w cząsteczkę większą, a druga pozwala na rozbudowywanie łańcucha o jeden tylko

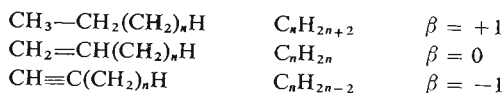
rdzeń węgla. Pierwsza metoda, znana pod nazwą *reakcji Wurtza*, polega np. na przeprowadzeniu następującego cyklu przemian:



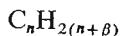
Duże znaczenie ma również i druga metoda polegająca na przejściu przez nityl:



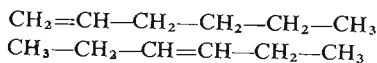
Węglowodorowy łańcuch nasycony rozbudowany poprzez różnicę homologiczną CH_2 może wystąpić w powiązaniu z innymi niż metan czy etan węglowodorami wyjściowymi. Jeżeli węglowodorem wyjściowym jest węglowodór nasycony, to wówczas — jak to miało miejsce w omawianym przez nas przypadku — cały szereg homologiczny składa się z węglowodorów nasyconych. Jak już stwierdzono wcześniej, węglowodorem wyjściowym może być dowolny węglowodór, a więc nie tylko etan C_2H_6 , lecz również etylen C_2H_4 lub też acetylen C_2H_2 . W tych dwóch pozostałych przypadkach w łańcuchu węglowym wystąpi jedno podwójne lub też jedno potrójne wiązanie. Wzory strukturalne związków należących do tak pomyślanych szeregów są następujące:



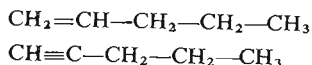
Wzory ogólne szeregów zostały wyprowadzone na podstawie wzoru ogólnego rodziny szeregów o $N_D = 2$:



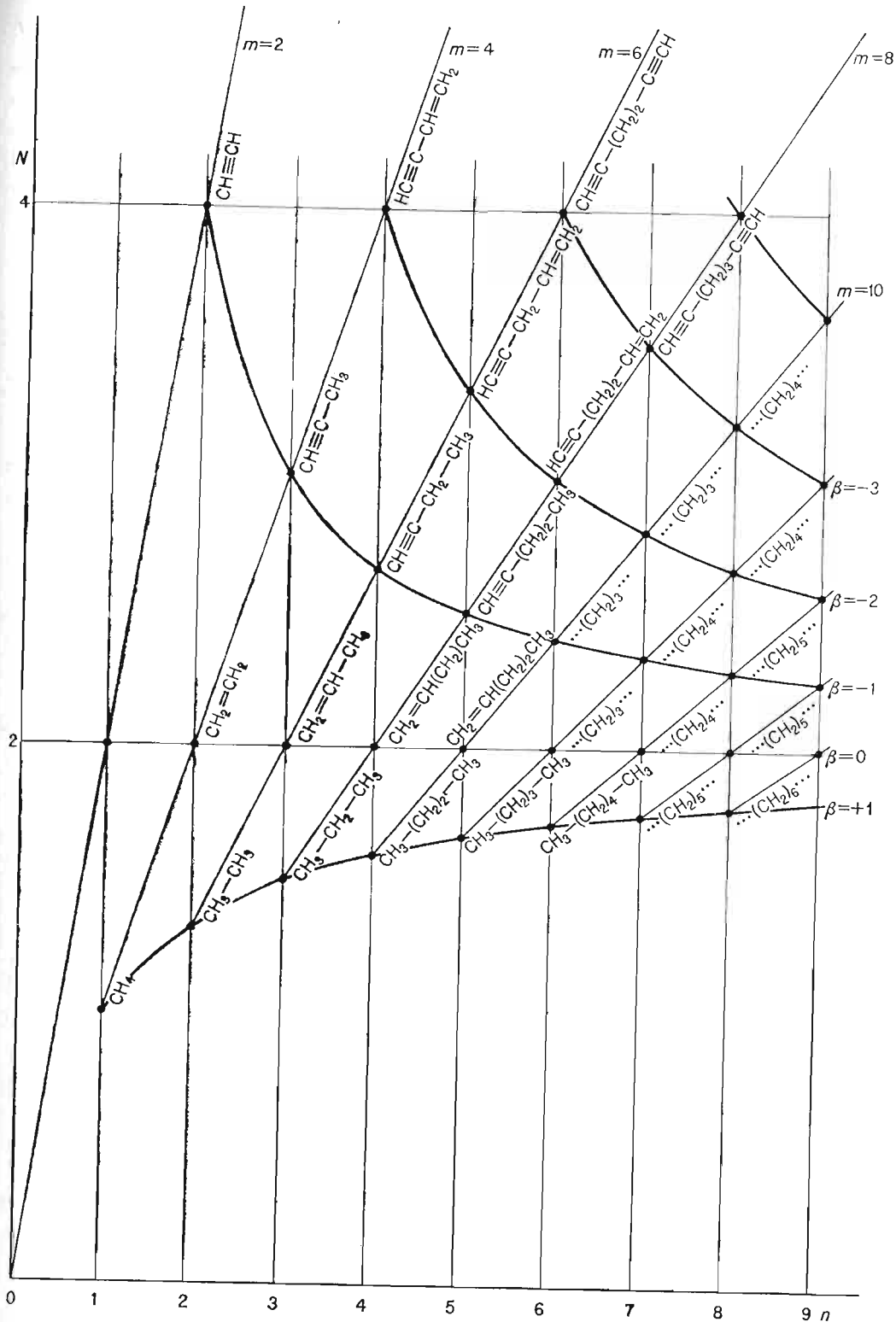
przez wstawienie wartości β obliczonych na podstawie składu węglowodoru wyjściowego. Na rysunku 6.8 przedstawiono węglowodory omawianych szeregów w klasyfikacji Jurkiewicza. Oczywiście w węglodorach takich wiązanie podwójne czy potrójne niekoniecznie musi znajdować się na końcu łańcucha, może również wystąpić w jego środku. Prowadzi to do nowego rodzaju izomerii, polegającej na różnym rozkładzie wiązań przy zachowaniu identycznej struktury samego szkieletu:



W węglodorach tych można wyróżnić, obok elementów strukturalnych metanu CH_4 i etanu C_2H_6 składających się na część nasyconą łańcucha, również elementy strukturalne etylenu C_2H_4 , węglowodoru o wiązaniu podwójnym między rdzeniami węgla, lub acetyleny o wiązaniu potrójnym:

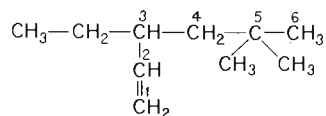


Wprowadzenie nowego elementu strukturalnego do łańcucha w postaci wiązania wielokrotnego znajduje odbicie w terminologii. Węglowodory zawierające wiązania podwójne, w odróżnieniu od nasyconych alkanów, nazywane są *alkenami*, a węglowodory zawierające wiązania potrójne — *alkinami*. Zarówno alkeny jak i alkiny należą do węglowodorów



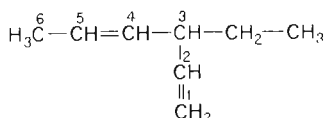
Rys. 6.8. Węglowodory rodziny $N_D = 2$ szeregów $\beta = -3$, $\beta = -2$, $\beta = -1$, $\beta = 0$ i $\beta = +1$ w siatce klasyfikacyjnej Jurkiewicza

nienasyconych. Omówimy tu jedynie prostszy przypadek *nazewnictwa systematycznego węglowodorów nienasyconych* o jednym tylko wiązaniu wielokrotnym. Przy zachowanych ogólnych zasadach nomenklaturowych, przedstawionych podczas omawiania węglowodorów nasyconych, w przypadku węglowodorów nienasyconych dochodzi ograniczenie w zakresie wyboru najdłuższego łańcucha — najdłuższy łańcuch musi zawierać wiązanie wielokrotne:



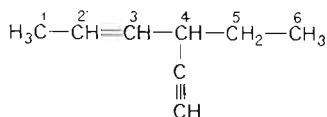
Rdzenie węgla łańcucha uznanego za główny numeruje się w takiej kolejności, aby wiązanie wielokrotne wystąpiło między węglami o możliwie najmniejszych wskaźnikach cyfrowych. Formułując rozgałęzienia łańcucha w sposób identyczny, jak w przypadku węglowodorów nasyconych, obecność wiązania podwójnego wyraża się końcówką -en w nazwie węglowodoru głównego, po której wstawia się wskaźnik cyfrowy określający rdzeń węgla powiązanego z następnym rdzeniem węgla wiązaniem wielokrotnym. Nazwa rozpatrywanego przykładowo węglowodoru będzie następująca: 3-etylo-5,5-dwumetyloheksen-1. Gdyby przy identycznej strukturze między pierwszym a drugim rdzeniem węgla w węglowodorku wystąpiło wiązanie potrójne, wówczas nazwa jego brzmiałaby 3-etylo-5,5-dwumetyloheksyn-1. Końcówkę -yn przypisuje się węglowodorkom zawierającym wiązanie potrójne.

Związki zawierające dwa lub więcej wiązań podwójnych noszą nazwy *alkadienów*, *alkatrienów* itd.; odpowiednie przyrostki oznaczają liczbę wiązań podwójnych. Należy zwrócić uwagę, by jednakowe wiązania wielokrotne znalazły się w łańcuchu głównym. Rozpatrzmy przykład:



Zgodnie z przedstawionymi zasadami węglowódor ten nazwiemy 3-etyloheksadien-1,4.

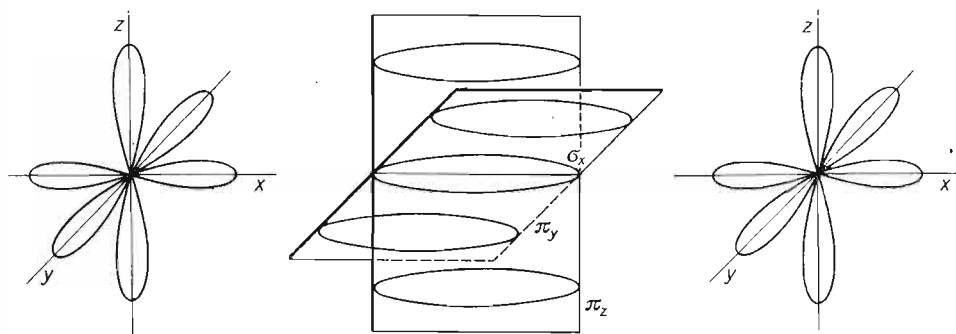
Zagadnienie komplikuje się, gdy w skład węglowodoru wchodzi elementy wiązane zarówno wiązaniem podwójnym jak i potrójnym. Należy wówczas tak obrać łańcuch główny, by zawierał on wiązania wielokrotne jednego typu:



W tym przypadku w łańcuchu głównym ujęto wiązanie podwójne, gdyż wówczas gałąź boczna zawierająca wiązanie potrójne jest prostsza od gałęzi bocznej z wiązaniem podwójnym. Rozpatrywany węglowódor nazywa się więc 4-etynoheksen-2.

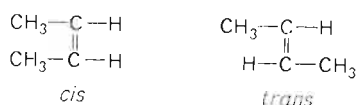
Istnienie wiązania wielokrotnego w łańcuchu zbliża do siebie rdzenie węgla, między którymi występuje większe zagęszczenie elektronów. Odległość między środkami ciężkości rdzeni węgla połączonych wiązaniem pojedynczym w węglowodorku łańcuchowym wynosi

1,54 Å, odległość między rdzeniami węgla związanymi wiązaniem podwójnym wynosi 1,34 Å, a potrójnym — zaledwie 1,20 Å. Podobnie i energia wiązania wzrasta wraz ze wzrostem jego krotności. Dla wiązania pojedynczego C—C wynosi ona 3,6 eV, dla wiązania podwójnego C=C 6,3 eV, a dla potrójnego C≡C 8,6 eV na jedno wiązanie. Zauważmy, że energia wiązania podwójnego nie jest dwukrotnie większa od pojedynczego, tak samo energia wiązania potrójnego nie jest trzykrotnie większa od energii wiązania pojedynczego. Wiąże się to z faktem, iż pierwszym wiązaniem w węglowodorze łańcuchowym jest zawsze wiązanie typu σ . Wiązanie podwójne składa się z pary elektronów σ i pary elektronów π , wiązanie potrójne natomiast z pary elektronów σ i dwóch par elektronów π , których rozmieszczenie względem rdzeni węgla przedstawiono na rys. 6.9.



Rys. 6.9. Rozmieszczenie elektronów σ i π w wiązaniu potrójnym

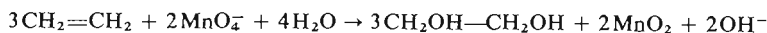
Jedną z najważniejszych odmienności strukturalnych, które pojawiają się w wyniku wprowadzenia wiązania wielokrotnego do węglowodoru, jest zahamowanie rotacji wokół tego wiązania, tak swobodnej przy wiązaniu pojedynczym. Fakt ten prowadzi do pojawienia się izomerii geometrycznej, wynikającej jak gdyby ze stabilizacji dwóch odmian konformacyjnych: odmiany *cis* i *trans*. Rozpatrzmy ten rodzaj izomerii na przykładzie butenu-2:



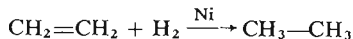
Izomery *cis* i *trans* różnią się od siebie przede wszystkim tymi parametrami, które wynikają z symetrii struktury, a więc momentem dipolowym i temperaturami topnienia i wrzenia. Podczas gdy różnice temperatur topnienia izomerów *cis* i *trans* mogą być stosunkowo znaczne, jak np. w przypadku *cis*-butenu-2 o temperaturze topnienia $-139,3^\circ\text{C}$ i *trans*-butenu-2 o temperaturze topnienia $-105,8^\circ\text{C}$, to różnice temperatur wrzenia są znacznie mniejsze — rzędu 1°C . Przyczyną dużych różnic temperatur topnienia są różnice gęstości upakowania drobin w fazie stałej. Podobnie jak węglowodory parzyste, odmiany *trans* są upakowane ściślej i stąd ich temperatury topnienia są wyższe wskutek większych sił wzajemnego oddziaływania.

Węglowodory zawierające wiązania wielokrotne między rdzeniami węgla są chemicznie bez porównania znacznie bardziej czynne niż węglowodory nasycone, przy czym ich aktywnym fragmentem są właśnie rdzenie węgla powiązane wiązaniem wielokrotnym.

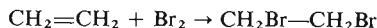
Rdzenie węgla powiązane z sobą wiązaniem wielokrotnym ulegają stosunkowo łatwo utlenieniu już rozcieńczonym roztworem nadmanganianu potasowego, w wyniku czego powstaje *alkohol dwuwodorotlenowy*:



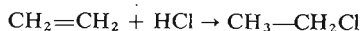
W obecności katalizatorów, takich jak nikiel, węglowodory nienasycone przyłączają wodór, wskutek czego zanika wiązanie podwójne i powstaje węglowódor nasycony:



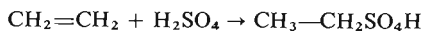
Reakcja węglowodoru o wiązaniu podwójnym z wodorem jest jednym z przykładów reakcji przyłączania do wiązania podwójnego. Łatwiej niż wodór ulegają przyłączeniu chlor lub brom:



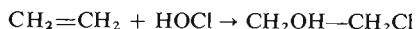
Reakcja przyłączania może mieć również charakter niesymetryczny, jak to ma miejsce np. w przypadku reakcji etyleny z chlorowodorem:



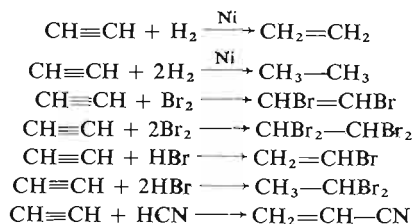
Przyłączeniu mogą ulec również i inne mocne kwasy, jak np. kwas siarkowy:



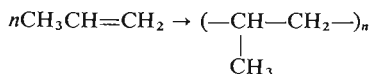
Kwasy słabe natomiast zachowują się często inaczej i ulegają rozszczepieniu z oddzieleniem grupy OH^- , co można wykazać na przykładzie reakcji między kwasem podchlorałym a etylenem:



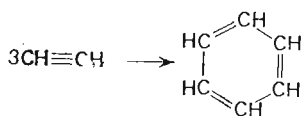
Z podobnymi reakcjami przyłączania mamy do czynienia w węglowodorach z wiązaniem potrójnym, z tym, że proces ten na ogół przebiega dwustopniowo. Najpierw otrzymuje się produkt przyłączenia z wiązaniem podwójnym, który jest w dalszym ciągu reaktywny. Rozpatrzmy przykłady przyłączenia do acetyleny wodoru i bromu jako czynników symetrycznych oraz kwasu bromowodorowego i cyjanowodorowego jako elementów niesymetrycznych:



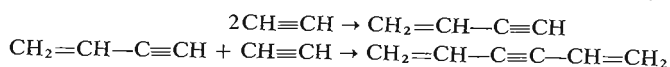
Cechą o dużym znaczeniu są zdolności węglowodorów nienasyconych do *polimeryzacji*, tj. łączenia się drobin mniejszych w większe za pomocą elektronów π wiązań wielokrotnych. Nieobojętnym będzie w tym względzie położenie wiązań wielokrotnych. Łatwiej polimeryzują węglowodory nienasycone, w których wiązania wielokrotne występują na krańcach łańcucha. Etylen nie polimeryzuje jednak łatwo, natomiast już propylen przekształca się w *polipropylen*:



Tylko w wyjątkowych przypadkach w wyniku takiej swobodnej polimeryzacji otrzymuje się drobiny pierścieniowe a nie łańcuchowe. Przykładem może tu być powstawanie benzenu w wyniku polimeryzacji acetylenu, prowadzonej w podwyższonej temperaturze:

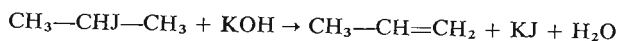


Acetylen może również ulec polimeryzacji liniowej prowadzącej najpierw do *winyloacetylenu*, następnie do *dwuwinyloacetylenu* i wyższych polimerów tego rodzaju:

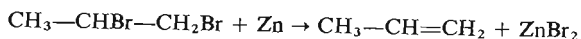


Tworzenie podwójnego czy też potrójnego wiązania, a więc otrzymywanie węglowodórów nienasyconych z węglowodorów nasyconych, polega na reakcjach odwrotnych do omówionych reakcji przyłączania drobin do wiązań podwójnych i potrójnych. Przejście od węglowodoru nasyconego do nienasyconego może być zrealizowane przez jego chlorowanie lub bromowanie, a następnie odłączenie fluorowcowodoru lub fluorowca. W zależności od liczby wprowadzonych do węglowodoru nasyconego podstawników fluorowcowych, w wyniku ich odszczepienia otrzymuje się podwójne lub potrójne wiązanie.

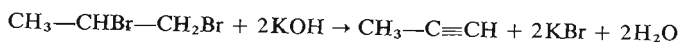
Z jednofluorowcopochodnych można otrzymać związki o wiązaniu podwójnym przez odszczepienie fluorowcowodoru działaniem alkoholowego roztworu mocnej zasady, np. potasowej:



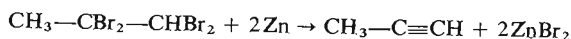
Z dwufluorowcopochodnych, w których rdzenie fluorowca znajdują się przy dwóch sąsiadujących z sobą rdzeniach węgla, można otrzymać węglowódor nienasycony z wiązaniem podwójnym powstającym w wyniku odszczepienia fluorowca metalem, najlepiej cynkiem:



Działając na taką dwufluorowcopochodną czynnikiem odszczepiającym fluorowcowodór, otrzymuje się węglowódor z wiązaniem potrójnym:



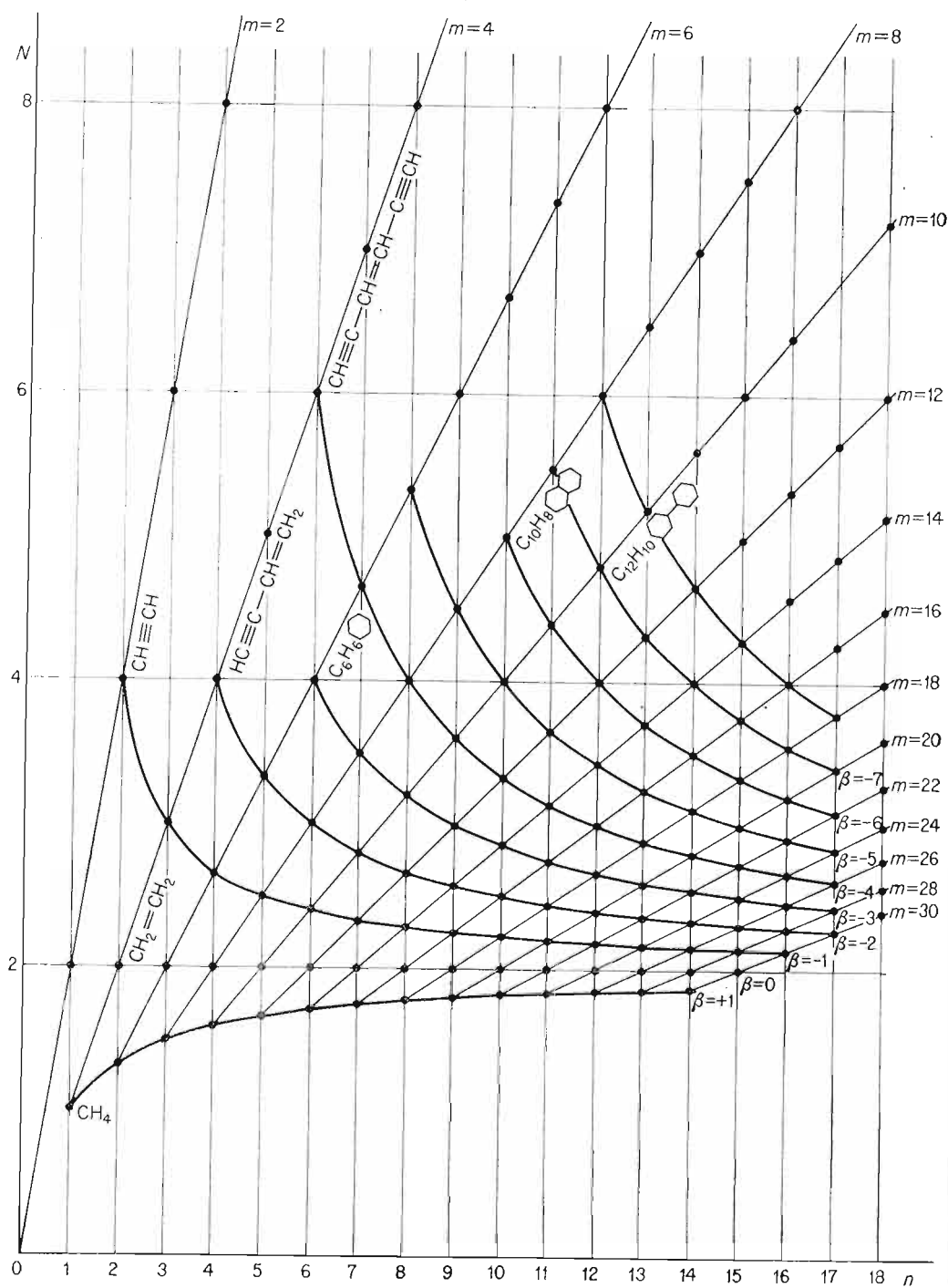
Węglowódor o potrójnym wiązaniu można otrzymać również z czterofluorowcopochodnej przez działanie cynkiem, powodującym odszczepienie fluorowców:



Omówiliśmy dotychczas w zasadzie jedynie klasyfikację i budowę węglowodorów zawierających jedno wiązanie podwójne lub potrójne. Węglowódor nienasycony może oczywiście zawierać więcej wiązań wielokrotnych. Z reguły bardzo małą trwałością odznaczają się węglowodory o wiązaniach skumulowanych, tzn. bezpośrednio po sobie następujących wiązaniach podwójnych lub potrójnych, np. $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. Znacznie większą trwałością odznaczają się węglowodory nienasycone o wiązaniach izolowanych, jak np. pentadien-1,4:



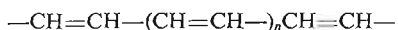
Węglowodory zawierające 2 wiązania podwójne należą do szeregu tej samej rodziny szeregów co węglowodory wywodzące się z etylenu i acetylenu. Łatwo wykazać, że wartość



Rys. 6.10. Węglowodory w szeregach rodziny $N_D = 2$

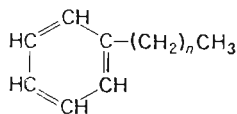
współczynnika β w tym przypadku wynosi -1 , a wzór ogólny szeregu jest identyczny z ogólnym wzorem szeregu acetylenowego: C_nH_{2n-2} . Te same punkty klasyfikacji Jurkiewicza odpowiadają węglowodorom łańcuchowym szeregu acetylenu z wiązaniem potrójnym i węglowodorom łańcuchowym z dwoma wiązaniami podwójnymi. Wskaźnik β dla węglowodorów łańcuchowych z jednym wiązaniem podwójnym i jednym wiązaniem potrójnym wynosi -2 , a wzór ogólny węglowodoru tego szeregu ma postać: C_nH_{2n-4} . Rozpatrzmy jeszcze węglowodory łańcuchowe z dwoma wiązaniami potrójnymi, dla których — jak łatwo obliczyć — wskaźnik β jest równy -3 , a wzór ogólny ma postać C_nH_{2n-6} .

Na rysunku 6.10 zestawiono wzory sumaryczne oraz struktury węglowodorów wyjściowych szeregów węglowodorów łańcuchowych należących do rodziny $N_D = 2$. Rodzina ta nie jest jednak jedyną, do której należą węglowodory łańcuchowe, mimo iż obejmuje je prawie w komplecie. Należałoby tu wskazać na możliwości rozbudowy łańcucha za pomocą innego elementu strukturalnego o wzorze sumarycznym C_2H_2 , prowadzącej do węglowodorów nienasyconych o podwójnych wiązaniach sprzężonych:



Łatwo obliczyć, że prostą macierzystą dla węglowodorów łańcuchowych rozbudowywanych w ten sposób jest prosta $N_D = 4$. I w tym przypadku różne szeregi homologiczne będą wyróżniane wskaźnikiem β , przybierającym wartości wynikające ze składu stechiometrycznego węglowodoru wyjściowego.

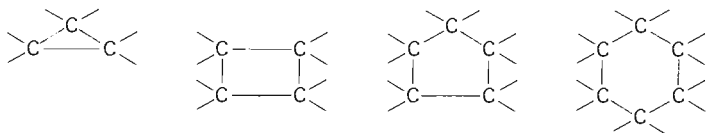
Łańcuch węglowodorowy może być drugim, obok pierścienia, elementem struktury węglowodoru. Do rodziny węglowodorów łańcuchowych $N_D = 2$ lub $N_D = 4$ należą również węglowodory pierścieniowe z łańcuchem bocznym rozbudowywanym przez różnicę homologiczną CH_2 albo też C_2H_2 . Przykładem tego rodzaju szeregu może być szereg wywodzący się z benzenu, rozbudowywany według schematu:

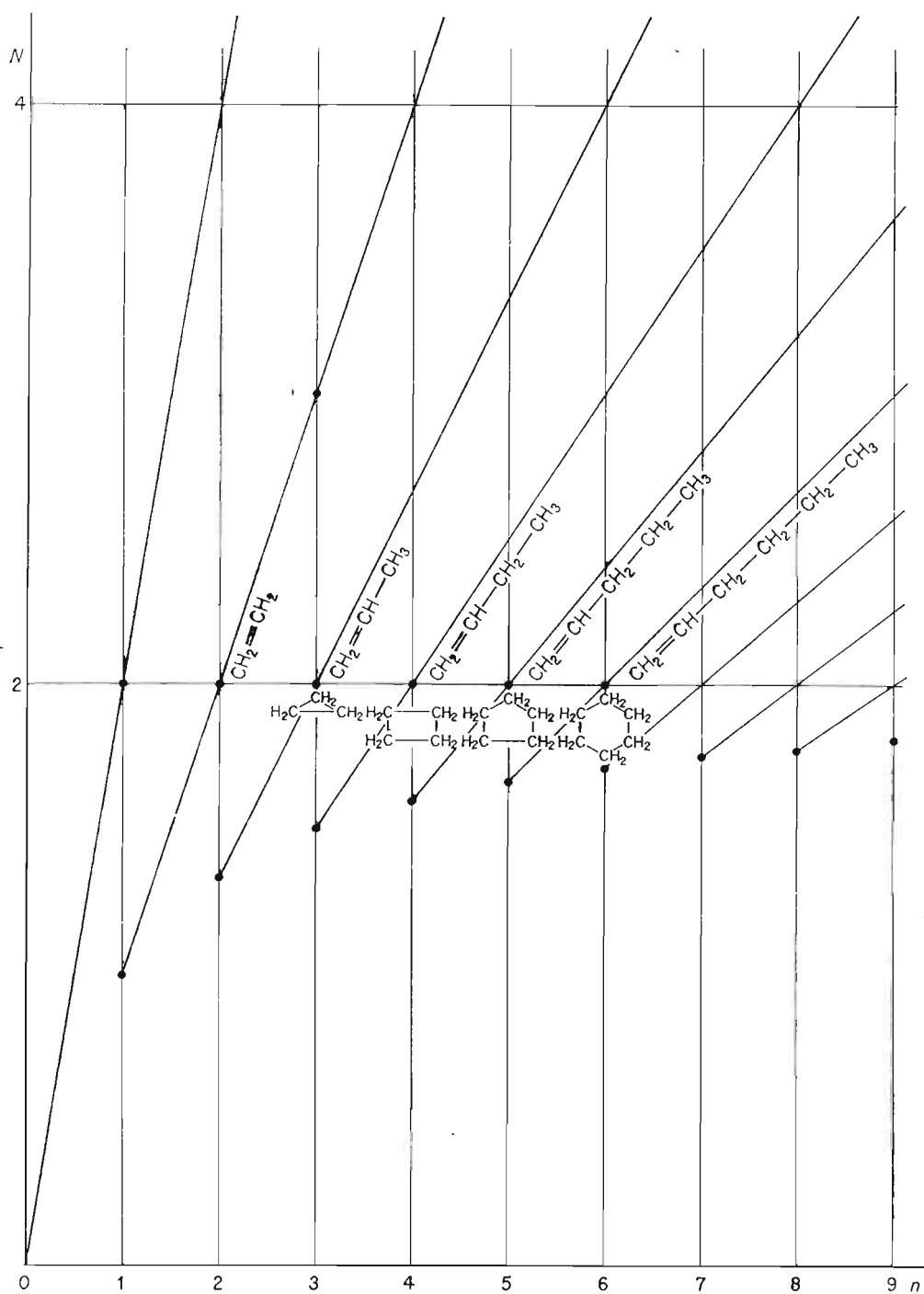


Szereg ten należy do rodziny $N_D = 2$, a jego wskaźnik β jest identyczny ze wskaźnikiem β rozpatrywanego już szeregu łańcuchowego z dwoma wiązaniami potrójnymi i wynosi -3 . Stąd wzór ogólny szeregu można zapisać jako C_nH_{2n-6} .

6.4. Węglowodory pierścieniowe

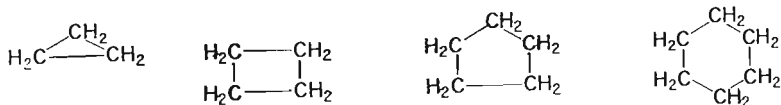
Drugim ważnym typem węglowodorów, obok węglowodorów łańcuchowych, są węglowodory pierścieniowe. W najprostszym przypadku są to nasycone węglowodory pierścieniowe, w których poszczególne rdzenie węgla tworzące pierścień są połączone z sobą wiązaniami pojedynczymi:



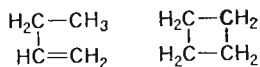


Rys. 6.11. Nasycone węglowodory pierścieniowe w siatce klasyfikacyjnej Jurkiewicza

Jak wynika z bilansu ładunku tego rodzaju szkieletów i ze struktury elektronowej poszczególnych jego elementów, przy każdym rdzeniu węgla znajdują się 2 protony:

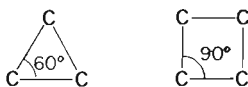


Ze stechiometrycznego punktu widzenia zamknięcie pierścienia jest równoważne istnieniu jednego podwójnego wiązania w węglowodorze łańcuchowym:



w związku z czym sumaryczny wzór nasyconego węglowodoru pierścieniowego jest identyczny z sumarycznym wzorem nienasyconych węglowodorów łańcuchowych — pochodnych etylenu i może być przedstawiony jako C_nH_{2n} . W klasyfikacji Jurkiewicza nasycone węglowodory pierścieniowe są odwzorowane tymi samymi punktami co węglowodory nienasycone z jednym wiązaniem podwójnym (rys. 6.11).

Podobnie jak w nasyconych węglowodorach łańcuchowych, tak i w nasyconych węglowodorach pierścieniowych otoczenie rdzeni węgla przez protony oraz sąsiadujące rdzenie węgla jest tetraedryczne, a kąty między wiązaniami wynoszą $109^{\circ}29'$. Warunek ten jednak nie zawsze może być zachowany, a kąty w pierścieniach o mniejszej liczbie rdzeni węgla są mniejsze, jak np. w *cyklopropanie* i w *cyklobutanie*:



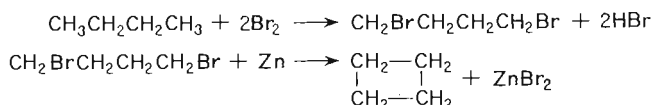
Kąt w *cyklopentanie* jest już zbliżony do 109° . Stąd też cyklobutan a tym bardziej cyklopropan są mniej trwałe i bardziej reaktywne niż inne węglowodory pierścieniowe tego typu. W miarę zwiększania pierścienia coraz pełniejsze stają się możliwości realizacji tetraedrycznego otoczenia poszczególnych rdzeni węgla, osiąganego w pełni już w cykloheksanie dzięki temu, iż rdzenie szkieletu węglowego nie są położone w jednej płaszczyźnie. Wskutek tego występują odmiany strukturalne przypominające izomery *cis* i *trans*, które nazywamy krzesłkowymi i łódkowymi (rys. 6.12). Jak łatwo przewidzieć, konformacja krzesłkowa jest bardziej trwała.



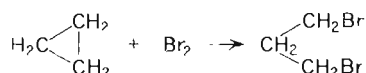
Rys. 6.12. Konformacyjne odmiany cykloheksanu

Metody otrzymywania węglowodorów pierścieniowych z nasyconych węglowodorów łańcuchowych są zbliżone do metod otrzymywania związków zawierających wiązania podwójne. Szczególnie łatwo przebiega synteza polegająca na wprowadzeniu fluorowców do

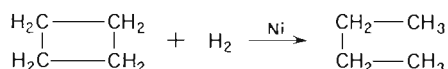
rdzeni węgla znajdujących się na końcu łańcucha, a następnie odszczepieniu ich cynkiem lub sodem:



Reakcje otwierania pierścieni cykloalkanów, przebiegające stosunkowo łatwo tylko w zakresie węglowodorów pierścieniowych o większym napięciu wiązań, a więc przede wszystkim u cyklopropanu i cyklobutanu, również w jakimś sensie przypominają reaktywność wiązania podwójnego. Cyklopropan reaguje stosunkowo łatwo z bromem, w wyniku czego otrzymuje się bromopochodną węglowodoru łańcuchowego:



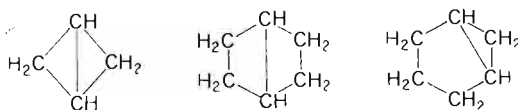
Cyklopropan i cyklobutan reagują łatwo w podwyższonej temperaturze z wodorem w obecności niklu jako katalizatora z otwarciem łańcucha i utworzeniem odpowiednich węglowodorów nasyconych:



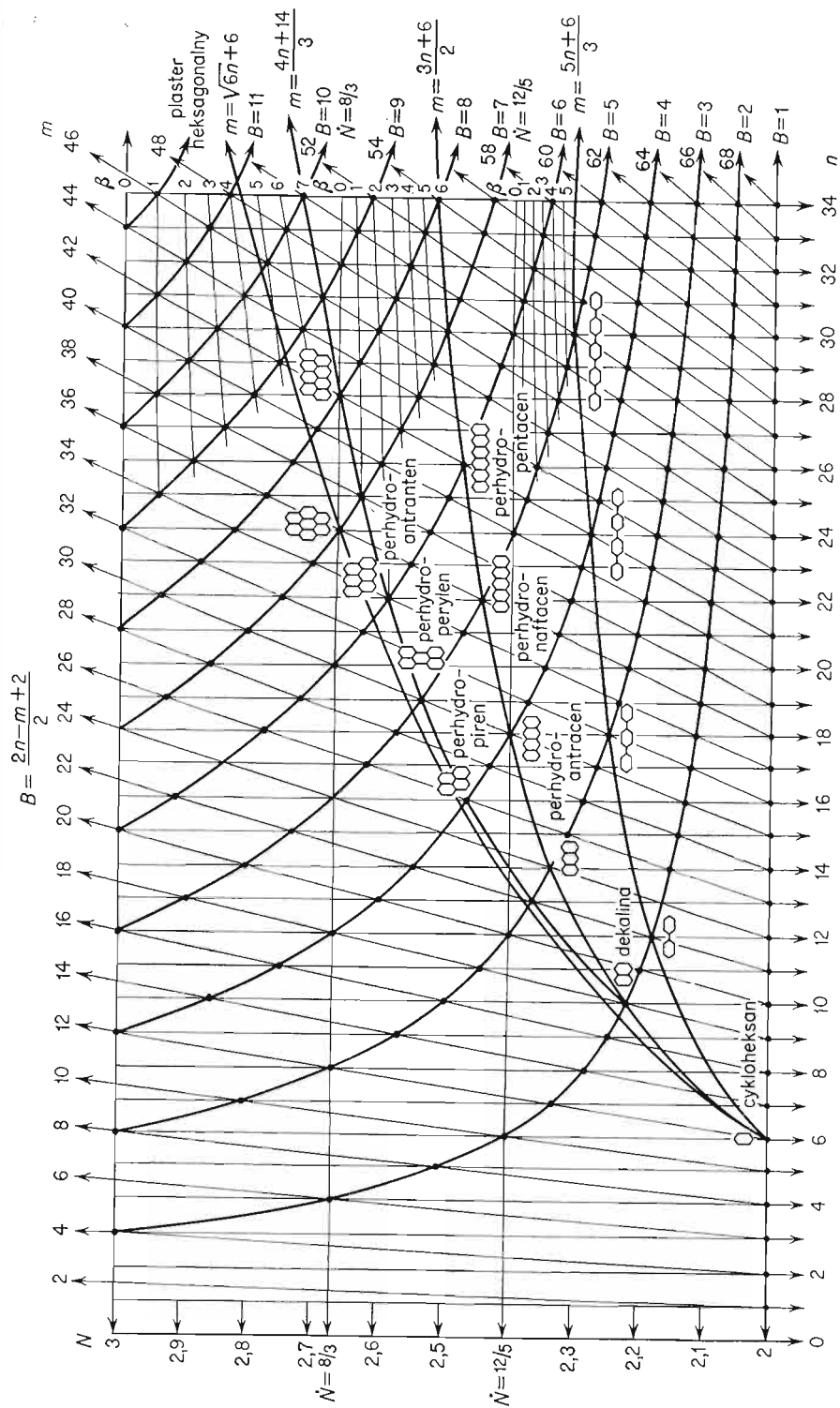
Węglowodory pierścieniowe o większej liczbie rdzeni węgla są mniej reaktywne i pod względem zachowania chemicznego przypominają normalne łańcuchowe węglowodory nasycone.

Nazewnictwo omawianego szeregu nasyconych węglowodorów pierścieniowych jest stosunkowo proste ze względu na brak pierścieniowych odmian izomerycznych i dzięki temu może być oparte jedynie na liczbie rdzeni węgla w pierścieniu z zaznaczeniem, za pomocą przedrostka cyklo-, zamkniętej budowy szkieletu. Stąd węglowódor pierścieniowy o trzech rdzeniach węgla nazywa się cyklopropanem, o czterech — cyklobutanem, o pięciu — cyklopentanem, o sześciu — cykloheksanem itd.

Interesującą klasę połączeń o urozmaiconych strukturach stanowią *cykloalkany wielopierścieniowe*. Najprostszym przedstawicielem jest *bicyklobutan*, nieco bardziej złożone są *bicykloheksany*, wśród których wyróżnimy dwie odmiany izomeryczne:



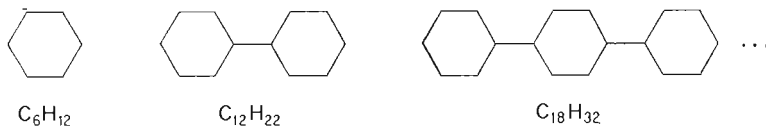
Szczególne jednak uwagę poświęcimy tu przede wszystkim węglowodom wielopierścieniowym wywodzącym się z cykloheksanu. Na rysunku 6.13 przedstawiono klasyfikację tych połączeń w układzie Jurkiewicza. Łatwo wykazać zależność między wartością wskaźnika Jurkiewicza N a stopniem złożoności struktury. Szereg homologiczny o najniższych wartościach N stanowią węglowodory powiązane w łańcuchy poprzez jeden rdzeń węgla. Większe wartości N mają węglowodory, których pierścienie są z sobą powiązane poprzez dwa rdzenie węgla, tworząc tzw. pojedynczą strukturę wstęgową. Jeszcze większe wartości



Rys. 6.13. Węglowodory wielopierścieniowe pochodne cykloheksanu

N mają węglowodory tworzące struktury wstęgowe o szerokości dwóch pierścieni cykloheksanu, a największe — tzw. związki plastrowe. Warto zwrócić uwagę na to, iż omawiane szeregi homologiczne należą do rodzin o nieparzystej albo też ułamkowej wartości N wskaźnika macierzystego. Z prawej strony rys. 6.13 podano zależności między liczbą rdzeni wodoru m a liczbą rdzeni węgla n w szeregu homologicznym, co pozwala na ujęcie ogólnych wzorów węglowodorów w tych szeregach.

Wzory węglowodorów wywodzących się z cykloheksanu i tworzących łańcuchy z pierścieni powiązanych poprzez jeden rdzeń węgla można przedstawić następująco:



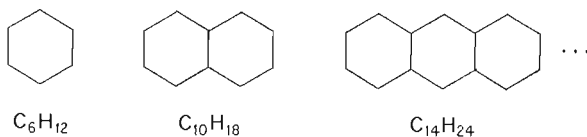
W szeregu tym $D = C_6H_{10}$, $N_D = 12/5$. Wzór ogólny ma więc postać:

$$C_n H_{(5n+6)/3}$$

Nie wszystkie wartości n mogą być jednak dopuszczone, ponieważ węglowodór wyjściowy ma bardziej złożoną budowę i różnica homologiczna zawiera większą liczbę rdzeni węgla. Łatwo tu zauważyć, że jedynymi wartościami, jakie może przybierać liczba rdzeni węgla n , są wartości $n = 6z + 6$, gdzie $z = 0, 1, 2, 3, \dots$ jest numerem porządkowym węglowodoru w szeregu. Wzór ogólny można więc przekształcić do postaci uwzględniającej dopuszczalne liczby n :

$$C_{6z+6} H_{10z+12}$$

Następny z kolei szereg węglowodorów wstęgowych o szerokości jednej drobin cykloheksanu przedstawiają wzory:



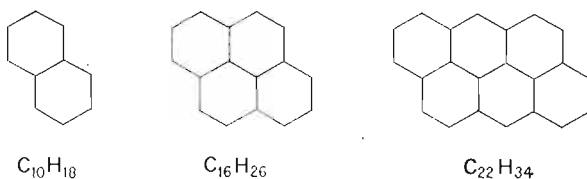
W szeregu tym $D = C_4H_6$, $N_D = 8/3$, a wzór ogólny ma postać:

$$C_n H_{(3n+6)/2}$$

I w tym przypadku dopuszczone są tylko pewne wartości liczb rdzeni węgla wynikające z zależności $n = 4z + 6$. Na tej podstawie można przekształcić wzór ogólny:

$$C_{4z+6} H_{6z+12}$$

Szereg węglowodorów o drobinach wstęgowych szerokości dwóch pierścieni cykloheksanowych przedstawiają wzory:



W szeregu tym $D = C_6H_8$, $N_D = 3$, a wzór ogólny ma postać:

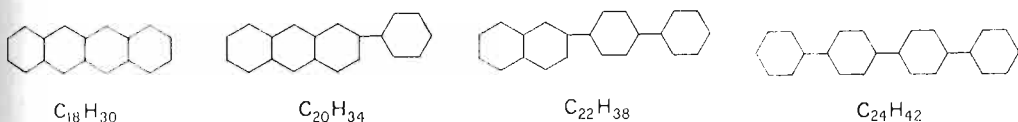
$$C_nH_{(4n+14)/3}$$

Liczba rdzeni węgla może przyjmować jedynie wartości $n = 6z + 10$. Na tej podstawie dochodzimy do wzoru:

$$C_{6z+10}H_{8z+18}$$

Ostatni z przedstawionych na rys. 6.13 szeregów, z którego przedstawiono właściwie tylko dwa człony, należy do ciekawego typu szeregów homologicznych o zwiększającej się różnicy homologicznej. Człony tego szeregu mają w stosunku do centralnego pierścienia coraz większą liczbę otaczających go koncentrycznie warstw pierścieni cykloheksanowych (porównaj analogiczny szereg węglowodorów — pochodnych benzenu — na str. 394).

Odmiernym i nowym typem szeregów homologicznych, pojawiających się wśród związków pierścieniowych, są szeregi o stałej liczbie pierścieni. Można tu np. przytoczyć następujący szereg połączeń czteropierścieniowych:



Łatwo obliczyć na tej podstawie formalną różnicę homologiczną — $(CH_2)_2$. Inne szeregi tego typu zaznaczono w klasyfikacji na rys. 6.13. Prosta macierzystą tych szeregów jest prosta $N = 2$. Można udowodnić, że pomiędzy liczbą porządkową β omawianego typu szeregów a liczbą pierścieni B zachodzi związek:

$$\beta = 1 - B$$

Dokonajmy krótkiego przeglądu wzorów ogólnych szeregów nasyconych węglowodorów pierścieniowych o stałej liczbie pierścieni cykloheksanowych:

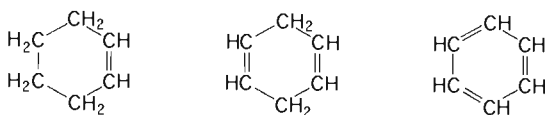
$B = 1$	C_nH_{2n}	$\beta = 0$	cykloalkany jednopierścieniowe
$B = 2$	C_nH_{2n-2}	$\beta = -1$	dwupierścieniowe pochodne cykloheksanu
$B = 3$	C_nH_{2n-4}	$\beta = -2$	trójpierścieniowe pochodne cykloheksanu
$B = 4$	C_nH_{2n-6}	$\beta = -3$	czteropierścieniowe pochodne cykloheksanu
\vdots	\vdots		

Rys. 6.14. Budowa przestrzenna hydrokoronenu złożona z „krzesłkowych” pierścieni cykloheksanowych



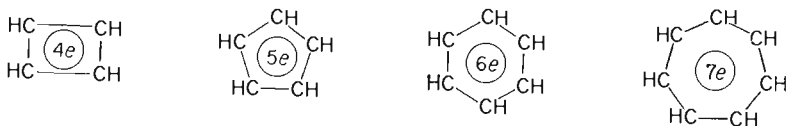
Struktura przestrzenna omawianych połączeń wielopierścieniowych wynika ze struktury cykloheksanu. Na rysunku 6.14 przedstawiono dla przykładu budowę przestrzenną bardziej złożonego węglowodoru wielopierścieniowego.

W połączeniach pierścieniowych obok wiązań pojedynczych mogą wystąpić również wiązania podwójne w różnej liczbie. W cykloheksenie występuje np. jedno, w cykloheksadienie dwa, a w cykloheksatrienie — benzenie — trzy wiązania podwójne:



Tylko wiązania podwójne w cykloheksenie i cykloheksadienie mają wszelkie cechy wiązania podwójnego, występującego w związkach łańcuchowych. Obok jednej pary elektronów σ występują tu dwa wiążące elektrony π . W zakresie połączeń pierścieniowych, które zawierają większą liczbę wiązań podwójnych, jak np. w benzenie, łatwo dochodzi do delokalizacji wiązań π , zwłaszcza wtedy, kiedy zostają stworzone warunki do powstania płaskiej struktury szkieletu pierścieniowego.

Rozpatrując połączenia ze zdelokalizowanymi wiązaniami podwójnymi — takie, w których liczba elektronów π odpowiada liczbie powiązanych wiązaniem pojedynczym rdzeni węgla, wskażemy na następujący szereg połączeń:



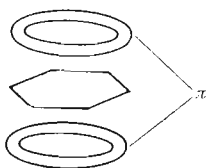
Elektrony π tworzące zdelokalizowane wiązania wielokrotne zapisano w środku pierścienia. Okazuje się jednak, że z wymienionych związków tylko benzen należy do trwałych. Pozostałe albo zawierają w swej strukturze nieparzystą liczbę elektronów π i są rodnikami, albo — jak w cyklobutadienie — występuje „niekorzystna” liczba elektronów π , przy której nie dochodzi do utworzenia trwałego układu ze zdelokalizowanymi elektronami π . Niewątpliwie najważniejszym spośród wymienionych połączeń jest benzen oraz jego pochodne wielopierścieniowe.

Benzen należy do związków *aromatycznych* odznaczających się — w odróżnieniu od innych struktur pierścieniowych — płaską budową szkieletu węglowego związanego pojedynczymi wiązaniami σ i zdelokalizowanym wiązaniem π , składającym się z sześciu elektronów. Stwierdzono, że każdy układ pierścieniowy zawierający $4n+2$ elektronów π powinien mieć charakter aromatyczny. Obok kilku zaledwie węglowodorów pierścieniowych, spełniających tę regułę i nie wywodzących się z benzenu, najobszerniejszą grupę związków aromatycznych stanowią wielopierścieniowe pochodne benzenu. Zanim jednak przejdziemy do tych bardziej złożonych węglowodorów, omówimy bardziej szczegółowo właściwości i strukturę *benzenu*.

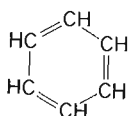
Budowa elektronowa benzenu, uwzględniająca zdelokalizowane i wskutek tego połączone orbitale π , została przedstawiona na rys. 6.15. Odległość między rdzeniami węgla w benzenie jest nieco większa (1,39 Å) od odległości między rdzeniami węgla połączonymi wiązaniem podwójnym (1,34 Å), jest natomiast znacznie mniejsza od długości typowego wiązania pojedynczego (1,54 Å). Widzimy zatem, że 6 zdelokalizowanych elektronów π w foremnym sześciokątnym pierścieniu oddziałuje prawie tak silnie jak elektrony π wiązania podwójnego, mimo iż liczba zdelokalizowanych elektronów π jest w benzenie dwu-

krotnie mniejsza od liczby elektronów, które wystąpiłyby w wiązaniach podwójnych. Sytuację tę najlepiej odzwierciedla więc zapis przedstawiony uprzednio z elektronami π wpisanymi w środku pierścienia. Z wielu jednak względów — zwłaszcza w wywodzie pochodnych

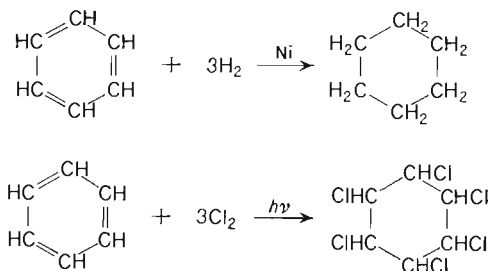
Rys. 6.15. Budowa elektronowa benzeno



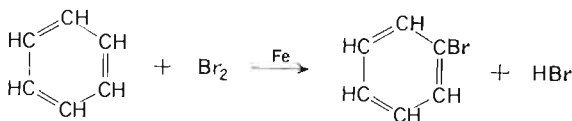
benzeno — wygodniej jest posługiwać się starszą konwencją, w której elektrony π rozmieszcza się między konkretnymi rdzeniami węgla, pamiętając jednak o tym, iż w rzeczywistości są one zdelokalizowane:



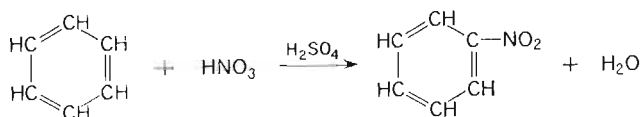
Szczególno układ rdzeni węgla i wiązań, występujący w szkieletie benzenowym, okazuje się tak trwało, że w wielu przemianach chemicznych pozostaje on nie zmieniony. Protony zlokalizowane w orbitalach elektronowych nie uczestniczących w wiązaniu szkieletu węglowego są natomiast stosunkowo reaktywne i łatwo można w ich miejsce wprowadzić inne elementy strukturalne. Rozerwanie pierścienia benzenowego jest stosunkowo trudne i możliwe dopiero w wyniku działania bardzo silnych utleniaczy. Łatwiej przy zachowaniu sześcioczołowego szkieletu przeprowadzić likwidację zdelokalizowanych elektronów π przez działanie wodorem bądź też przez działanie wolnym chlorem:



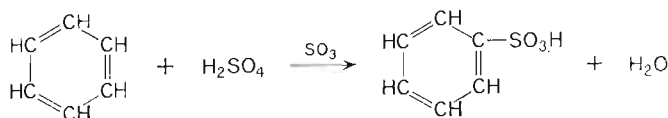
Reakcja z wodorem lub chlorem przebiega zatem jak gdyby jednocześnie z wszystkimi elektronami π . Selektyno wprowadzenie fluorowca jest możliwe dopiero przy zastosowaniu katalizatorów:



Z tych względów wprowadzenie heteropierwiastkowej grupy funkcyjnej do pierścienia benzenowego odbywa się głównie w drodze nitrowania lub sulfonowania benzenu. Węglowodory nasycone pod wpływem stężonego kwasu azotowego ulegają w znacznym stopniu utlenieniu do dwutlenku węgla i wody. Dzięki znacznie większej trwałości pierścienia benzenowego działanie dymiącego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego, stanowiących mieszaninę nitrującą, przeprowadza benzen w nitrobenzen:

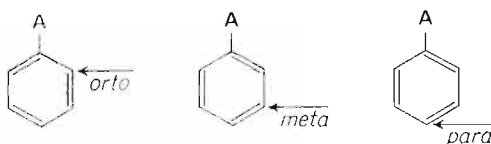


Reakcja ta ma charakter procesu utleniania-redukcji. Anion azotanowy zostaje zredukowany do azotynowego, który zostaje związany z węglem wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym w kierunku azotu. Utlenieniu ulega rdzeń węgla, do którego przyłączyła się grupa nitrowa NO_2 . Podobny, z punktu widzenia utlenienia-redukcji, przebieg ma sulfonowanie pierścienia benzenowego prowadzone za pomocą dymiącego kwasu siarkowego zawierającego wolny trójtlenek siarki. I w tym przypadku siarka z +6 stopnia utlenienia przechodzi na +4 kosztem rdzenia węgla, z którym zostaje połączona:



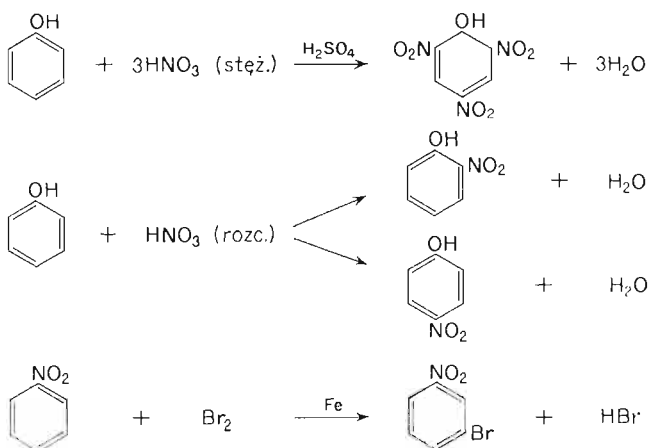
Wprowadzenie grupy funkcyjnej do pierścienia benzenowego powoduje naruszenie równowagi w pierścieniu, uwidaczniające się w zwiększeniu podatności określonych rdzeni węgla na wiązanie następnych podstawników w stosunku do wprowadzonej grupy funkcyjnej.

W stosunku do pierwszej wprowadzonej grupy funkcyjnej następne mogą zostać związane w pozycjach *orto*, *meta* i *para*:

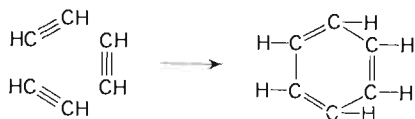


Podstawniki, które podobnie jak grupa nitrowa czy sulfonowa są wprowadzane do pierścienia z jednoczesnym pobraniem elektronów od węgla (podstawniki elektronobiorcze), kierują następne podstawniki w położenie *meta*. Należą do nich między innymi: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$.

Podstawniki elektronodawcze natomiast, takie jak fluorowce oraz ich izostery: —Cl, —Br, —J, —OH, —NH₂, —CH₃ i inne, kierują następne podstawniki w położenia *orto* i *para*. Rozpatrzmy to na przykładzie nitrowania fenolu i bromowania nitrobenzenu:

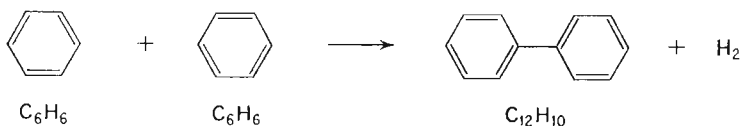


Zamknięcie pierścienia benzenowego przeprowadza się zupełnie innymi metodami niż te, które prowadziły do powstania pierścieni nasyconych. Spośród kilku znanych metod otrzymywania tego podstawowego związku wymienimy jedną, wspomnianą już metodę syntezy benzenu z acetylenem. Rozpatrując budowę etynu C₂H₂ i znając właściwości wielokrotnych wiązań π , łatwo można przewidzieć możliwość tworzenia się benzenu w wyniku swoistej polimeryzacji acetylenu:

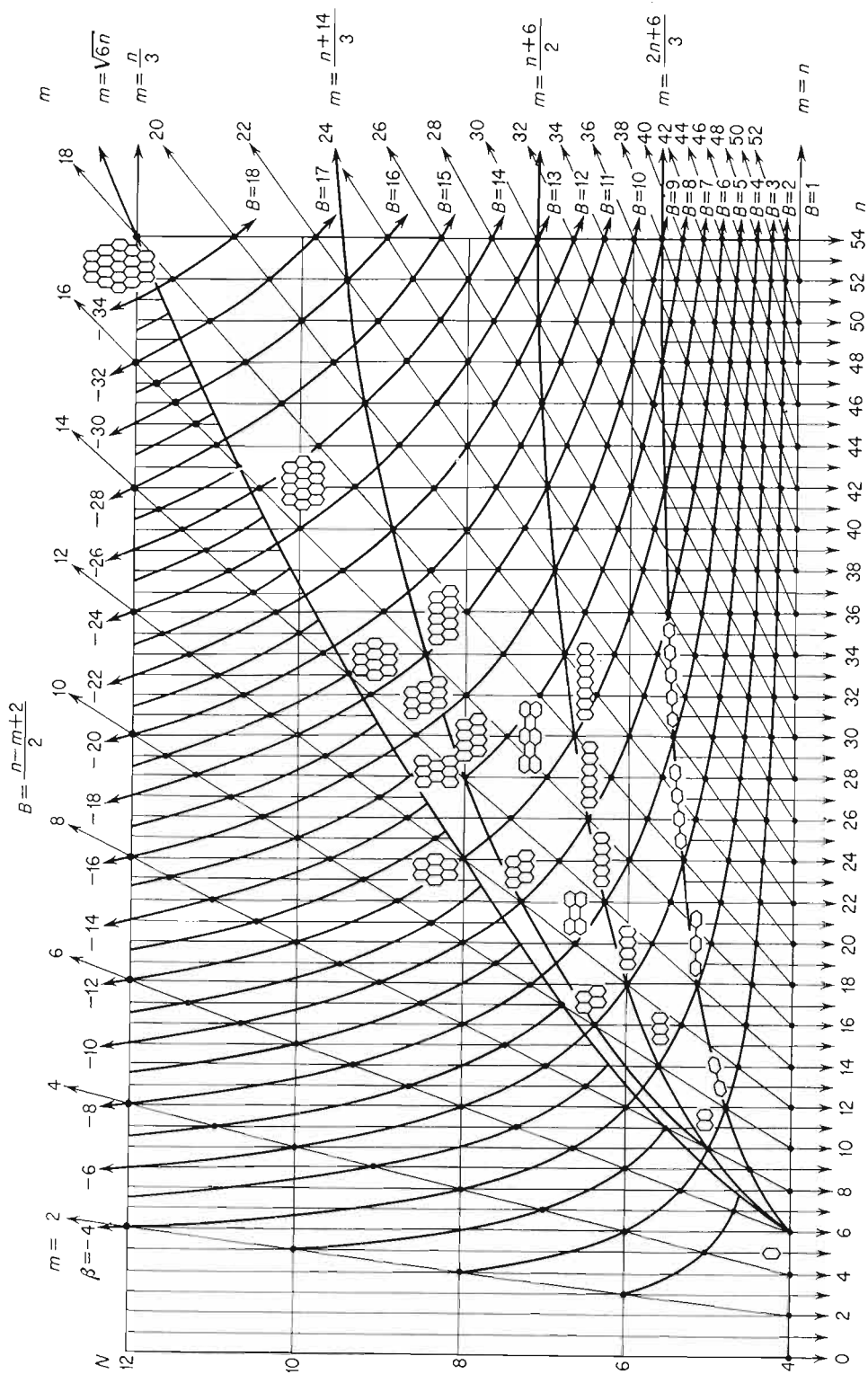


Reakcja tego rodzaju przebiega podczas przepuszczania acetyleny przez rurę żelazną w podwyższonej temperaturze. Wydajność procesu nie jest jednak zbyt duża.

Benzen jest związkiem macierzystym szeregu bardziej złożonych węglowodorów zawierających większą liczbę różnie z sobą powiązanych pierścieni benzenowych. Niektóre z tych związków otrzymuje się z benzenu stosunkowo prosto w drodze pirolizy. Przepuszczając benzen w stanie gazowym w odpowiedniej temperaturze przez warstwę katalizatora, otrzymuje się w wyniku pirolizy dwufenyl i wodór:

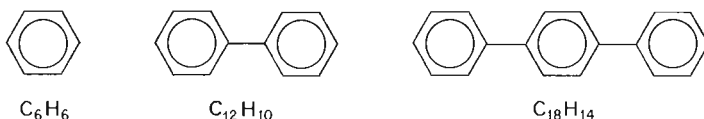


Otrzymywanie z benzenu innych, bardziej złożonych węglowodorów pierścieniowych jest już trudne i ze względu na ich występowanie w produktach naturalnych — ropie naftowej, węgla oraz półproduktach pochodzących z przeróbki ropy naftowej i odgazowania węgla — nie zostało opracowane.



Rys. 6.16. Węłowodory wielopięścienne pochodne benzeny

Dokonajmy przeglądu bardziej złożonych węglowodorów pierścieniowych, pochodnych benzenu, na podstawie klasyfikacji Jurkiewicza. Podstawowy fragment ogólnej siatki klasyfikacyjnej, zawierający związki aromatyczne pochodne benzenu bez łańcuchów bocznych, przedstawiono na rys. 6.16. Rozmieszczenie w klasyfikacji węglowodorów aromatycznych pochodnych benzenu przypomina rozmieszczenie cyklicznych węglowodorów nasyconych wywodzących się z cykloheksanu (rys. 6.13). Wyróżnimy tu przede wszystkim kilka typów szeregów związków w zależności od struktury wchodzących w jej skład węglowodorów i różnicy homologicznej między poszczególnymi członami szeregu. Pierwszy z szeregu o najniższym zakresie N to szereg rozpoczynający się od benzenu i zawierający tzw. wielofenyle (dwufenyl, trójfenyl itd.). Rozpatrzmy budowę pierwszych członów tego szeregu:



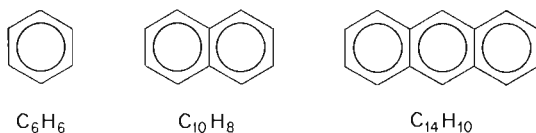
W szeregu tym $D = C_6H_4$, $N_L = 6$, a wzór ogólny można przedstawić jako:

$$C_nH_{(2n+6)/3}$$

Wartości n są tu jednak ograniczone, tak że $n = 6z + 6$, gdzie z — kolejny numer węglowodoru w szeregu (dla C_6H_6 $z = 0$). Po wprowadzeniu tego ograniczenia wzór ogólny węglowodorów tego szeregu przyjmuje postać:

$$C_{6z+6}H_{4z+6}$$

Obok tego szeregu związków, składających się z łańcuchów benzenowych, występuje w klasyfikacji szereg węglowodorów wstęgowych o szerokości jednego pierścienia benzenowego, dwóch pierścieni benzenowych itp. Rozpatrzmy struktury związków należących do tych szeregów:



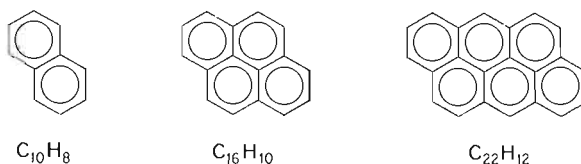
W szeregu tym $D = C_4H_2$, $N_D = 8$, a ogólny wzór można ująć jako:

$$C_nH_{(n+6)/2}$$

który jest słuszny dla $n = 4z + 6$. Po wprowadzeniu tego ograniczenia wzór przyjmuje postać:

$$C_{4z+6}H_{2z+6}$$

Szereg węglowodorów wstęgowych o szerokości dwóch pierścieni benzenowych jest następujący:



w szeregu tym $D = C_6H_2$, $N_D = 12$, a wzór ogólny ma postać:

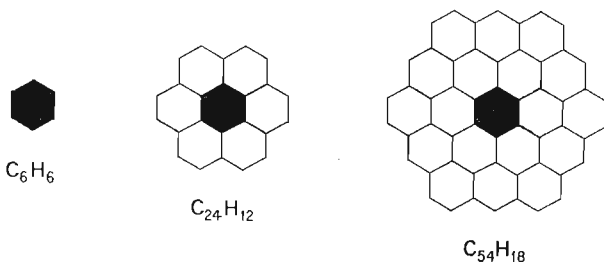
$$C_nH_{(n+14)/3}$$

gdzie n może przybierać wartości $n = 6z + 10$ (dla $C_{10}H_8$ $z = 0$). Wzór ogólny można również przedstawić w postaci:

$$C_{6z+10}H_{2z+8}$$

Pomiędzy szeregami węglowodorów wstęgowych o szerokości jednego pierścienia benzenowego i dwóch pierścieni benzenowych znajdują się jeszcze szeregi o zmiennych szerokościach wstęgi, zaznaczone w klasyfikacji na rys. 6.16.

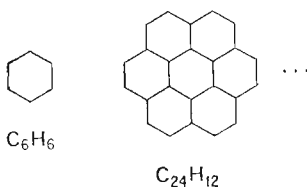
Dolną granicę złożonych połączeń pierścieniowych rozpatrywanych przez nas szeregów stanowi w klasyfikacji szereg wielofenyli. Górną natomiast stanowi szereg węglowodorów o zmiennej różnicy homologicznej:



W szeregach tych przy zmiennej różnicy homologicznej występuje stała liczba warstw pierścieni benzenowych otaczających pierścień centralny. Można uzasadnić, że wzór ogólny tego szeregu przedstawia się następująco:

$$C_nH_{\sqrt{6n}}$$

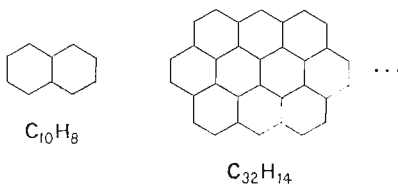
Jest on oczywiście słuszny tylko dla pewnych wartości n . Węglowodory plastrowe o zmiennej różnicy homologicznej leżą w klasyfikacji wyżej. Rozpatrzmy przykłady węglowodorów należących do tych szeregów:



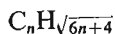
o wzorze ogólnym:

$$C_nH_{\sqrt{6n}}$$

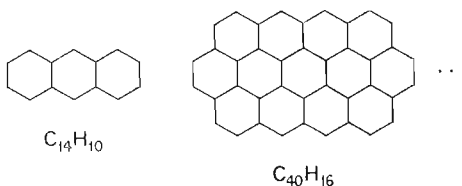
następnie:



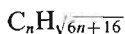
o wzorze ogólnym:



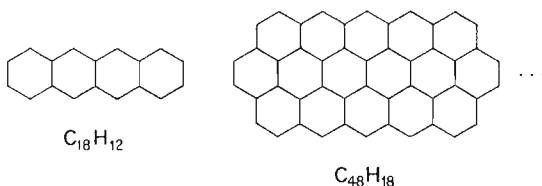
dalej:



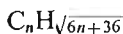
o wzorze ogólnym:



oraz:

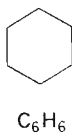


o wzorze ogólnym:

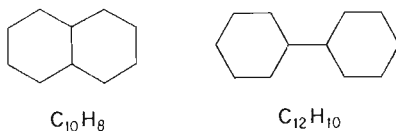


Podobnie jak w wielopierścieniowych połączeniach nasyconych wywodzących się z cykloheksanu, tak i wśród wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych pochodnych benzenu można wyróżnić, oprócz omówionych uprzednio szeregów o stałej i zmiennej różnicy homologicznej, również i takie, w których przy formalnie stałej różnicy występuje taka sama liczba powiązanych z sobą pierścieni benzenowych. Rozpatrzmy kolejne przykłady takich szeregów:

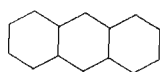
— *szereg węglowodorów jednopierścieniowych*, $B = 1$, $N_D = 4$, $\beta = 0$, o ogólnym wzorze C_nH_n , słusznym dla $n = 6$. Występuje tu jeden węglowodor — benzen:



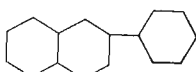
— *szereg węglowodorów dwupierścieniowych*, $B = 2$, $N_D = 4$, $\beta = -2$, o ogólnym wzorze C_nH_{n-2} , słusznym dla $n = 10, 12$. W skład tego szeregu wchodzi dwa węglowodory — *naftalen* i *dwufenyl*:



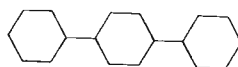
— szereg węglowodorów trójpierścieniowych, $B = 3$, $N_D = 4$, $\beta = -4$, ogólny wzór szeregu C_nH_{n-4} , słuszny dla $n = 14, 16, 18$. W skład tego szeregu wchodzi trzy związki — antracen, fenylonafalen i tróifenyl:



$C_{14}H_{10}$

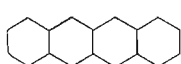


$C_{16}H_{12}$

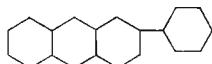


$C_{18}H_{14}$

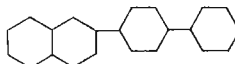
— szereg węglowodorów czteropierścieniowych, $B = 4$, $N_D = 4$, $\beta = -6$, o ogólnym wzorze C_nH_{n-6} , słusznym dla $n = 16, 18, 20, 22, 24$. Należy tu pięć węglowodorów leżących pomiędzy naftacem a czterofenylem:



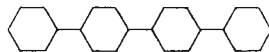
$C_{16}H_{10}$



$C_{18}H_{12}$



$C_{20}H_{14}$



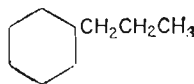
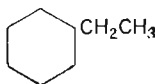
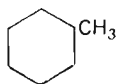
$C_{22}H_{16}$

W szeregach o większej liczbie pierścieni liczba tworzących je elementów strukturalnych wzrasta szybciej niż liczba pierścieni B . Jak widać na podstawie przytoczonych przykładów, różnica homologiczna między poszczególnymi członami opisanych szeregów $D = C_2H_2$, z czego wynika, iż należą one do prostej macierzystej $N = 4n/m = 4$. W systemie klasyfikacyjnym prosta ta jest dolną granicą pęku krzywych, wyznaczonych położeniami poszczególnych członów szeregów o $B = \text{const}$. Łatwo zauważyć, że wskaźnik β tych szeregów można obliczyć na podstawie liczby pierścieni benzenowych wchodzących w skład drobin danego szeregu na podstawie wzoru:

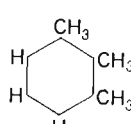
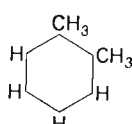
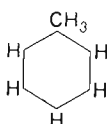
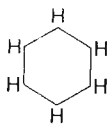
$$\beta = 2 - 2B$$

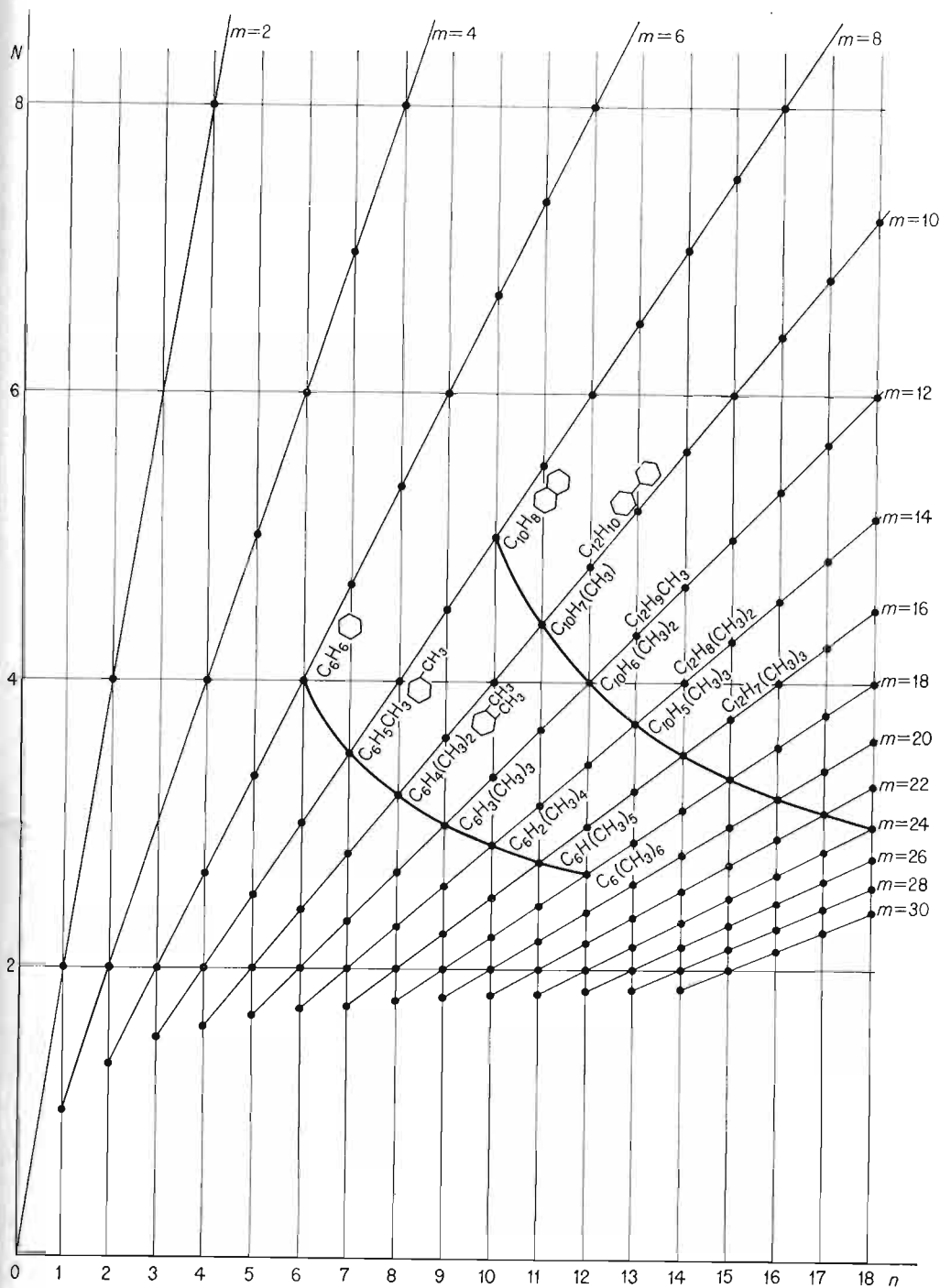
W przypadku szeregów homologicznych obejmujących węglowodory o jednakowej liczbie pierścieni, za węglowódor wyjściowy przyjmuje się nie związek o najmniejszej liczbie rdzeni węgla, a więc o najbardziej skondensowanej budowie, ale związek o strukturze najbardziej rozwiniętej, w którym występuje największa liczba rdzeni węgla i wodoru. Przy takim założeniu węglowodorem wyjściowym w szeregu np. czteropierścieniowym jest czterofenyl. Pozostałe człony szeregu są formowane przez odejmowanie różnicy homologicznej C_2H_2 . Mówimy, że są to szeregi o ujemnej różnicy homologicznej.

Węglowodory pierścieniowe mogą być rozbudowywane w szeregi nie tylko poprzez różnice homologiczne stanowiące element pierścienia, ale również przez różnice homologiczne będące elementem łańcuchów. Dochodzi się w ten sposób do węglowodorów z łańcuchem bocznym:



lub do węglowodorów, których poszczególne atomy wodoru zostają kolejno zastąpione grupami nasyconymi:





Rys. 6.17. Węglowodory aromatyczne jako wyjściowe w szeregach rozwijanych poprzez różnicę homologiczną CH_2

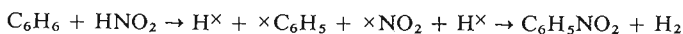
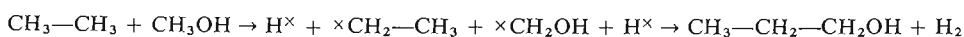
Szeregi te są klasyfikacyjne nierozróżnialne. Jak wynika z rys. 6.17, węglowodory pierścieniowe rozwijane w szereg poprzez różnicę homologiczną CH_2 należą do rodziny o $\dot{N} = 2$.

6.5. Heteropierwiastkowe drobiny węgla jako grupy funkcyjne

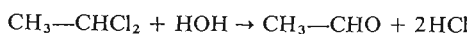
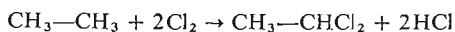
Do bardziej złożonych niż węglowodory związków zalicza się te, których drobiny składają się z części węglowodorowej (*rodnika*) i *grupy funkcyjnej*, którą stanowią proste drobiny heteropierwiastkowe. Grupa funkcyjna wiąże się z częścią węglowodorową tym silniej, im wiązanie między pierwiastkiem stanowiącym centrum koordynacji a jednym z rdzeni węgla łańcucha czy pierścienia jest silniejsze — mniej spolaryzowane. Z tego też względu najsilniej wiążą się z częścią węglowodorową przede wszystkim heterordzeniowe drobiny węgla z fluorem, tlenem i azotem. Związki złożone z takimi właśnie grupami funkcyjnymi zostaną teraz omówione.

Do części węglowodorowej może przyłączyć się również drobina innego pierwiastka niż węgiel, jeśli jej rdzeń centralny nie różni się od niego w sposób zasadniczy elektroujemnością. Wbudowaniu w szkielet węglowy mogą ulegać m.in. tlenowe, fluorowe i azotowe drobiny węgla oraz tlenowe i beztlenowe drobiny azotu, fosforu i siarki, podobnie jak ich drobiny fluorowe i azotowe.

Wbudowanie drobiny — grupy funkcyjnej jest możliwe tylko wtedy, kiedy przy rdzeniu centralnym występuje co najmniej jedna para elektronów wolnych, nie biorących udziału w żadnym z wiązań. W sposób czysto formalny można wyprowadzić pochodną węglowodoru z grupą funkcyjną w ten sposób, że z węglowodoru i z drobiny prostej tworzy się rodnik z jednym niesparowanym elektronem przy rdzeniu węgla i jednym niesparowanym elektronem przy centrum koordynacji heteropierwiastkowej drobiny, mającej spełniać rolę grupy funkcyjnej. Rozpatrzmy to na przykładzie węglowodoru nasyconego i prostej drobiny węgla oraz węglowodoru pierścieniowego i grupy funkcyjnej, którą stanowi tlenowa drobina azotu:

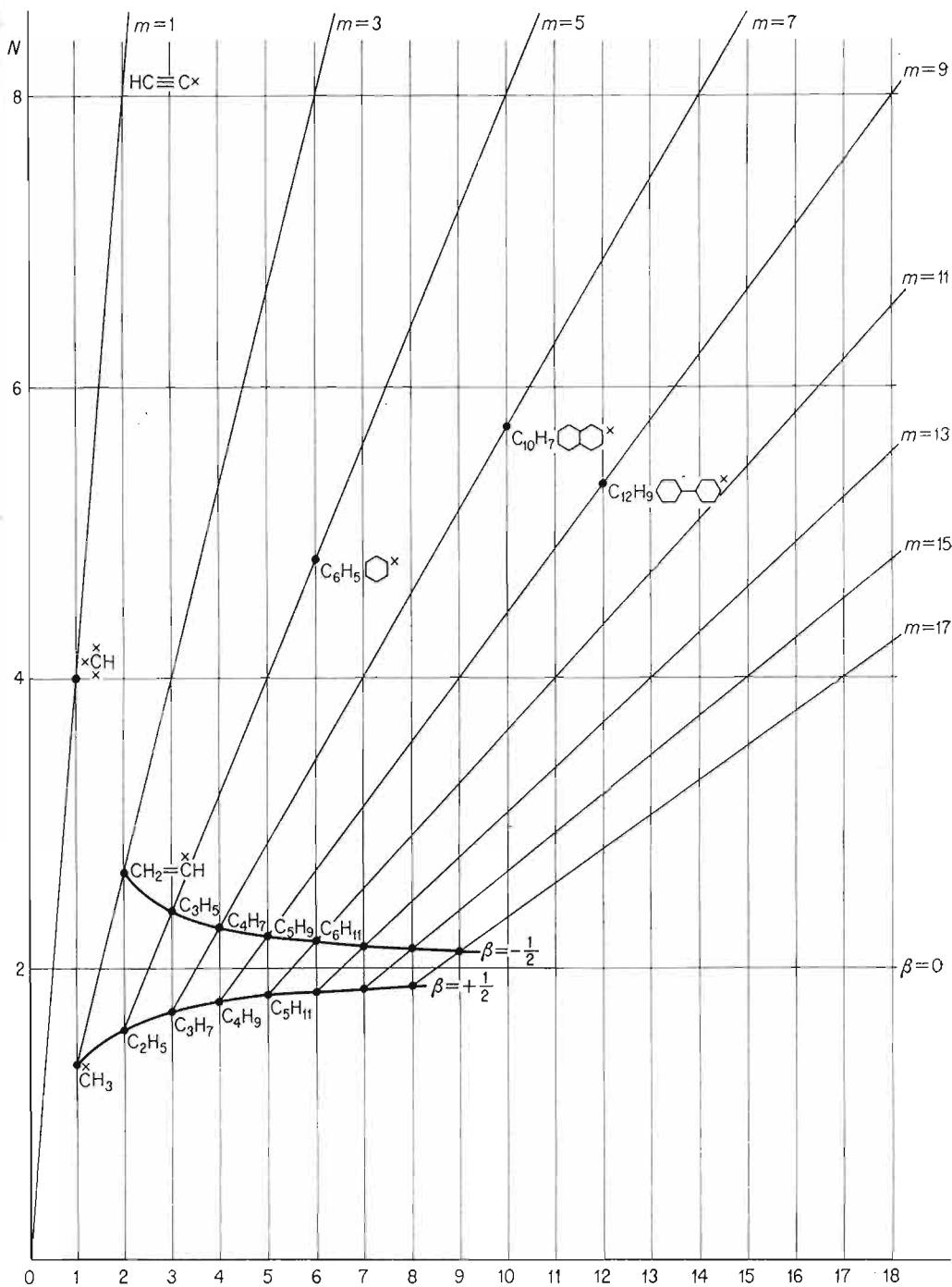


Proste drobiny węglowe są jednak najczęściej wytwarzane w części węglowodorowej w drodze odpowiedniego przekształcenia otoczenia jednego z rdzeni węgla. Przykładem może być sposób tworzenia grupy aldehydowej przez wprowadzenie fluorowca, a następnie hydrolizę fluorowcopochodnej. Wytworzone otoczenie podstawnikami tlenowymi krańcowego rdzenia węgla odpowiada jego otoczeniu w prostej drobinie protonowanej H_2CO :



Niewęglowe grupy funkcyjne muszą być oczywiście wprowadzone do rdzenia węglowodoru jako strukturalna całość.

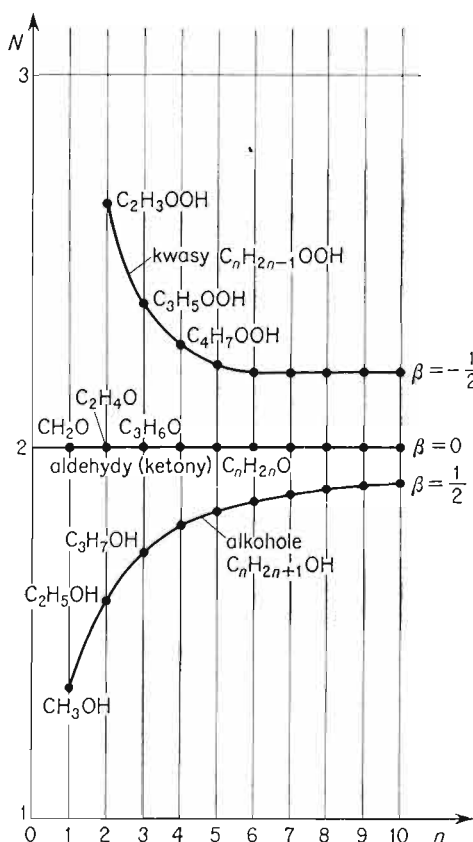
Te bardziej złożone związki, zawierające część węglowodorową i grupę funkcyjną, będziemy klasyfikacyjnie ujmowali dwiema omówionymi już metodami. Gdy nasze zainteresowania ograniczą się do związków z określoną grupą funkcyjną a różnymi częściami węglowodorowymi, wówczas do klasyfikacji tego rodzaju związków będziemy stosować



Rys. 6.18. Rodniki węglowodorowe w siatce klasyfikacyjnej Jurkiewicza

system klasyfikacyjny Jurkiewicza, pozwalający właśnie na analizowanie wpływu różnych rodników węglowodorowych na właściwości grupy funkcyjnej. W takim przypadku nie będziemy oczywiście wykreślać siatki klasyfikacyjnej dla węglowodorów, a siatkę dla rodników. W przypadku połączeń z jedną grupą funkcyjną rodnik węglowodorowy, w odróżnieniu od węglowodoru, zawiera zawsze nieparzystą liczbę rdzeni wodoru. Podstawową siatkę Jurkiewicza będziemy więc wykreślali prowadząc w układzie współrzędnych n i N najpierw proste $n = \text{const}$ dla kolejnych liczb całkowitych, a następnie $m = \text{const}$ dla kolejnych całkowitych liczb nieparzystych. Podstawową siatkę tego rodzaju wraz z przykładami szeregów rodników przedstawiono na rys. 6.18.

Tak jak szeregi węglowodorów są opisywane względem prostej macierzystej całkowitymi wskaźnikami β , tak szeregi rodników węglowodorowych są opisane ułamkowymi wartościami β , różniącymi się jednak między sobą również o 1. W punktach odpowiadających poszczególnym rodnikom będziemy umieszczać interesujące nas związki z tą samą grupą funkcyjną, co przedstawiono na rys. 6.19. Takie ujęcie pozwala na badanie wpływu

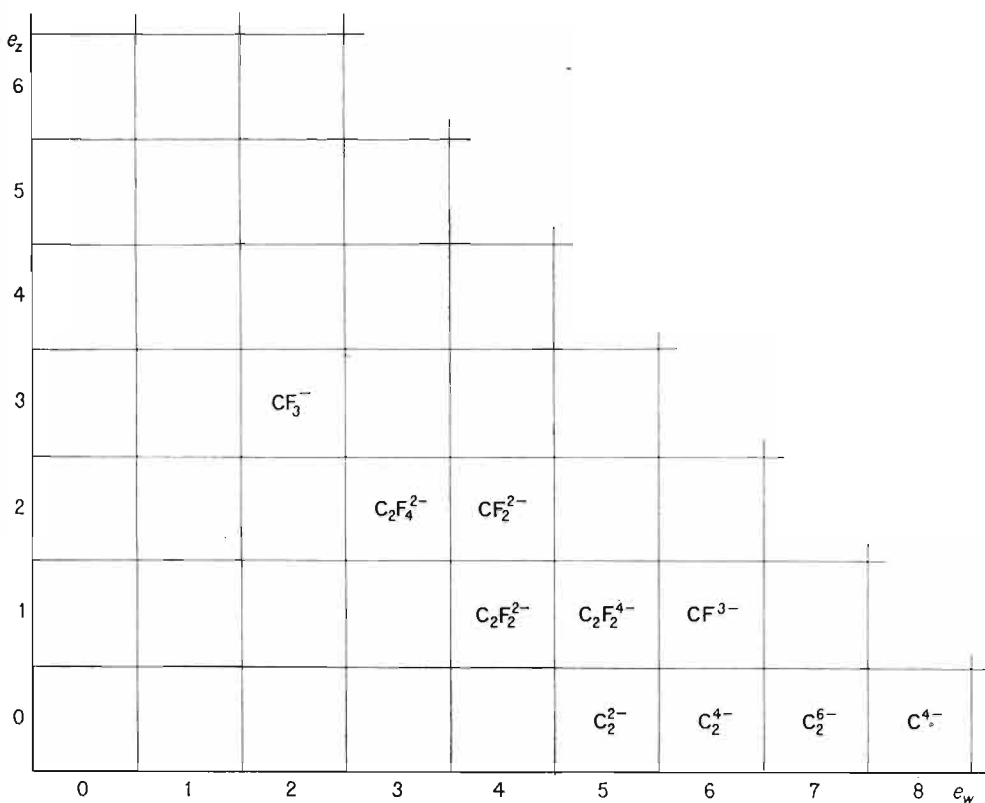


Rys. 6.19. Węglowodory z grupą funkcyjną w siatce klasyfikacyjnej Jurkiewicza

części węglowodorowej na właściwości fizyczne ich połączeń z określonymi grupami funkcyjnymi. Należy w tym celu w stosunku do odpowiedniego fragmentu układu klasyfikacyjnego Jurkiewicza poprowadzić trzecią oś, na której odkłada się wartości liczbowe badanej cechy fizycznej.

W reakcjach chemicznych część węglowodorowa jest z reguły bardziej bierna niż grupa funkcyjna i dlatego szczególnie interesującymi są procesy, w których część węglowodorowa jest niezmienna, a przekształceniu ulega jedynie grupa funkcyjna. W takim przypadku będziemy się posługiwać klasyfikacją morfologiczną drobin prostych, przedstawioną szczegółowo w poprzednich rozdziałach. Temu też problemowi poświęcimy tu znacznie więcej uwagi.

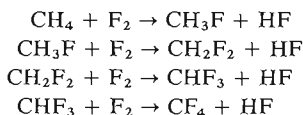
Rozważania nad przekształcaniem węglowych grup funkcyjnych rozpoczniemy od węglowych drobin fluorowców, węglowych drobin tlenu i siarki oraz węglowych drobin azotu. Klasyfikacja fluorowych drobin węgla jest przedstawiona na rys. 2.29. Należy zwrócić uwagę, że jedynie z drobin o ujemnym bilansie ładunku można przez odjęcie elektronów i ewentualne zbilansowanie nadmiaru ładunków ujemnych protonami utworzyć elektroobojętny rodnik wiązany z rodnikiem węglowodorowym. Z tego punktu widzenia zatem jedynie drobin o ujemnym bilansie ładunku (rys. 6.20) mogą stać się grupami funkcyjnymi.



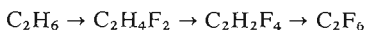
Rys. 6.20. Fluorowe drobin węgla — grupy funkcyjne w klasyfikacji morfologicznej

Interesującym będzie prześledzenie w rzucie bezprotonowym *fluorowych drobin węgla*, przekształcania przez fluorowanie drobin C^{4-} i C_2^{6-} w drobin fluorowe. Podstawnik fluorkowy jest pod względem ładunku równoważny koordynacyjnie jednemu elektronowi. Drobin fluorowe można więc wyprowadzić formalnie przez zastępowanie elektronów anionami fluorkowymi, tak jak to przedstawiono w rozdz. 2. Inny sposób wyprowadzenia

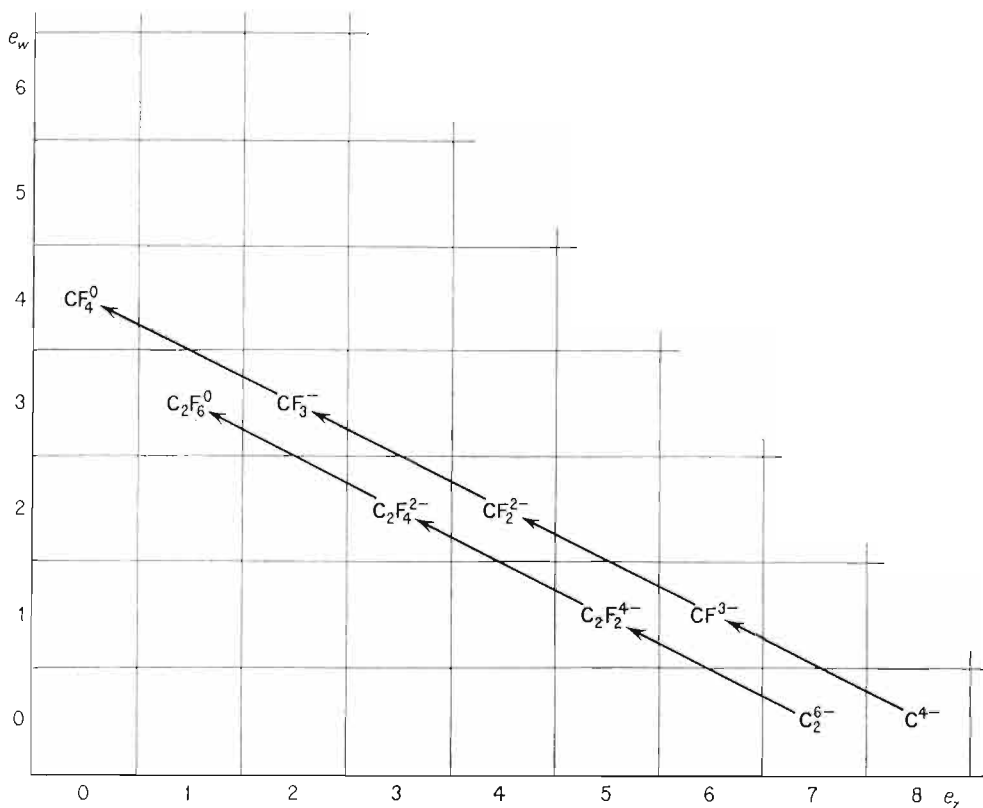
fluorowych drobin węgla, wskazujący jednocześnie na sposób ich otrzymywania, wynika z przebiegu fluorowania prostych węglowodorów:



Procesy te, z punktu widzenia przekształceń substratu głównego — metanu — przedstawiono w rzucie bezprotonowym na rys. 6.21. Analogicznie można rozpatrzyć proces fluorowania etanu:

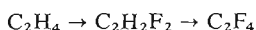


Rzuty bezprotonowe tych drobin leżą względem siebie w takich samych klasyfikacyjnych odstępach, jak rzuty bezprotonowe drobin fluorowych wyprowadzanych z metanu



Rys. 6.21. Fluorowanie metanu i etanu w klasyfikacji morfologicznej

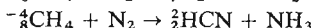
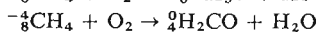
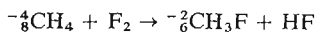
(rys. 6.21). Analogicznie można wyprowadzić drobinę fluorową z etylenu:



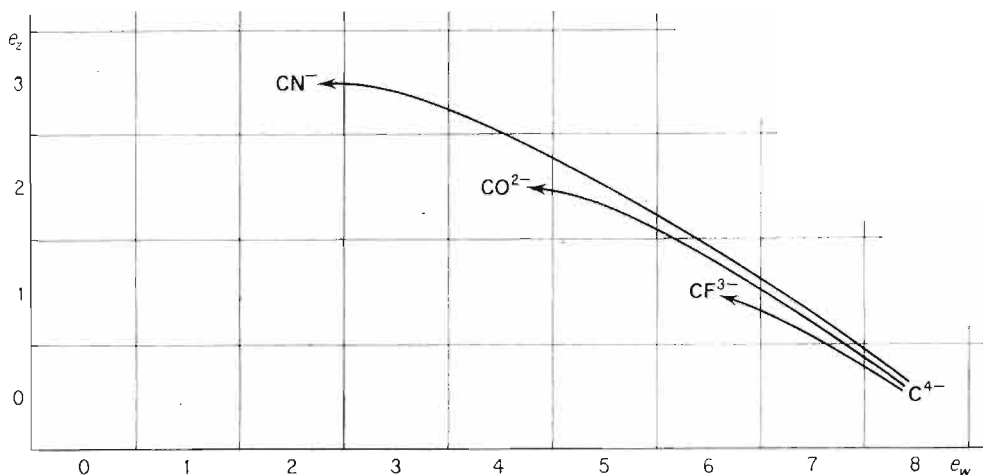
Fluor bardzo energicznie reaguje z węglowodorami i trudno jest otrzymać przez bezpośrednie fluorowanie drobinę z mniejszą liczbą podstawników fluorkowych. Węglowodory zawierające wiązania wielokrotne, jak to już przedstawiono w p. 6.3, w wyniku fluorowania tworzą nasycone pochodne fluorowe, w których rdzenie węgla są powiązane

wiązaniami pojedynczymi. I ten wywód ma więc w zasadzie charakter formalny. Inne fluorowce reagują z węglowodorami nie tak żywo i działając chlorem lub bromem na takie węglowodory, jak metan czy etan, można otrzymać wszystkie wymienione pochodne fluorowcowe. W przypadku występowania wiązania podwójnego, bezpośrednie chlorowanie czy bromowanie jest związane przede wszystkim z likwidacją wiązań wielokrotnych i otrzymaniem odpowiednich pochodnych etanu.

Podobnie jak fluorowce mogą również reagować elektrycznie obojętne homordzeniowe drobiny innych pierwiastków. Rozpatrzmy możliwości reakcji między metanem a cząsteczkowym fluorem F_2 , tlenem O_2 i azotem N_2 :



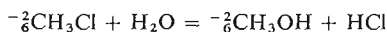
Na podstawie zmian wartości liczb e_z i e_w można wyciągnąć wniosek, iż działanie zarówno fluorem jak tlenem i azotem na metan powoduje przekształcenie się tej drobinę w procesie sprzężonym $e_z + e_w = \text{const}$, przy czym metan reaguje jako redac. Drobiny fluoru, tlenu i azotu są zatem reagentami sprzężonymi typu oxbas. Ten proces sprzężony jest jednak bardziej złożony, gdyż wymianie ulegają nie tylko elektrony, ale również i protony, przy jednoczesnym wprowadzeniu ujemnych podstawników. Procesy te w klasyfikacji rzutów bezprotonowych przedstawiono na rys. 6.22. Mimo podobieństwa tych reakcji, proste



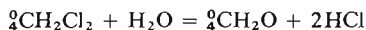
Rys. 6.22. Działanie fluorem, tlenem i azotem na metan w klasyfikacji morfologicznej

i bardziej złożone węglowodory trudno reagują w ten sposób z tlenem cząsteczkowym O_2^0 , a praktycznie nie reagują z cząsteczkowym azotem N_2^0 . Podstawniki tlenowe i azotowe są zatem wprowadzane do węglowodorów innymi pośrednimi metodami.

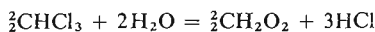
Do najogólniejszych należą metody polegające na zastąpieniu wprowadzonych w drodze bezpośredniego działania podstawników fluorowcowych tlenowymi lub azotowymi przez działanie wodą lub amoniakiem na odpowiednie fluorowcopochodne. W reakcjach tych nie ulega zmianie ani liczba e_z , ani liczba e_w centrum koordynacji — węgla, gdyż wymiana podstawników następuje w relacji ładunek za ładunek. Rozpatrzmy to na przykładach:



Rzut bezprotonowy otrzymanej drobin y z podstawnikiem OH^- oczywiście będzie położony w innym miejscu niż rzut bezprotonowy drobin y CH_3Cl , gdyż ta ostatnia zawiera o 1 proton mniej. W przypadku reakcji:



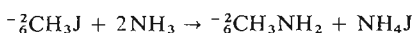
rzuty bezprotonowe obydwu drobin leżą w tym samym miejscu klasyfikacji, gdyż tlenowa drobin a węgla zawiera podstawnik tlenkowy, a liczba rdzeni wodoru w obydwu drobinach jest identyczna. W reakcji:



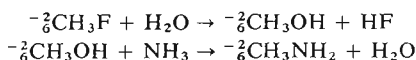
ze względu na istnienie przy rdzeniu węgla jednego podstawnika OH^- rzut bezprotonowy kwasu mrówkowego $\text{CH}_2\text{O}_2(\text{HCOOH})$ leży w innym miejscu niż rzut bezprotonowy tróchlorometanu. Następna z kolei chloropochodna metanu, czterochlorek węgla $^4\text{CCl}_4$, nie reaguje już tak łatwo z dwiema drobinami wody ze względu na swą symetryczną budowę. W reakcji z dwiema drobinami wody mogłaby ona przekształcać się w dwutlenek węgla $^4\text{CO}_2$ i cztery drobin y chlorowodoru.

W analogiczny sposób można poprzez fluorowcopochodną wprowadzać w otoczenie węgla podstawniki azotowe. Liczba struktur podstawników jest tu oczywiście większa, gdyż obok podstawników N^{3-} w otoczeniu centralnego rdzenia węgla mogą wystąpić protonowe elementy strukturalne NH^{2-} i NH_2^- . Pierwszy z nich pod względem ładunku jest równoważny podstawnikowi tlenkowemu, drugi natomiast — fluorkowemu i wodorotlenkowemu.

Działając na jodometan amoniakiem łatwo otrzymuje się *metryloaminę*:

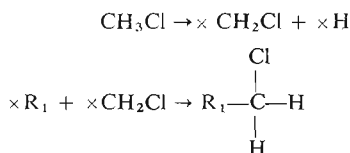


W podobny sposób można również zastąpić anion wodorotlenkowy. Okazuje się, że zamiana podstawnika jest tym łatwiejsza, im mniej spolaryzowane jest wiązanie między wprowadzoną grupą funkcyjną a węglem, co wynika z następujących reakcji:

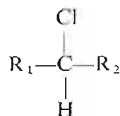


Omówione przemiany, w których podstawniki fluorowcowe zostają zastąpione podstawnikami tlenowymi lub azotowymi i innymi, należą do najważniejszych reakcji fluorowcopochodnych, dzięki którym udaje się wprowadzić w otoczenie rdzeni węgla mniej lub bardziej złożonego szkieletu węglowego inne grupy funkcyjne.

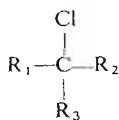
Jak mogliśmy stwierdzić, przy jednym rdzeniu węgla mogą wystąpić różne liczby podstawników fluorowcowych. Rozważając strukturę bardziej złożonych drobin fluorowcopochodnych należy jeszcze wziąć pod uwagę pozycję grupy funkcyjnej w stosunku do całego szkieletu węglowego. Rozpatrzmy to na przykładzie nasyconych węglowodorów łańcuchowych. Jeżeli prosta drobin a węgla z fluorowcem jest wbudowana na końcu łańcucha, to wówczas mówimy, iż znajduje się ona w pozycji *pierwszorzędowej*. Można uważać, iż drobin a ta powstała przez utworzenie rodnika z prostej drobin y fluorowcopochodnej i połączenie go z rodnikiem węglowodorowym R:



Jeśli drobina prosta węgla z fluorowcem, stanowiąca grupę funkcyjną, znajduje się w środku łańcucha, to wówczas mówimy, iż zajmuje ona pozycję *drugorzędową*, jak gdyby pomiędzy dwoma rodnikami węglowodorowymi. Drobinę taką można formalnie wyprowadzić z poprzedniej przez dołączenie w miejsce jednego z wodorów, znajdujących się przy węglu, rodnika węglowodorowego:

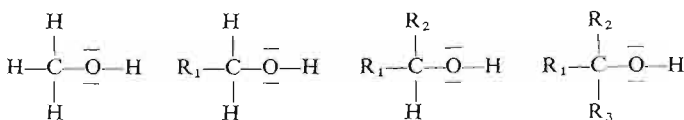


Wreszcie grupa funkcyjna może znaleźć się w rozgałęzieniu łańcucha, w pozycji *trzeciorzędowej*, gdzie jest jak gdyby powiązana z trzema rodnikami węglowodorowymi. Strukturę taką można wyprowadzić zastępując następny wodór rodnikiem węglowodorowym:

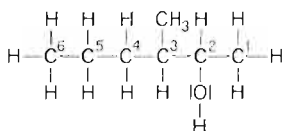


Odminną klasę grup funkcyjnych stanowią proste tlenowe drobiny węgla przedstawione na rys. 2.21. Spośród przedstawionych na rysunku rzutów bezprotonowych prostych tlenowych drobin węgla, do szkieletu węglowego można wprowadzić jedynie takie, w których występuje rdzeń węgla bezpośrednio związany z wodorem. Bezprotonowe są więc te drobiny, które mają w otoczeniu rdzeni węgla elektrony nie biorące udziału w wiązaniach i są obdarzone ujemnym ładunkiem. Drobiny te przedstawiono na rys. 6.23.

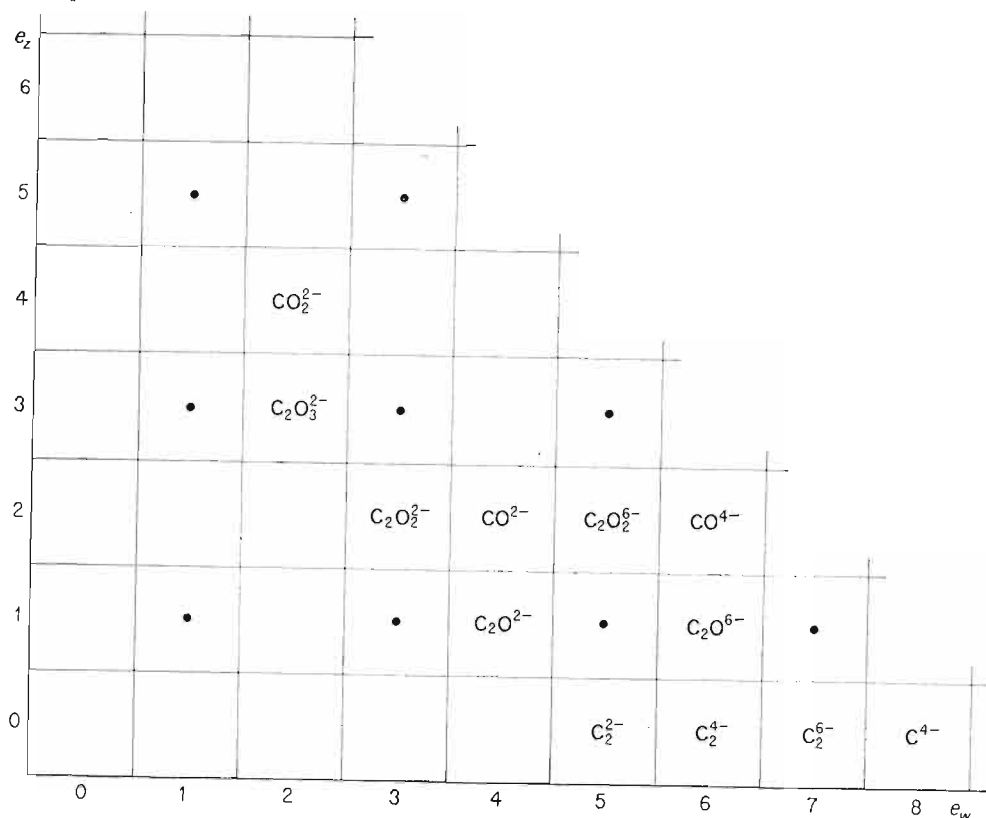
Rozpatrzmy podstawowe typy połączeń, w skład których wchodzi obok szkieletu węglowego *tlenowa grupa funkcyjna*. Podobnie jak w przypadku drobin fluorowcowych wywód formalny można przeprowadzić przez utworzenie z węglowodoru i grupy funkcyjnej rodników, a następnie połączenie ich z sobą. W ten sposób z *alkoholu metylowego* można wyprowadzić trzy klasy połączeń przez kolejne zastępowanie trzech związanych bezpośrednio z węglem rdzeni wodoru z rodnikami węglowodorowymi:



Zgodnie z omówionymi zasadami określania rzędowości węgla, przy którym jest grupa funkcyjna, doszliśmy w ten sposób do *alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych*. Nazwa alkoholu wywodzi się z nazwy węglowodoru przez dodanie końcówki -ol wraz ze wskaźnikiem cyfrowym określającym rdzeń węgla, przy którym występuje grupa OH. Rdzenie węgla szkieletu numeruje się tak, by rdzeń z grupą funkcyjną był oznaczony wskaźnikiem o jak najniższej wartości. Rozpatrzmy to na przykładzie:

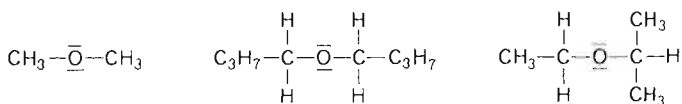


Zgodnie z przyjętymi zasadami alkohol ten nosi nazwę 3-metyloheksanol-2.

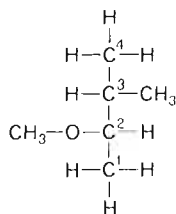
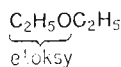


Rys. 6.23. Tlenowe drobiny węgla — grupy funkcyjne w klasyfikacji morfologicznej

Z eteru dwumetylowego można w podobny sposób wyprowadzić formalnie kilka rodzajów związków złożonych — *eterów*, z których do najtrwalszych należą *etery symetryczne*, powstałe przez zastąpienie jednego z wodorów przy każdym rdzeniu węgla identycznymi rodnikami węglowodorowymi:

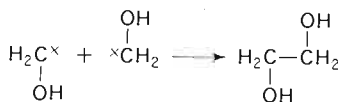


Nazwę eteru tworzy się w następujący sposób: przyrostek -oksy łączy się z nazwą rodnika węglowodorowego zawierającego mniej rdzeni węgla i dodaje nazwę drugiego rodnika; przed nazwą eteru podaje się numer węgla, do którego jest przyłączony tlen w rodniku bardziej złożonym:

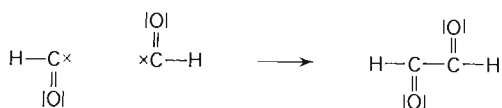


Pierwszy z wymienionych związków to etoksyetan (eter dwuetylowy), drugi natomiast to 2-metoksy-3-metylobutan. Jak widzimy, również i ugrupowanie eterowe — podobnie jak to miało miejsce w alkoholach — może pojawić się w pozycji pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowej.

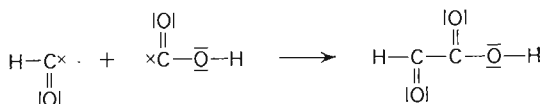
Pochodne *glikolu etylenowego* nie są w chemii organicznej wyróżniane w sensie występowania w nich odrębnej grupy funkcyjnej. Związek ten bowiem można odtworzyć formalnie łącząc z sobą dwa rodniki utworzone z alkoholu metylowego:



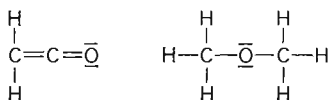
Podobnie i inne drobiny proste o dwurdzeniowym centrum koordynacji, które można analogicznie przedstawić jako kombinacje dwóch prostych drobin o jednordzeniowym centrum koordynacji, nie są uważane za odrębne grupy funkcyjne, a za układ identycznych lub różnych grup funkcyjnych. Spośród wskazanych na rys. 6.23 drobin są to: *gliksal*, będący kombinacją dwóch jednordzeniowych drobin aldehydu mrówkowego:



i *kwas gliksalowy* będący kombinacją aldehydu mrówkowego i kwasu mrówkowego:



Jedynymi drobinami z rys. 6.23, których nie można w ten sposób ująć, są: *keten* i *eter dwumetylowy (metoksymetan)*:



Ostatnio coraz częściej ugrupowanie ketenowe traktuje się na równi z innymi grupami funkcyjnymi.

Z punktu widzenia klasyfikacji morfologicznej drobin prostych, wszystkie drobin y tlenowe przedstawione na rys. 2.21 są równocenne. Jak to przedstawiono w rozdz. 2, drobin y tlenowe węgla o pojedynczym centrum koordynacji przekształcają się w inne drobin y, też z jednym rdzeniem węgla. Podobnie drobin y o centrum dwurdzeniowym przekształcają się bez zmiany liczby rdzeni centralnych. Alkohol metylowy stosunkowo łatwo można przeprowadzić w aldehyd:

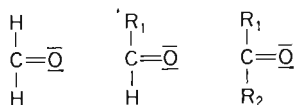


Natomiast glikol etylenowy przekształca się w gliksal:

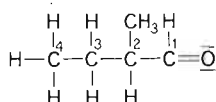


Podobnie reagują też ich pochodne: alkohole można łatwo przekształcić w aldehydy lub ketony, natomiast pochodne glikolu w pochodne glioksalu.

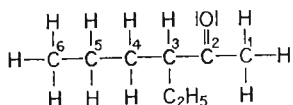
W naszych rozważaniach ograniczymy się przede wszystkim do pochodnych tych drobin węgla, które uznaje się za typowe grupy funkcyjne. Następnym zatem elementem strukturalnym, który można wprowadzić bezpośrednio do szkieletu węglowego, będzie drobina *aldehydu mrówkowego*. Jej pochodne pierwszorzędowe nazywamy *aldehydami*, drugorzędowe natomiast *ketonami*:



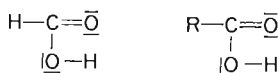
Ponieważ grupa aldehydowa jako pierwszorzędowa znajduje się zawsze na końcu części węglowodorowej, przeto nazwy aldehydów tworzy się przez dodanie przyrostka -al do nazwy węglowodoru. Nomenklatura aldehydów jest o tyle prostsza od nomenklatury ketonów, że nie wymaga zaznaczenia wskaźnikiem cyfrowym położenia grupy funkcyjnej. Rdzenie węgla w głównym łańcuchu węglowym są numerowane począwszy od węgla grupy aldehydowej. Rozpatrzmy to na przykładzie 2-metylobutanalu:



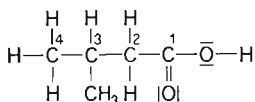
Nazwy ketonów wyprowadza się z nazw węglowodorów przez dodanie przyrostka -on ze wskazaniem położenia w łańcuchu grupy funkcyjnej, np. 3-etyloheksanon-2:



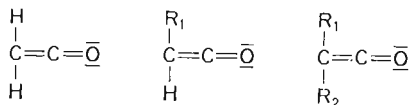
Kolejną drobiną z jednordzeniowym centrum koordynacji, którą można wbudować do szkieletu węglowego, jest drobina *kwasu mrówkowego*. Kwasowa grupa funkcyjna, ze względu na istnienie w kwasie mrówkowym jednego tylko związanego z węglem wodoru, może występować jedynie na końcu łańcucha, a więc w pozycji pierwszorzędowej:



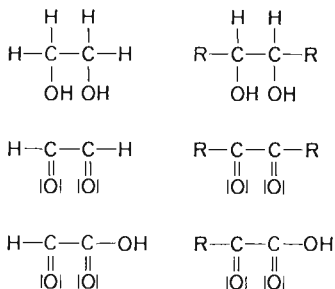
Nazewnictwo kwasów jest więc podobnie proste jak nazewnictwo aldehydów. Nazwy kwasów tworzy się przez dodanie do słowa kwas nazwy węglowodoru z końcówką -owy. Oczywiście łańcuchem głównym w przypadku alkoholi, aldehydów, ketonów oraz kwasów jest najdłuższy łańcuch zawierający grupy funkcyjne. Kwas 3-metylobutanowy ma zatem budowę:



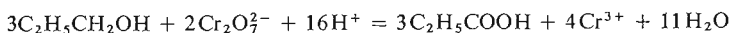
Spośród drobin o dwurdzeniowym centrum koordynacji jedynie przedstawiany już metoksymetan oraz keten są uważane za nieodtworzalne z innych prostszych drobin. Keten nie jest trwały, ale jego pochodne organiczne, zarówno symetrycznie jak i niesymetrycznie podstawione, odznaczają się trwałością i są dobrze poznane:



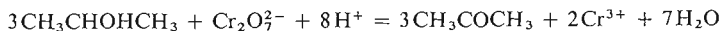
Podobnie i pozostałe drobin o podwójnym centrum koordynacji są związkami macierzystymi dla różnych ich pochodnych, np.:



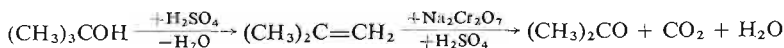
Umieszczenie grupy funkcyjnej w szkieletcie węglowym powoduje nie tylko pewną modyfikację jej właściwości w sensie ilościowym, ale również w wielu przypadkach ograniczenie reaktywności czy też różnorodności metod otrzymywania. Ograniczenia te wynikają z rzędowości grupy funkcyjnej. Jest oczywiste, że przekształcenie grupy funkcyjnej jako reagenta lub pod wpływem reagentów nie powoduje zmiany jej położenia w szkieletcie węglowym i dlatego drobin proste wbudowane na końcu łańcucha węglowego — w pozycji pierwszorzędowej — przekształcają się, zgodnie z zasadami omówionymi w rozdz. 2, w inne drobin o takim samym usytuowaniu w szkieletcie węglowym. I tak alkohole pierwszorzędowe można łatwo przekształcić w aldehydy a następnie w kwasy działając utleniaczem mającym jednocześnie cechy zasady:



Alkohole drugorzędowe utleniają się do ketonów — związków, których grupa funkcyjna znajduje się w położeniu drugorzędowym:



Alkohole trzeciorzędowe oraz ketony (ugrupowania drugorzędowe) są dość odporne na działanie czynników utleniających, gdyż produkt reakcji — grupa karbonylowa CO lub karboksylowa COOH — nie może, jak to już wskazaliśmy, wystąpić w drobinie złożonej w pozycji odpowiednio trzeciorzędowej lub drugorzędowej. Działając mocnymi utleniaczami w środowisku odwadniającym można spowodować utlenienie alkoholu trzeciorzędowego do ketonu, wykorzystując zupełnie inną drogę — przejście przez związek nie-nasycony:

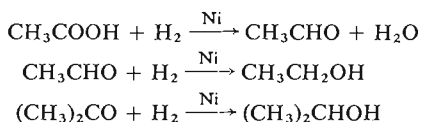


W przypadku ketonów utlenianie przebiega następująco:



Widzimy zatem, że utlenianie alkoholi trzeciorzędowych i ketonów można przeprowadzić jedynie przy jednoczesnej degradacji łańcucha węglowego, prowadzącej do zmiany rzędowości grupy funkcyjnej.

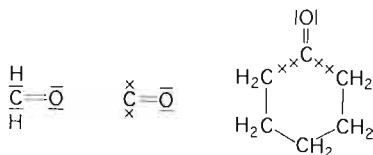
Działanie reduktorami na kwasy lub aldehydy czy ketony prowadzi również jedynie do produktów o odpowiedniej rzędowości. Kwasy można zredukować do aldehydów, a te do alkoholi pierwszorzędowych, ketony zaś do alkoholi drugorzędowych:



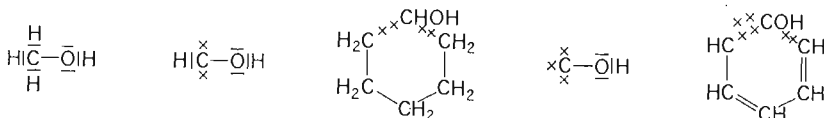
Podobne ograniczenia pojawiają się w zakresie reakcji drobin tlenowych węgla o podwójnym centrum koordynacji wbudowanych w szkielet węglowy.

Innego typu ograniczeniem procesów utleniania-redukcji lub kwasowo-zasadowych drobin prostych, wbudowanych w szkielet węglowy, jest reaktywność części węglowodorowej związku. Z tego punktu widzenia grupy funkcyjne związane z łańcuchowymi węglowodorami nasyconymi albo węglowodorami aromatycznymi można również przekształcić za pomocą energicznie działających reagentów. W przypadku jednak mniej trwałych węglowodorów nienasyconych łatwo może się zdarzyć, że przekształceniu pod wpływem reagenta ulegnie wiązanie wielokrotne między rdzeniami węgla, a nie grupa funkcyjna.

Grupa funkcyjna może być wbudowana również bezpośrednio w pierścień, pod warunkiem, że w drobinie prostej występuje odpowiednia liczba protonów przy rdzeniu węgla. Grupa funkcyjna wywodząca się z kwasu mrówkowego, w którym przy rdzeniu węgla znajduje się tylko jeden proton, nie może wchodzić bezpośrednio w skład pierścienia. Dopiero grupa karbonylowa, wywodząca się z aldehydu mrówkowego HCHO , może stać się elementem budowy pierścienia nasyconego, cykloheksanu:



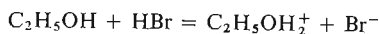
Wodorotlenowa grupa alkoholowa, wywodząca się z drobin alkoholu metylowego CH_3OH , może być bezpośrednio wbudowana do pierścienia nasyconego (cykloheksanol) i benzenowego (fenol):



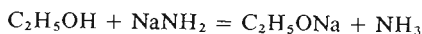
Krótko jedynie przedstawimy inne, główne właściwości chemiczne trzech podstawowych grup funkcyjnych: hydroksylowej, karbonylowej i karboksylowej.

Grupa hydroksylowa w alkoholach ma zarówno słabe cechy zasadowe jak i słabe cechy kwasowe. Właściwości zasadowe wynikają ze zdolności przyłączenia jeszcze jednego

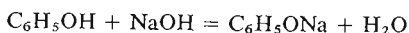
protonu przez anionoid tlenkowy związany bezpośrednio z węglem. Otrzymuje się w ten sposób kation, który w jakimś sensie jest pochodną kationu hydroniowego H_3O^+ :



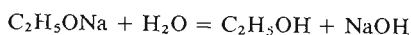
Proces ten przebiega dzięki temu, że kationy wodorowe są związane z tlenem mocniej niż z bromem. Łatwo przewidzieć, że w przypadku działania drobinami wiążącymi protony silniej, niż są one związane w grupie alkoholowej, można doprowadzić do ich odszczepienia. Przykładem tego rodzaju procesu może być reakcja alkoholu z amidkiem sodowym, przebiegająca dzięki większej zdolności drobin azotowej do wiązania protonu:



Kwasowość alkoholi pierwszorzędowych jest większa niż drugorzędowych, a alkohole trzeciorzędowe mają jedynie bardzo słabo zaznaczone cechy kwasowe. Fenole natomiast różnią się w sposób dość zasadniczy od alkoholi, są bowiem stosunkowo mocnymi kwasami, które reagują w roztworach wodnych jak normalne kwasy Arrheniusa:

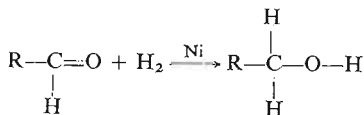


Alkohole nie reagują w ten sposób — w wodzie nie dysocjują na jony, a ich właściwości kwasowo-zasadowe typu Brönsteda uwiadamniają się jedynie w niektórych wybranych reakcjach. Alkoholany są w roztworach wodnych nietrwałe i hydrolizują ilościowo według równania reakcji:



Swoiste właściwości alkoholi wynikają, jak widać, z kwasowo-zasadowych właściwości grupy OH, jej zdolności do oddawania lub przyjmowania protonów.

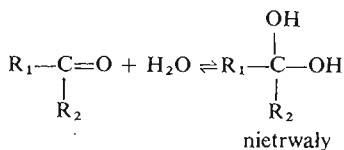
Specyficzne właściwości *ugrupowania karbonylowego* $\text{C}=\text{O}$ występującego w drobinie prostej — aldehydzie mrówkowym i wywodzących się zeń aldehydach oraz ketonach, wynikają z istnienia podwójnego wiązania między rdzeniami węgla i tlenu. Podobnie jak podwójne wiązanie między rdzeniami węgla $\text{C}=\text{C}$, tak i podwójne wiązanie $\text{C}=\text{O}$ wykazuje zdolność do przyłączania różnych drobin polarnych i niepolarnych. Reaktywność wiązania podwójnego między rdzeniami węgla i tlenu w stosunku do reagentów niepolarnych, takich jak np. H_2 , jest jednak mniejsza, gdyż elektrony wiązań, chociaż spolaryzowane, znajdują się pod wpływem oddziaływania dwóch różnych rdzeni ($\text{C}^{4+}\text{O}^{6+}$) o większym sumarycznym ładunku niż w przypadku elektronów podwójnego wiązania między dwoma rdzeniami węgla (C^{4+}). Uwodornianie zatem aldehydów i ketonów przebiega trudniej niż uwodornianie alkenów i prowadzi do otrzymania alkoholi:



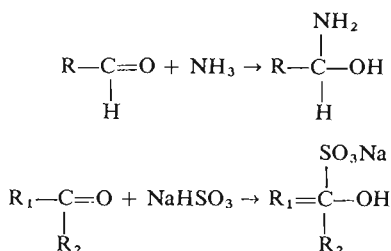
W podanych wzorach uwzględniono jedynie elektrony wiązań pomijając inne elektrony walencyjne. Takie postępowanie jest często stosowane w przypadku przedstawiania struktur związków złożonych.

Reaktywność w stosunku do drobin polarnych jest natomiast u aldehydów większa niż u alkenów wskutek stosunkowo znacznej polaryzacji wiązania podwójnego. Alkeny np. trudno reagują z wodą, podczas gdy aldehydy i ketony reagują z wodą łatwo już w tempe-

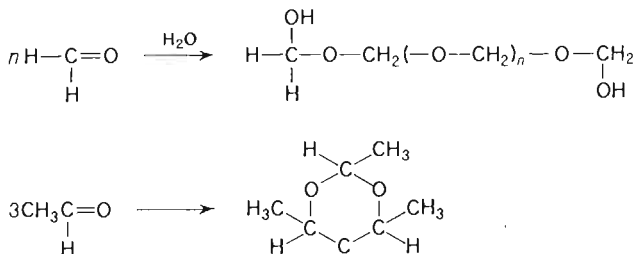
raturze pokojowej:



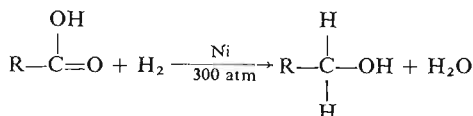
Przyłączeniu do wiązania podwójnego grupy karbonylowej ulegają również inne drobiny polarne:



Podwójne wiązanie grupy karbonylowej umożliwia polimeryzację aldehydów prowadzącą do połączeń łańcuchowych albo pierścieniowych:

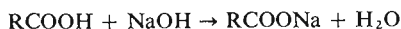


Analizując strukturę drobinę kwasu mrówkowego, stanowiącego połączenie podstawowe, z którego wywodzą się kwasy organiczne, można przewidywać, że właściwości grupy karboksylowej COOH winny z jednej strony wynikać z istnienia wiązania podwójnego między rdzeniami węgla i tlenu i przypominać cechy wiązania podwójnego w grupie karbonylowej, a z drugiej strony — dzięki istnieniu ugrupowania COH — winny pojawiać się pewne cechy przypominające alkohole. Jednak wzajemny wpływ rdzeni tlenu, związanych w grupie karboksylowej wiązaniem podwójnym i pojedynczym, wywołuje dalsze różnice w reaktywności kwasów organicznych w stosunku do aldehydów i alkoholi. Reakcje przyłączania do podwójnego wiązania C=O w grupie karboksylowej są niezwykle trudne do przeprowadzenia. Jedynie uwodornianie kwasów, przebiegające zresztą niełatwo i to pod wysokim ciśnieniem w obecności katalizatora niklowego, prowadzące w rezultacie do alkoholi, mogłyby być uważane za proces przyłączenia wodoru do grupy C=O:



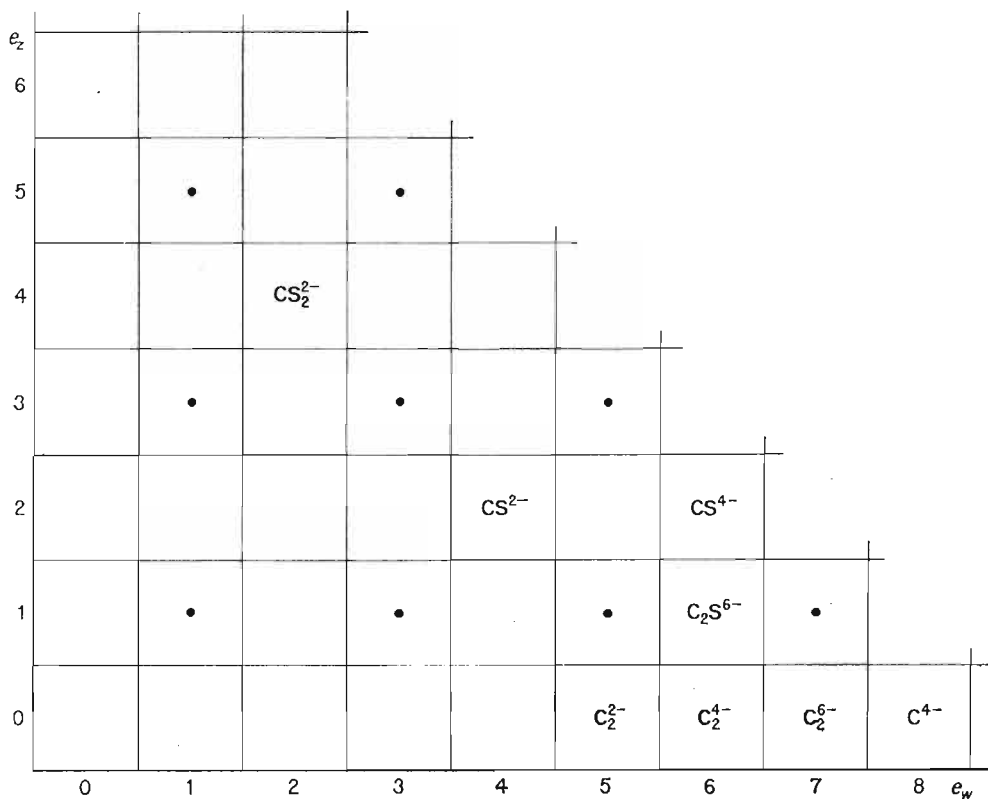
Podobnie i reaktywność grupy OH jest inna niż w alkoholach. Związany w niej wodór ma dużo mocniejsze właściwości kwasowe wskutek większego stopnia utlenienia węgla

w grupie karboksylowej w porównaniu z grupą karbonylową. Stąd też związki te są kwasami już nawet w sensie Arrheniusa, gdyż dysocjują w roztworach wodnych i reagują z zasadami:



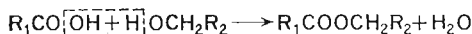
Kwasy te należą jednak do słabych, a ich moc maleje wyraźnie wraz ze wzrostem liczby rdzeni węgla w części węglowodorowej.

Podstawnik wodorotlenkowy jako całość jest jednak słabiej związany z centralnym rdzeniem węgla w kwasie niż w alkoholu, wskutek czego działanie na kwas alkoholemi

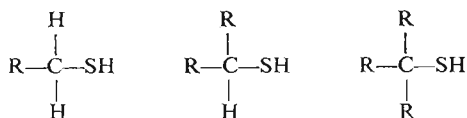


Rys. 6.24. Siarkowe drobiny węgla — grupy funkcyjne w klasyfikacji morfologicznej

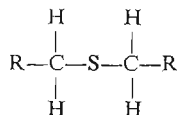
w środowisku bardzo mocnych kwasów Arrheniusa, takich jak np. kwas siarkowy, cofających silnie dysocjację kwasu karboksylowego, prowadzi do wydzielenia wody z grupy OH kwasu i wodoru z grupy OH alkoholu, w wyniku czego powstaje *ester*:



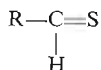
Podobnym do układu połączeń tlenowych węgla jest układ węglowych połączeń siarki, wywodzących się z prostych siarkowych drobin węgla (rys. 6.24). Można tu wymienić *tioalkohole*:



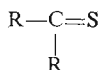
tioetery:



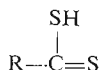
tioaldehydy:



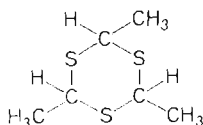
tioketony:



oraz *tiokwasy:*



Różnice właściwości związków wywodzących się z siarkowych drobin węgla i związków wywodzących się z tlenowych drobin węgla wynikają przede wszystkim z odmienności pierwiastków będących podstawnikami koordynacji. Podwójne wiązanie pomiędzy rdzeniami siarki i węgla jest mniej trwałe niż wiązanie podwójne między rdzeniami tlenu i węgla i wykazuje znacznie większą zdolność do polimeryzacyjnego wiązania identycznych drobin, w wyniku czego tioaldehydy i tioketony występują jedynie w postaci polimerów:

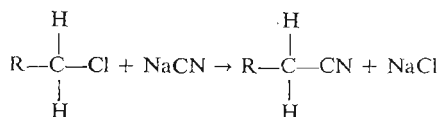


Analogie między połączeniami tlenowęglowymi i siarkowęglowymi przypominają podobieństwa między drobinami fluorowęglowymi, chlorowęglowymi itd. Oprócz związków wywodzących się z siarkowych drobin węgla znamy także, w których jako grupy funkcyjne występują proste drobinny tlenowe siarki. Związki te zostaną przedstawione w następnym paragrafie.

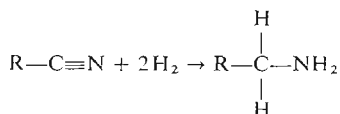
Do najważniejszych *azotowych drobin węgla* należy cyjanowodor HCN , z którego wyprowadza się *nitryle* (rys. 6.25). Połączenia te wyprowadza się formalnie z kwasu cyjanowodorowego:



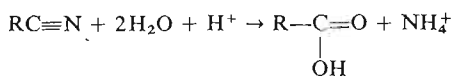
Nitryle otrzymuje się z fluorowcopochodnych działaniem cyjanków:



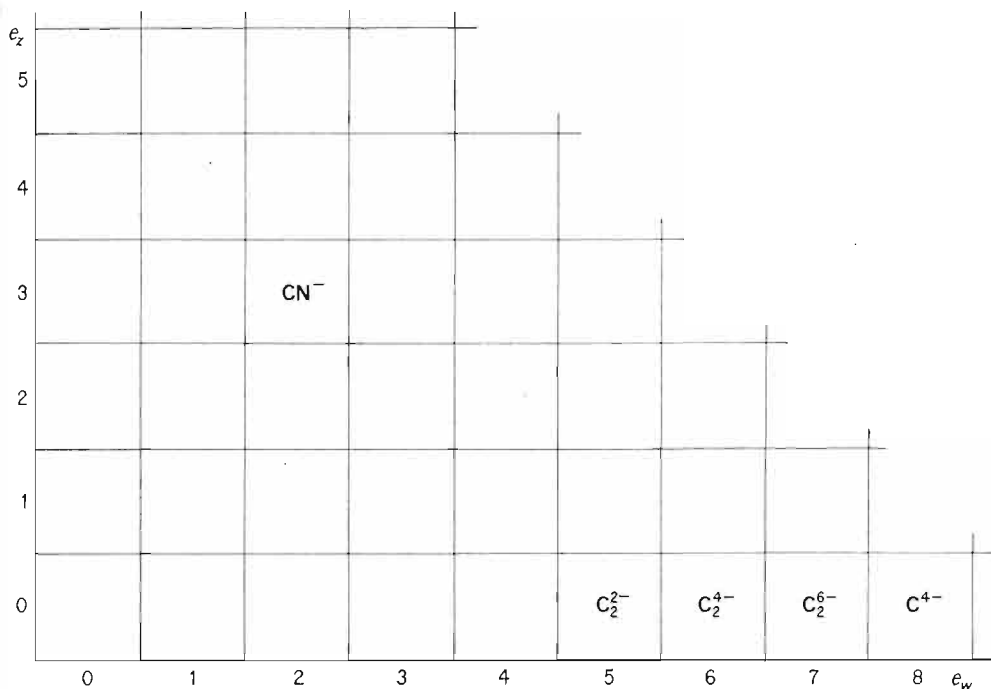
Potrójne wiązanie w nitrylach ma szereg wspólnych cech z potrójnymi wiązaniem alkinów. Uwidacznia się to w szczególności w procesie uwodorniania (redukcji), prowadzącym do otrzymania *amin*:



Znaczna zdolność azotu do wiązania protonów powoduje, że nitryle hydrolizują łatwo w środowisku mocnych kwasów — przechodzą w kwasy karboksylowe i sole amonowe:



Należy zwrócić uwagę, że niektóre — zarówno tlenowe jak i azotowe — drobin węglę mogą być klasyfikacyjnie ujmowane w różny sposób: albo jako wywodzące się z prostych

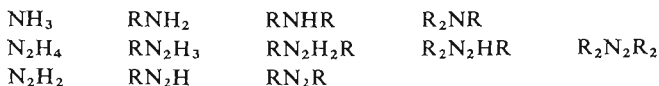


Rys. 6.25. Azotowe drobin węglę — grupy funkcyjne w klasyfikacji morfologicznej

tlenowych czy azotowych drobin węgla, albo też jako pochodne homordzeniowych protonowanych drobin tlenu czy azotu. Spośród tlenowych związków węgla należą do nich alkohole i etery, które można wyprowadzić z wody:



Spośród związków azotowych węgla należą do nich *aminy*, *hydrazydy* i *dwuiminy* wywodzące się z amoniaku, hydrazyny i dwuimidu:



Z wielu względów bardziej celowym jest ujęcie tych właśnie azotowych drobin węgla wraz z innymi pochodnymi azotu, w których jako grupy funkcyjne występują również proste drobin tlenoazotowe. Ponieważ tlen może stanowić centrum koordynacji tylko w

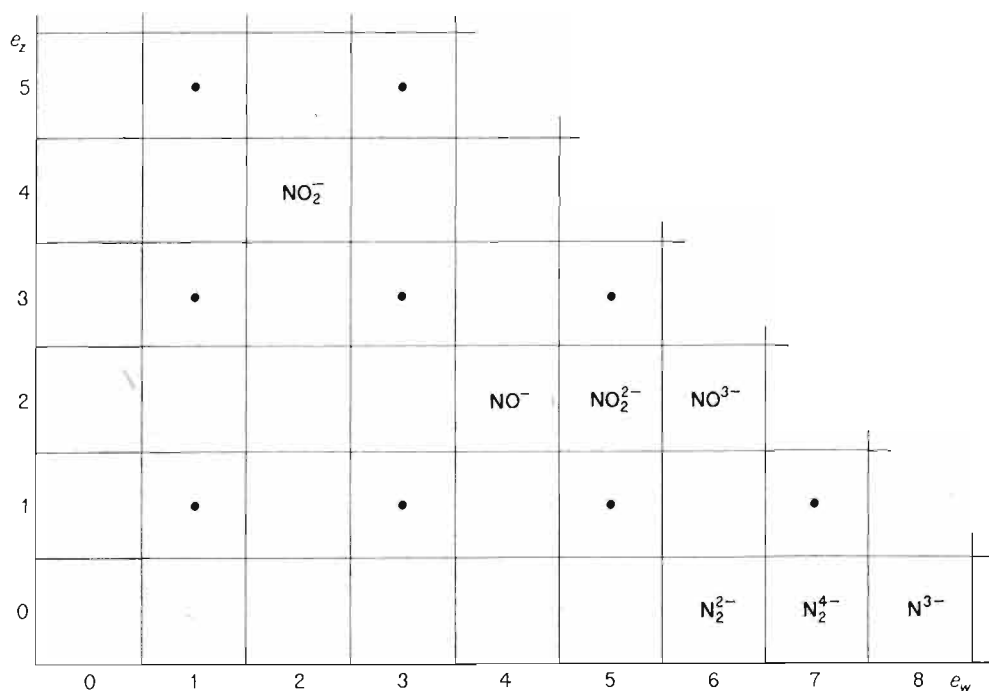
przypadku jego dwóch drobin fluorowych, przeto tlenowe grupy funkcyjne wywodzą się jedynie spośród tlenowych drobin węgla.

6.6. Heteropierwiastkowe drobin siarki i azotu jako grupy funkcyjne

W szkielet węglowy można wbudować nie tylko fluorowe, tlenowe czy azotowe drobin węgla, ale również drobin, w których centrum koordynacji stanowi pierwiastek inny niż węgiel. Można np. wprowadzić do łańcucha czy pierścienia węglowodorowego szereg drobin azotowych przedstawionych na rys. 2.9, jak i np. szereg drobin siarki przedstawionych na rys. 3.6. I w tym przypadku (podobnie jak w przypadku drobin węglowych) warunkiem niezbędnym do wbudowania drobin w węglowodór jest istnienie przy rdzeniu centralnym wolnej pary elektronowej przy ujemnym bilansie ładunku drobin jako całości. Tylko w takiej bowiem sytuacji przez odjęcie elektronów można utworzyć elektrycznie obojętny rodnik łączący się z rodnikiem węglowodorowym.

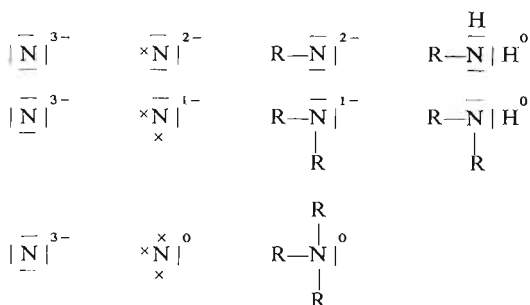
Zagadnienie to omówimy nieco bardziej szczegółowo na przykładzie pierwiastka pierwszego okresu rdzeniowego — azotu oraz pierwiastka drugiego okresu rdzeniowego — siarki.

Rozpoczynając rozważania od *homo-* i *heteropierwiastkowych drobin azotu* przypomnijmy sobie te drobin azotu, które przy ujemnym bilansie ładunku mają wolne elektrony związane z rdzeniem centralnym (rys. 6.26).

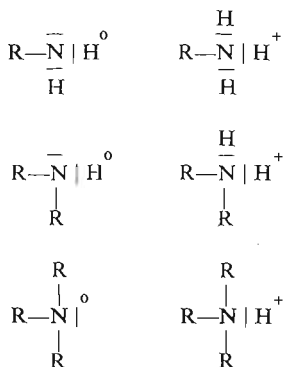


Rys. 6.26. Tlenowe drobin azotu — grupy funkcyjne w klasyfikacji morfologicznej

Metoda wyprowadzania węglowodorów z wbudowanymi węglowymi grupami funkcyjnymi, przedstawiona w poprzednim paragrafie, nawiązywała bardziej do tradycji. Rzut bezprotonowy drobin był najpierw protonowany, a następnie przez odłączenie atomu wodoru otrzymywano rodniki grupy funkcyjnej, który łączono z rodnikiem węglowodorowym. Na przykładzie azotowych i siarkowych grup funkcyjnych przedstawimy nieco inny, prostszy sposób wyprowadzania związków, powiązany z klasyfikacją rzutów bezprotonowych drobin. Polega on na utworzeniu bezprotonowego rodnika przez odjęcie jednego elektronu, połączenie go z rodnikiem węglowodorowym, a później dopiero dołączenie niezbędnej do zbilansowania ładunku liczby protonów. Rozpatrzmy to na przykładzie rzutu bezprotonowego amoniaku — anionu azotkowego N^{3-} . Otrzymane w ten sposób drobinę złożone mają ujemny bilans ładunku. Równoważąc go odpowiednią liczbą protonów dochodzi się do *amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych*:

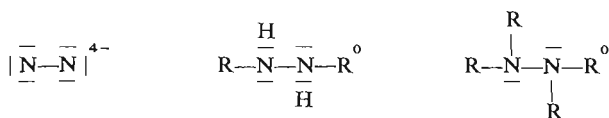


Azot ma znaczną zdolność do wiązania elektronów w obrębie wolnych orbitali walencyjnych, co prowadzi w rezultacie do możliwości istnienia złożonych *kationów amoniowych*:

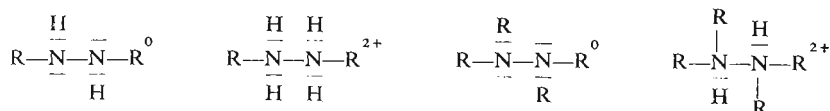


Wszystkie z wyprowadzonych pierwszo-, drugo-, trzecio- i czwartorzędowych kationów amoniowych mają jednododatni bilans ładunku i wchodzi w skład związków typu soli wraz z ujemnymi przeciwjonami, np. anionami chlorkowymi.

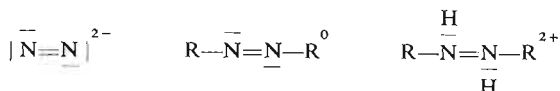
W podobny sposób można wyprowadzić organiczne pochodne *hydrazyny*, spośród których pochodne symetryczne odznaczają się większą trwałością:



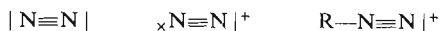
I w tym przypadku istnieją drobiny złożone o ładunkach dodatnich — *kationy hydrazoniowe*:



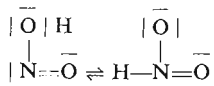
Przedstawimy wreszcie wyprowadzenie pochodnych węglowodorowych dwuimidu:



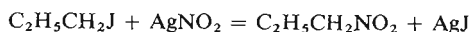
Prowadząc dalej rozumowanie tą samą metodą rozważmy możliwości wprowadzenia do rodnika węglowodorowego drobiny azotu. Rozważania te, podobnie jak i poprzednie wyprowadzenia możliwych teoretycznie struktur, mają charakter czysto formalny i nie wiążą się z metodyką otrzymywania związków. Wolny azot N_2 jest drobiną bardziej trwałą — nie reaktywną, stąd też w drodze reakcji bezpośredniej, nawet przy zastosowaniu odpowiednich reagentów, nie reaguje on z węglowodorami. Formalne rozumowanie prowadzi jednak do wniosku, iż drobina ta może być wbudowana w łańcuch węglowodorowy, mimo iż nie ma ujemnego bilansu ładunku, przez co po odjęciu jednego elektronu w celu utworzenia rodnika powstaje element strukturalny o dodatnim bilansie ładunku:



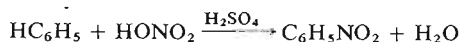
Do węglowodoru można wbudować również proste drobiny tlenowe. Rozpatrzmy to na przykładzie kwasu azotawego HNO_2 . *Związki nitrowe*, jako pochodne kwasu azotawego, a właściwie jego tautomerycznej odmiany, w której proton jest powiązany bezpośrednio z azotem:



można otrzymywać działając azotynami na fluorowcopochodne. Metoda ta jest stosowana do otrzymywania nitroalkanów:



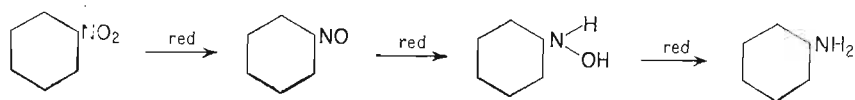
Wprowadzanie grupy nitrowej do związków aromatycznych, z powodu mniejszej podatności pierścienia benzenowego na utlenianie, zachodzi pod wpływem tzw. mieszaniny nitrującej, w skład której wchodzi stężony kwas siarkowy i kwas azotowy. W czasie reakcji kwas azotowy ulega redukcji przy jednoczesnym utlenieniu jednego rdzenia węgla w pierścieniu benzenowym. Reakcja ma przebieg złożony; ujmuje ją równanie:



Związki nitrowe są stosunkowo łatwe do otrzymania i dlatego są najczęściej wybieranymi substratami do otrzymywania innych pochodnych azotowych.

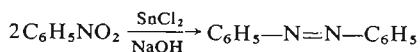
W rozdziale 2 wykazano, że nieorganiczne pochodne kwasu podazotawego wywodzą się z bimeru $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, podczas gdy pochodne organiczne tego związku zawierają podstawiony rodnikiem węglowodorowym monomer HNO . Dzięki temu redukcja *nitrobenzenu*, która

jest łatwa do przeprowadzenia (nitrobenzen ma bowiem wyraźne właściwości utleniające), prowadzi poprzez nitrozobenzen, fenylohydroksyloaminę do aniliny (rys. 6.26):

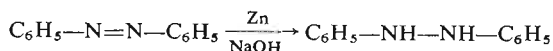


Proces odwrotny jest znacznie trudniejszy do przeprowadzenia — utlenianie amin do nitro-związków wymaga działania mocnych utleniaczy, takich jak np. nadtlarki.

Działając na związki nitrowe mocniejszymi reduktorami w środowisku alkalicznym, można przeprowadzić redukcję tych związków inną drogą — bezpośrednio w linii $e_z + e_w = 6$ i dojść do azobenzenu — pochodnej dwuimidu H_2N_2 :

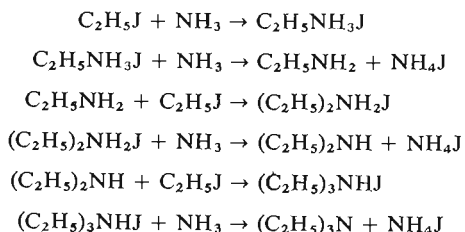


Przez redukcję azobenzenu metalicznym cynkiem można z kolei otrzymać hydrazobenzen, który jest pochodną hydrazyny:



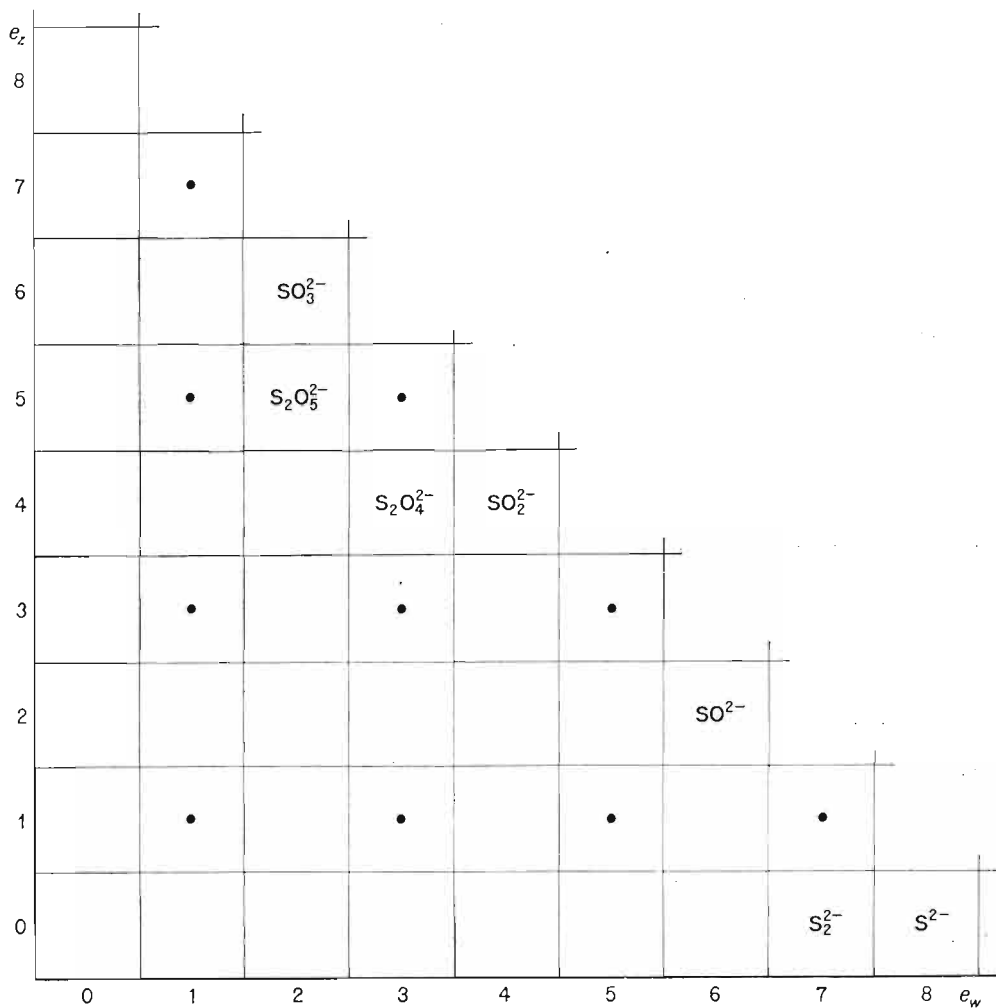
W tym ogólnym przeglądzie metod otrzymywania pochodnych azotowych ograniczyliśmy się jedynie do najprostszych przekształceń wynikających z wzajemnego rozmieszczenia drobin prostych azotu, stanowiących grupy funkcyjne. Szczególne znaczenie aromatycznych związków nitrowych stało się przyczyną, dla której obrano jako przykład te właśnie pochodne azotowe.

Z kolei nieco uwagi poświęcimy metodom otrzymywania amin różnej rzędowości. Procesy te mają charakter reakcji kwasowo-zasadowych. Metoda otrzymywania pierwszorzędowych amin alifatycznych i kolejnego ich przekształcania w drugo- i trzeciorzędowe polega na wykorzystaniu reakcji między jodkiem alkilu i amoniakiem:



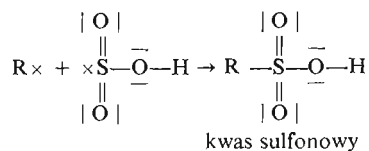
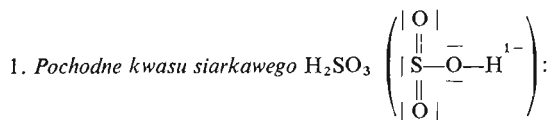
Spośród tlenowych i beztlenowych prostych drobin siarki można wbudować w węglowodór te, w których w otoczeniu rdzenia centralnego występują wolne pary elektronowe. Drobiny takie zestawiono na rys. 6.27.

Wśród przedstawionych na rys. 6.27 drobin znajdują się i takie, których nie otrzymano w stanie wolnym, a jedynie jako grupy funkcyjne w węglowodorze. Należą do nich drobina SO^{2-} oraz jej pochodna protonowana HSO^- .

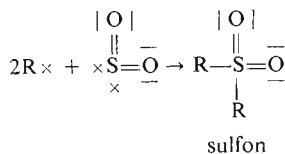
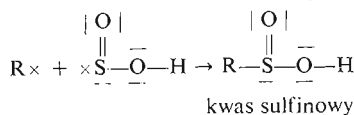


Rys. 6.27. Tlenowe drobiny siarki — grupy funkcyjne w klasyfikacji morfologicznej

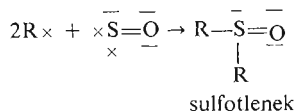
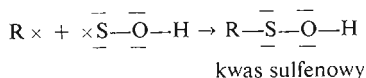
Zgodnie z przedstawioną uprzednio metodą wywodu zestawimy związki złożone, składające się z części węglowodorowej i prostej drobiny tlenowej siarki.



2. Pochodne kwasu sulfoksylogowego H_2SO_2 $\left(\begin{array}{c} | \text{O} | \\ || \\ \text{S} - \text{O} - \text{H}^{1-} \end{array} , \begin{array}{c} | \text{O} | \\ || \\ \text{S} = \text{O}^{2-} \end{array} \right)$:

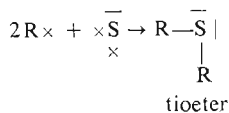
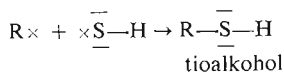


3. Pochodne nie wyodrębnionego kwasu H_2SO $\left(\begin{array}{c} | \text{O} | \\ | \text{S} - \text{O} - \text{H}^{1-} \end{array} , \begin{array}{c} | \text{O} | \\ | \text{S} = \text{O}^{2-} \end{array} \right)$:

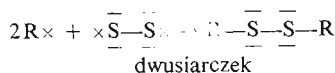


Z drobin beztlenowych S^{2-} i S_2^{2-} wyprowadzimy omówione już tioalkohole i tioetery oraz dwusiarczki:

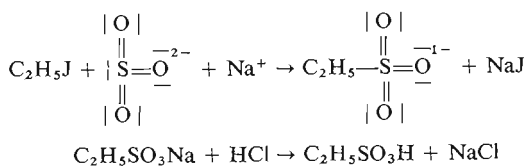
1. Pochodne siarkowodoru H_2S $\left(\begin{array}{c} | \text{S} - \text{H}^{1-} \\ | \text{S}^{2-} \end{array} \right)$:



2. Pochodne dwusiarkowodoru H_2S_2 $\left(\begin{array}{c} | \text{S} - \text{S}^{2-} \end{array} \right)$:

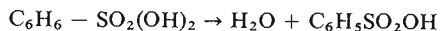


Do najważniejszych związków węgla z tlenosiarkową grupą funkcyjną należą *kwasy sulfonowe*. Kwasy sulfonowe z nasyconym łańcuchowym otrzymuje się najłatwiej przez działanie siarczynem sodowym na fluorowcopochodną alkilową:

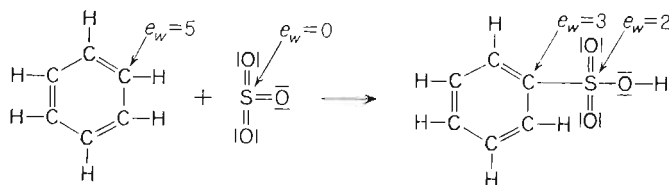


Sulfonowe kwasy aromatyczne, dzięki znacznie większej odporności pierścieni benzenowych, otrzymuje się podobnie jak pochodne nitrowe przez działanie stężonym kwasem siarkowym, który jako sprzężony utleniacz przechodzi w pochodną kwasu siarkawego

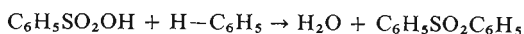
w reakcji z reduktorem — węglem z pierścienia benzenowego:



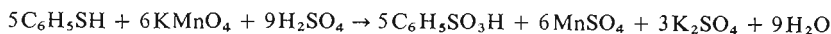
Lepszą wydajność uzyskuje się działając tzw. *oleum* — dymiącym kwasem siarkowym, który jest roztworem trójtlenku siarki SO_3 w kwasie siarkowym H_2SO_4 . Trójtlenek siarki reaguje energicznie jako utleniacz w myśl równania reakcji:



Obok głównego produktu reakcji, którym jest *kwas benzenosulfonowy* (lub benzenodwu-sulfonowy, jeśli stężenie dymiącego kwasu siarkowego jest większe), otrzymuje się również niewielkie ilości *sulfonu*:

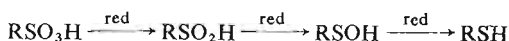


Inną metodą otrzymywania kwasów fenylosulfonowych, wynikającą z klasyfikacji związków siarki, jest utlenianie tiofenoli będących pochodnymi alkoholi. Działając mocnymi utleniaczami, takimi jak np. nadmanganian potasowy, można przeprowadzić tiofenol w kwas benzenosulfonowy (podobnie jak przez utlenianie aminy można w zasadzie otrzymać związek nitrowy):



Utlenianie tioalkoholi — związków łańcuchowych — jest trudniejsze ze względu na mniejszą odporność rodnika węglowodorowego na działanie mocnych utleniaczy.

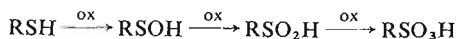
Inne połączenia węglowodorów z prostymi tlenowymi drobinami siarki mają znacznie mniejsze zastosowanie i metodyka ich otrzymywania nie została tak szczegółowo zbadana. Możliwości ich syntezy wynikają z klasyfikacji przedstawionej na rys. 6.27. Działanie reduktorami na kwasy sulfonowe powinno prowadzić do kwasów sulfonowych, sulfenowych i tioalkoholi:



Podobnie redukcja sulfonu prowadzi przez sulfotlenek do tioeteru:



i odwrotnie, przez utlenianie tioalkoholi otrzymuje się w końcu kwasy sulfonowe:



a przez utlenianie tioeterów — sulfotlenki i sulfony:



W niniejszym paragrafie przedstawiono na przykładzie dwóch pierwiastków: azotu z pierwszego okresu rdzeniowego i siarki z drugiego okresu rdzeniowego, możliwości wbudowywania drobin prostych, jako grup funkcyjnych, do węglowodorów. Podobnie można wyprowadzić związki z innymi drobinami prostymi i węglowodorami, jeśli tylko elektroujemność pierwiastka centralnego drobin prostych będzie wystarczająco duża.

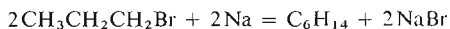
Przykładem może być drobina tlenowa fosforu $\text{HPO}(\text{OH})_2$, z której wywodzą się kwasy fosfonowe RPO_3H_2 .

Oczywiście grupami funkcyjnymi mogą być nie tylko proste drobiny tlenowe silnie elektroujemnych pierwiastków, ale również ich drobiny fluorowe, chlorowe, siarkowe i azotowe czy wreszcie drobiny heteropodstawnikowe.

B. Metody eksperymentalne

6.7. Preparatyka wybranych związków organicznych

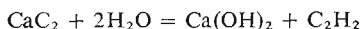
***n*-Heksan.** Głównym źródłem węglowodorów jest ropa naftowa i węgiel kamienny oraz produkty ich wstępnej przeróbki. Niekiedy jednak pojawia się w laboratorium konieczność otrzymania określonego węglowodoru. Jedną z bardzo typowych reakcji jest synteza Wurtza. Reakcja syntezy np. *n*-heksanu z bromku *n*-propylowego przebiega według równania:



Reakcję prowadzi się w kolbie okrągłodennej, bardzo starannie osuszonej, pod wydajną chłodnicą zwrotną, najlepiej dwupłaszczową, której wylot zabezpiecza się przed wilgocią rurką wypełnioną chlorkiem wapnia. Wszystkie te ostrożności są niezbędne ze względu na wprowadzenie metalicznego sodu do reakcji. Przechowywany w nafcie sól osusza się za pomocą bibuły i, po skrojeniu gromadzących się na powierzchni produktów reakcji tego czynnego metalu, czysty kawałek dzieli się szybko na małe porcje i umieszcza w naczyniu z eterem uprzednio osuszonym za pomocą sodu. Czysty sól wprowadza się do przygotowanej kolby i następnie wlewa się porcjami osuszony za pomocą siarczanu magnezowego bromek *n*-propylowy. Reakcja powinna rozpocząć się samorzutnie po wlewniu przez chłodnicę zwrotną pierwszej porcji bromku *n*-propylowego. Można to rozpoznać po tym, iż sól przybiera zabarwienie niebieskie. Gdy szybkość reakcji zmaleje, dodaje się kolejne porcje bromku.

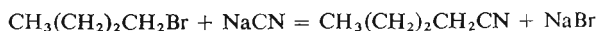
Po ukończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną pozostawia się na ok. 30 min, po czym z wkraplacza, umocowanego w miejsce rurki z chlorkiem wapniowym, wlewa się kroplami alkohol etylowy, a następnie tyle samo wody destylowanej. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny w celu zhydrolizowania nie przereagowanego bromku *n*-propylowego. Wreszcie wlewa się do kolby wody w dużym nadmiarze i oddziela górną warstwę zawierającą *n*-heksan.

Acetylen. Acetylen C_2H_2 łatwo można otrzymać w skali laboratoryjnej przez hydrolizę węgliku wapniowego (karbidu). Proces przedstawiono klasyfikacyjnie na rys. 6.28. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:

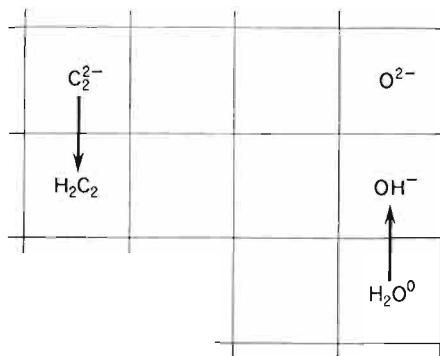


Ten gazowy związek można otrzymać w następujący sposób: do suchej kolby destylacyjnej, do której wsypuje się węgiel wapnia, zamkniętej od góry rozdzielaczem z wodą, wkrapla się powoli wodę.

Cyjanek *n*-butylu. Otrzymuje się go w reakcji bromku *n*-butylu z cyjankiem sodowym:



Do kolby zamkniętej chłodnicą zwrotną wprowadza się sproszkowany cyjanek sodowy i wodę. Po rozpuszczeniu soli roztwór ogrzewa się i dodaje roztworu bromku *n*-butylu w alkoholu metylowym. Roztwór ogrzewa się przez 1,5 doby na łaźni wodnej, tak by



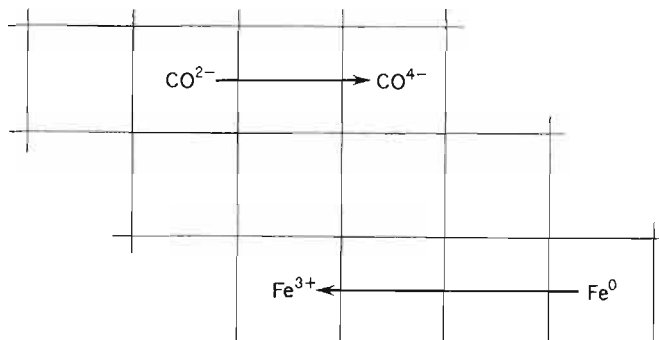
Rys. 6.28

utrzymywać bardzo wolne wrzenie roztworu. Następnie kolbę chłodzi się i odsąca bromek sodowy. Przesącz przenosi się do kolby kulistej zaopatrzonej w kolumnę destylacyjną i zbiera się frakcję do temp. 70°C (oddestylowanie alkoholu metylowego). Następnie łączy się kolbę z chłodnicą Liebiga i destyluje się dalej roztwór aż do całkowitego oddzielenia cyjanku *n*-butylu spływającego z chłodnicy w postaci oleistych kropeł. Destylat przenosi się do rozdzielacza i oddziela górną warstwę produktu. Cyjanek *n*-butylu może być oczyszczany dalej przez ponowną destylację po osuszeniu za pomocą bezwodnego chlorku wapniowego.

Kwas *n*-walerianowy. Otrzymuje się go przez hydrolizę cyjanku *n*-butylu:



Do kolby kulistej ze sprawnie działającą chłodnicą zwrotną wprowadza się cyjanek *n*-butylu i roztwór wodny wodorotlenku sodowego. Mieszaninę ogrzewa się bezpośrednio aż do wrzenia. Po około pięciu godzinach znika warstwa cyjanku *n*-butylu, co świadczy o ukończeniu reakcji. Następnie wprowadza się przez chłodnicę zwrotną wodę, a potem ostrożnie, energicznie chłodząc, kwas siarkowy (1:1). Odsąca się osad i oddziela górną warstwę kwasu *n*-walerianowego. Otrzymany w ten sposób surowy produkt oddestylowuje się zbierając frakcję w temp. $184 \pm 1^\circ\text{C}$.



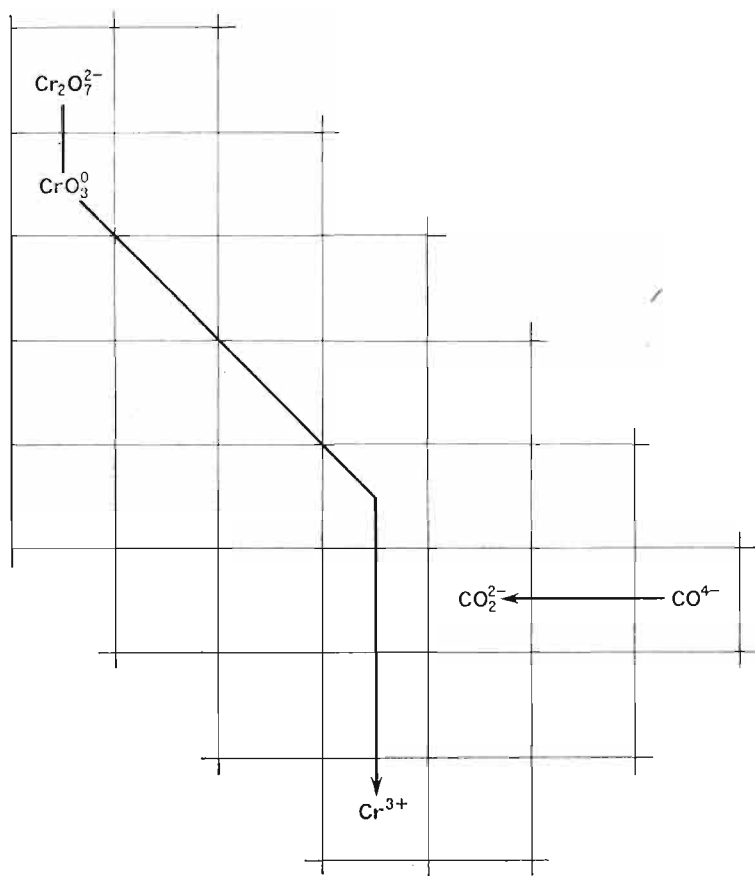
Rys. 6.29

Alkohole (heptanol). Alkohole otrzymuje się stosunkowo prosto przez redukcję kwasów, ketonów i aldehydów. Na przykład przez redukcję heptanal metalicznym żelazem otrzymuje się heptanol (rys. 6.29) według następującego równania:

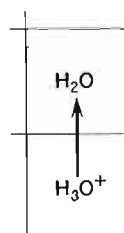


Reakcję prowadzi się w kolbie kulistej zaopatrzonej w mieszaninę mechaniczną i krótką chłodnicę zwrotną. Do kolby wprowadza się czyste opiłki żelaza, lodowaty kwas octowy, wodę destylowaną oraz świeżo przedestylowany heptanol. Reakcja przebiega dość żywo w czasie ogrzewania kolby na łaźni wodnej (jeśli roztwór zacznie się pieniać, kolbę należy zdjąć z łaźni wodnej). Po trzech godzinach reakcja jest ukończona i produkt można oddzielić przez oddestylowanie z parą wodną.

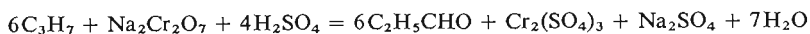
Aldehydy (propanal). Aldehydy można otrzymać między innymi przez ostrożne utlenianie alkoholi pierwszorzędowych. Na przykład aldehyd propionowy (propanal) można



Rys. 6.30

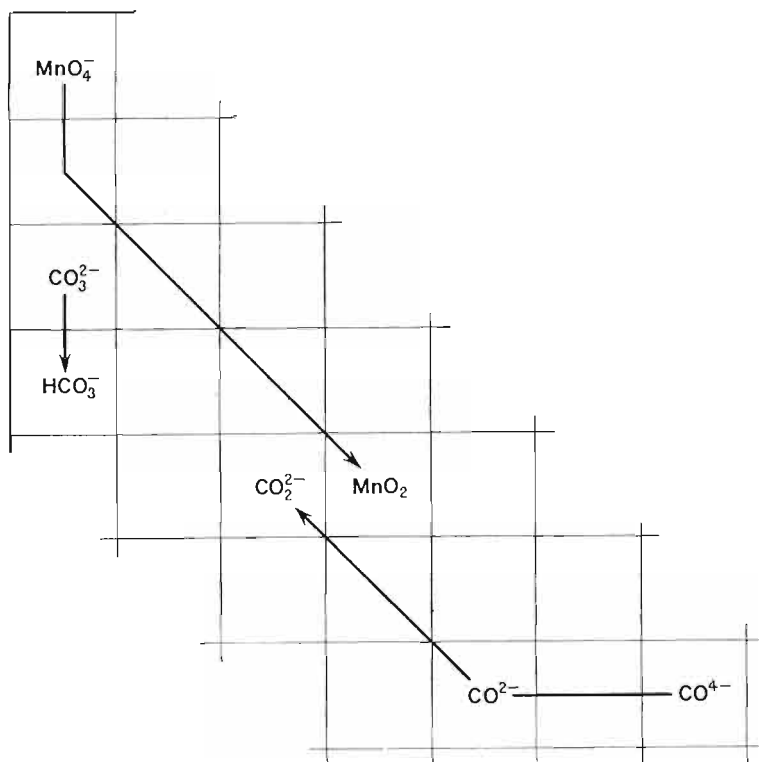


otrzymać przez utlenienie alkoholu propylowego (propanolu) dwuchromianem sodowym w środowisku kwaśnym (rys. 6.30). Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



W kolbie z krótką i szeroką szyją, zaopatrzonej w rozdzielacz i kolumnę z pierścieniami szklanymi z chłodnicą i odbieralnikiem, umieszcza się alkohol *n*-propylowy. Z wkraplacza powoli wprowadza się roztwór dwuchromianu sodowego silnie zakwaszony kwasem siarkowym. Mieszaninę należy lekko ogrzewać, tak by temperatura w górze kolumny nie przekroczyła 75°C. Aldehyd oddestylowuje poniżej temp. 80°C i lepiej, ze względu na znaczną prężność pary aldehydu, chłodzić odbieralnik lodem.

Kwasy organiczne (kwas walerianowy). Kwasy organiczne można też otrzymać z alkoholi pierwszorzędowych utleniając je energiczniej, np. nadmanganianem potasowym.

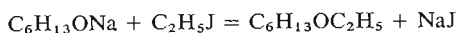


Rys. 6.31

Schemat klasyfikacyjny otrzymywania kwasu walerianowego $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ z alkoholu *n*-amylowego $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ przedstawiono na rys. 6.31.

Do dużej kolby kulistej, zaopatrzonej we wkraplacz oraz mieszało, wprowadza się alkohol *n*-amylowy i węglan sodowy. Z wkraplacza dodaje się roztwór wodny nadmanganianu potasowego. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się wodą przez zanurzenie kolby w łaźni. Po 12 godzinach odwirowuje się dwutlenek manganu, a klarowny roztwór zatęża się na łaźni wodnej. Otrzymany kwas ekstrahuje się eterem, który następnie oddestylowuje się na łaźni wodnej.

Eter etylowo-*n*-heksylowy. Można go otrzymać, podobnie jak i inne etery, w reakcji alkoholanu sodowego z jodkiem alkilowym:

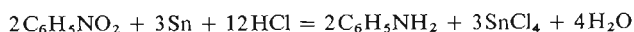


W kolbie okrągłodennej z deflegmatorem otrzymuje się najpierw alkohol w reakcji suchego alkoholu *n*-heksylowego z czystym sodem. Mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną ok. 2 godzin (aż do ukończenia reakcji z sodem). Następnie dodaje się z wkraplacza jodku etylu, ogrzewając mieszaninę do łagodnego wrzenia. Wytrąca się wtedy jodek sodu. Po 2 godzinach oddestylowuje się eter (w temp. 143–148°C). Operację tę można powtórzyć dodając dalszą porcję sodu. Otrzymany surowy produkt można oczyścić przez destylację.

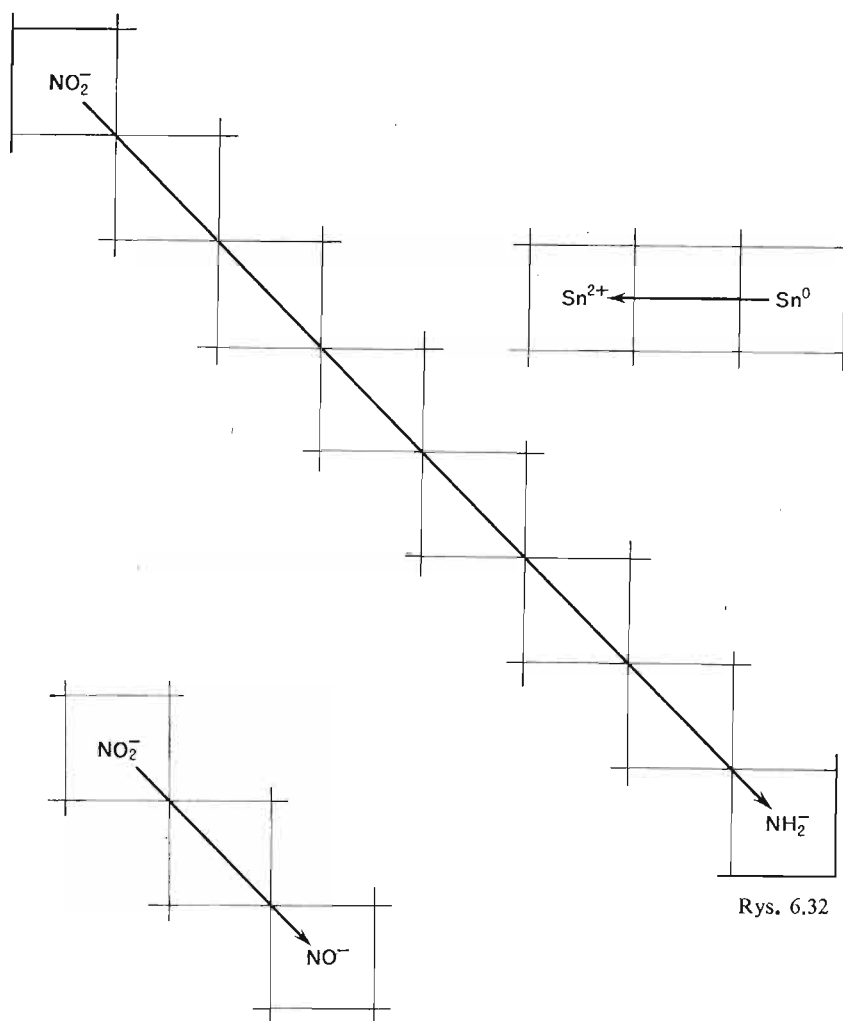
Nitrobenzen. Jednym z najważniejszych związków aromatycznych jest nitrobenzen. Otrzymuje go się przez nitrowanie benzenu za pomocą mieszaniny stężonych kwasów azotowego i siarkowego. Do kolby kulistej wprowadza się najpierw stężony kwas azotowy, a następnie małymi porcjami stężony kwas siarkowy. Po dodaniu każdej porcji roztwór należy mieszać i w miarę potrzeby chłodzić go zimną wodą. W mieszaninie nitrującej umieszcza się termometr i małymi porcjami (po 2 cm³) dodaje benzen, mieszając dokładnie roztwór. Temperatura nie powinna przekroczyć 50°C. Po wprowadzeniu benzenu kolbę zamyka się chłodnicą zwrotną i ogrzewa na łaźni wodnej o temp. 60°C w ciągu 40 minut. Produkty reakcji wylewa się do dużej zlewki z zimną wodą w celu wypłukania kwasu. Po zlaniu nadmiaru wody wprowadza się produkty do rozdzielacza i wymywa je kilkakrotnie małą ilością wody. Oddzielony od wody nitrobenzen przelewa się do kolbki zawierającej bezwodny chlorek wapnia. Dalsze oczyszczanie nitrobenzenu następuje przez destylację.

Anilina. Anilinę otrzymuje się z nitrobenzenu — podstawowego związku aromatycznego dla syntezy innych azotowych pochodnych benzenu. Nitrowa grupa funkcyjna, wywodząca się z kwasu azotowego, stanowi strukturę, w której azot znajduje się na wyższym niż w innych azotowych grupach funkcyjnych stopniu utlenienia. Z tego też względu związki nitrozowe, pochodne hydroksyloaminy, hydrazyny oraz aminy otrzymuje się przez działanie reduktorami na związki nitrowe.

Silnym reduktorem, stosowanym często do otrzymywania w skali laboratoryjnej takich pochodnych nitrobenzenu, jest metaliczna cyna w środowisku mocnego kwasu solnego. Reduktorem jest tu tworzący się wodór *in statu nascendi*. Reakcja otrzymywania aniliny z nitrobenzenu (rys. 6.32) przebiega zgodnie z równaniem bilansowym:



Do kolby kulistej z chłodnicą zwrotną wprowadza się nitrobenzen i granulki cynowe, a następnie dodaje się małymi porcjami stężony kwas solny. Jeżeli reakcja przebiega zbyt gwałtownie, przed wprowadzeniem następnej porcji kwasu kolbę chłodzi się wodą. Po zakończeniu procesu redukcji dodaje się do mieszaniny reakcyjnej stopniowo stężonego roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie poddaje destylacji z parą wodną. Destylat wysycha się chlorkiem sodowym w celu zmniejszenia rozpuszczalności aniliny i ekstrahuje eterem w rozdzielaczu usuwając warstwę wodną, a zbierając eterową. Ekstrakt eterowy poddaje się destylacji. Z zachowaniem wszelkich ostrożności oddestylowuje się najpierw eter, prowadząc proces przez ogrzewanie kolby na łaźni wodnej, a następnie oddestylowuje się anilinę, ogrzewając kolbę energicznie palnikiem przez siatkę azbestową. Zbiera się frakcję w temp. 180–184°C.

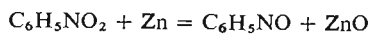


Rys. 6.32



Rys. 6.33

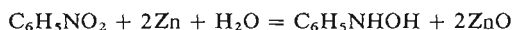
Nitrozobenzen. Przy łagodniejszej redukcji nitrobenzenu można otrzymać pośredni produkt procesu redukcji (prowadzącego w zasadzie do aniliny) — nitrozobenzen. Reakcja redukcji nitrobenzenu do nitrozobenzen (rys. 6.33) przebiega zgodnie z równaniem:



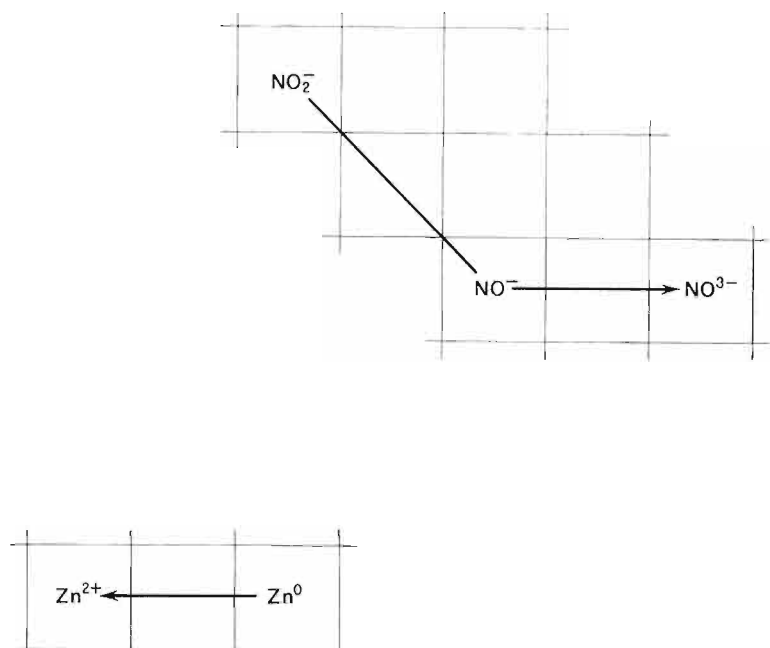
Proces prowadzi się w środowisku obojętnym.

Do kulistej kolby zaopatrzonej w mieszadło wprowadza się nitrobenzen oraz wodny roztwór chlorku amonowego. Włącza się mieszadło i stopniowo dodaje świeżo zredukowanego pyłu cynkowego. W miarę potrzeby kolbę chłodzi się lodem, tak by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 50°C. Po 20 minutach od dodania pierwszej porcji cynku roztwór odsąca się i przesącz ochładza natychmiast do temp. 0°C. Dodaje się następnie mieszaninę kwasu siarkowego z lodem oraz zimny roztwór dwuchromianu sodowego i odsąca osad nitrozobenzenu. W celu oczyszczenia surowego preparatu poddaje się go destylacji z parą wodną chłodząc odbieralnik lodem.

Fenylhydroksyloamina. Dobierając odpowiednie warunki redukcji nitrobenzenu można dojść do fenylhydroksyloaminy (rys. 6.34):



Do zlewki z mieszadłem wprowadza się roztwór wodny chlorku amonowego i nitrobenzen. Po włączeniu mieszadła dodaje się świeżego pyłu cynkowego w takim tempie,



Rys. 6.34

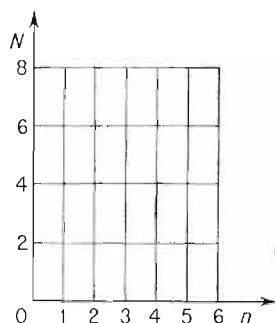
by temperatura podniosła się szybko do 60°C i utrzymała się w granicach 60–65°C. Po wprowadzeniu całej porcji cynku reakcję prowadzi się jeszcze przez 15 minut. Tlenek cynku odsąca się, a roztwór wprowadza się do kolby stożkowej, nasycza chlorkiem sodowym, chłodzi lodem i odsąca wykrystalizowaną fenylhydroksyloaminę. W celu dalszego oczyszczenia produktu można stosować krystalizację z benzenu.

C. Repetytorium

6.8. Przegląd syntetyczny

Węglowodory

$$\begin{array}{lll}
 C_n H_m & C_N H_4 & N = \frac{4n}{m} \\
 R_1 \times (\times D^\times)_z \times R_2 & & z = 0, 1, 2, 3, \dots \\
 N_D = \frac{4n_D}{m_D} & & \\
 C_n H_{4(n+\beta)/N_D} & & \\
 \beta = \frac{N_D m}{4} - n & (N_D = 2k) & n = n_s + z n_D
 \end{array}$$

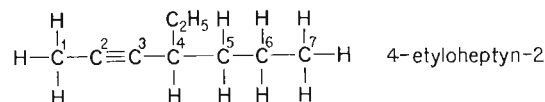
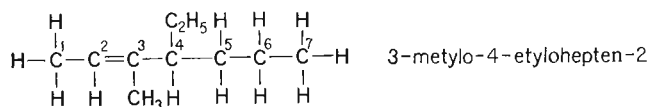
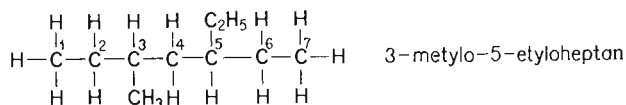


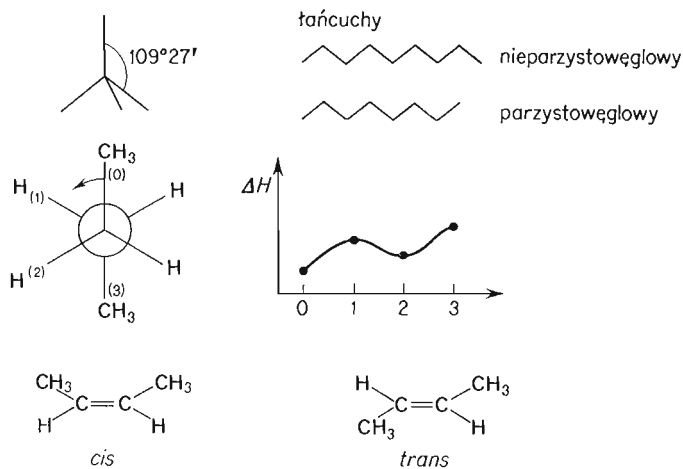
rodzina szeregów: $N_D = \text{const}$
 szereg: $N_D = \text{const}, \beta = \text{const}$

Węglowodory łańcuchowe

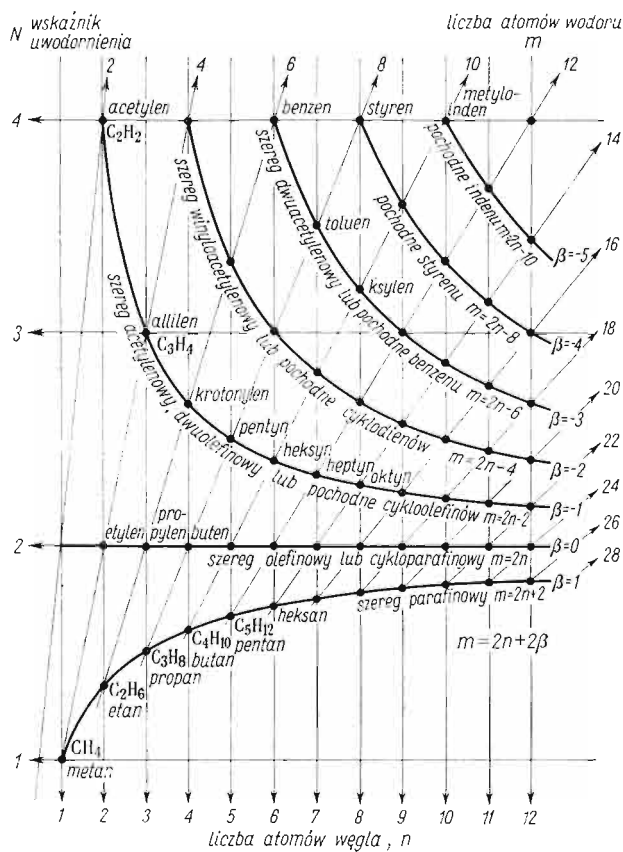
Nazewnictwo:

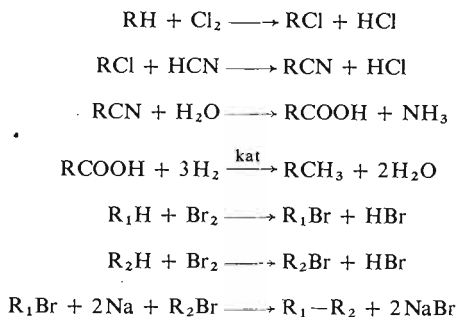
alkany — węglowodory nasycone — końcówka -an
 alkeny — węglowodory z wiązaniem podwójnym — końcówka -en
 alkiny — węglowodory z wiązaniem potrójnym — końcówka -yn lub -in



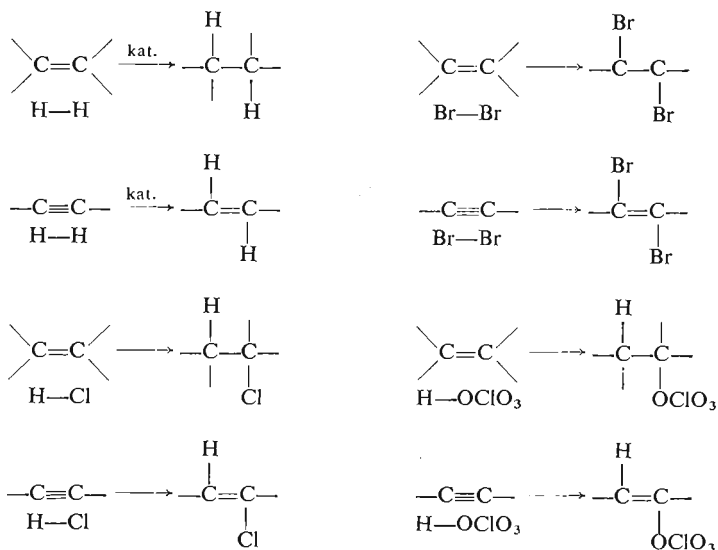


Tablica węglowodorów łańcuchowych według Jurkiewicza

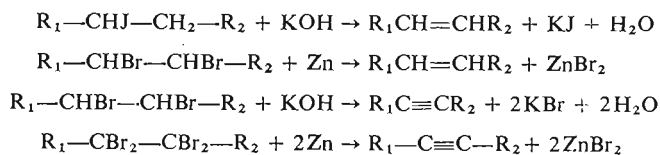




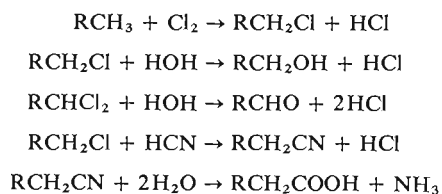
Reakcje wiązań wielokrotnych



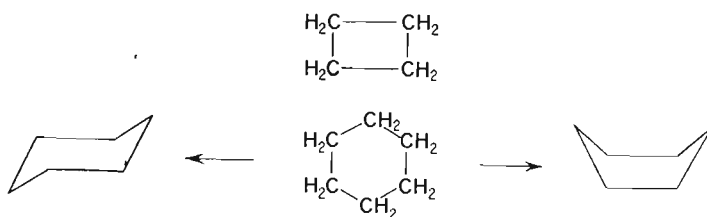
Wytwarzanie wiązań wielokrotnych



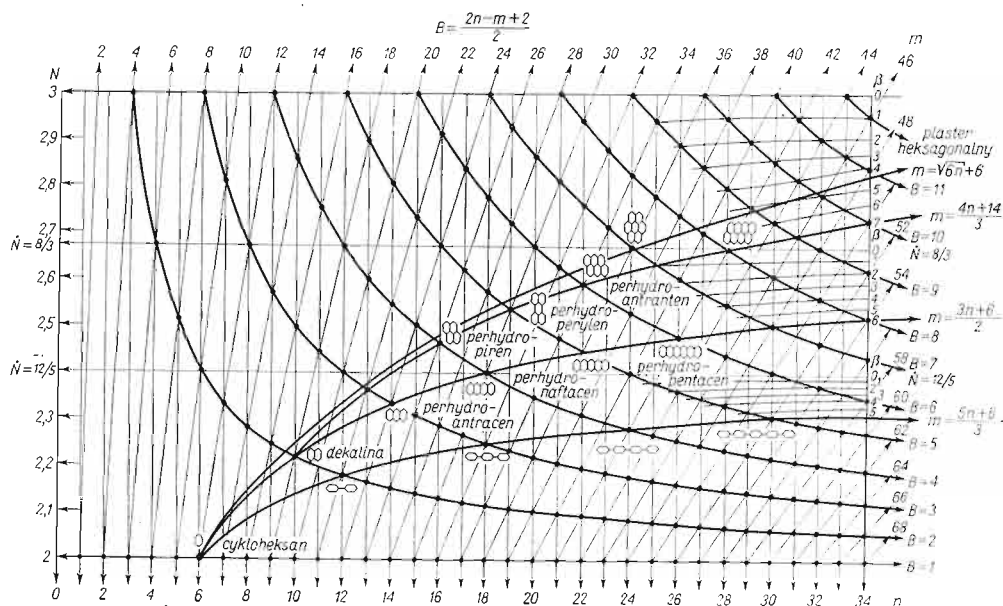
Wprowadzanie grup funkcyjnych



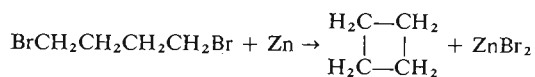
Cykloalkany



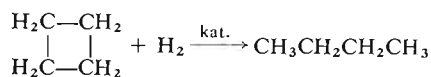
Klasyfikacja cykloalkanów według Jurkiewicza



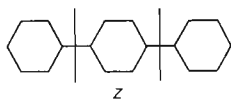
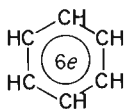
Zamykanie pierścienia



Otwieranie pierścienia



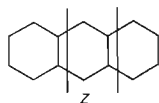
Pochodne benzenu



$$D = C_6H_4$$

$$N_D = 6$$

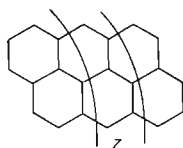
$$C_nH_{(2n+6)/3}$$



$$D = C_4H_2$$

$$N_D = 8$$

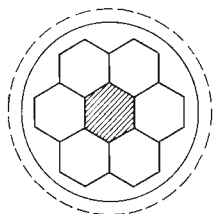
$$C_nH_{(n+6)/2}$$



$$D = C_6H_2$$

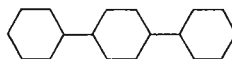
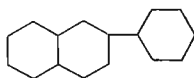
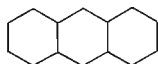
$$N_D = 12$$

$$C_nH_{(n+14)/3}$$



$$D \text{ zmienne}$$

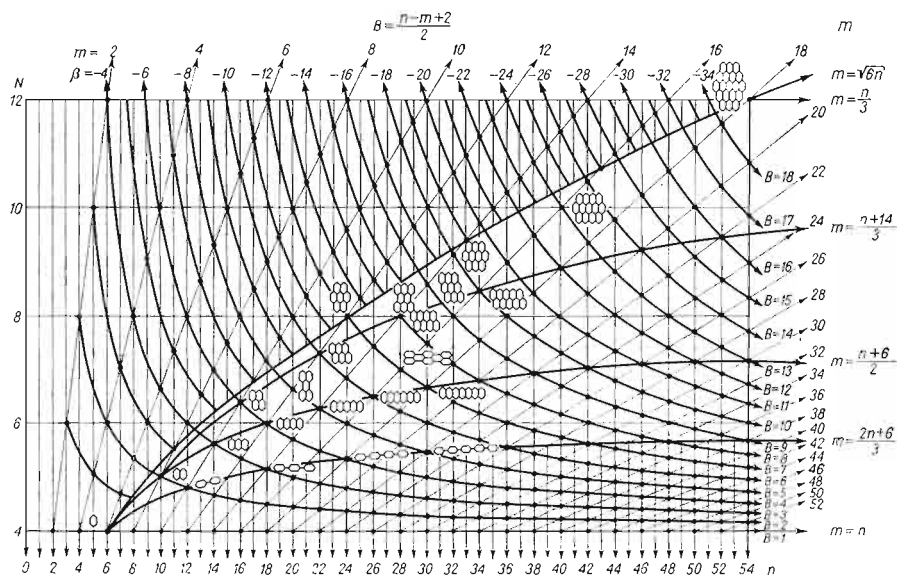
$$C_nH_{\sqrt{6n}}$$



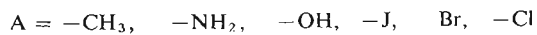
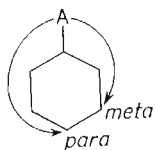
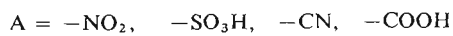
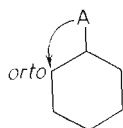
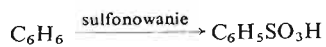
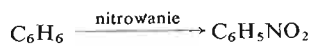
$$D = C_2H_2$$

$$N_D = 4$$

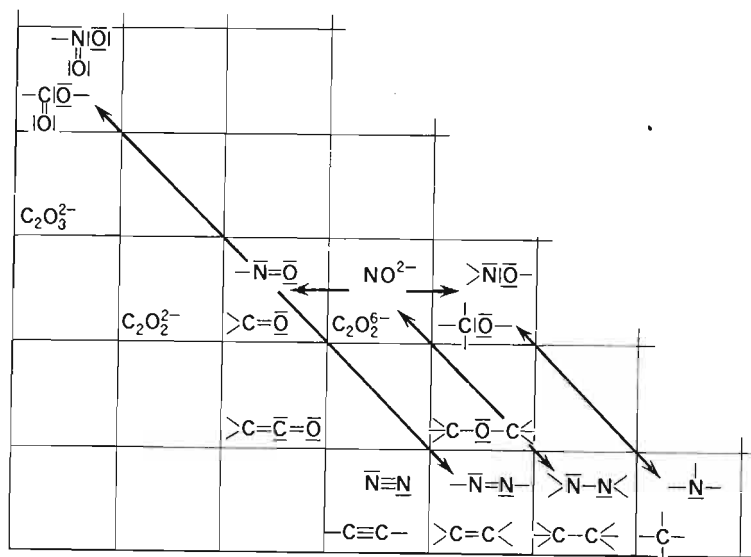
Klasyfikacja pochodnych benzenu według Jurkiewicza



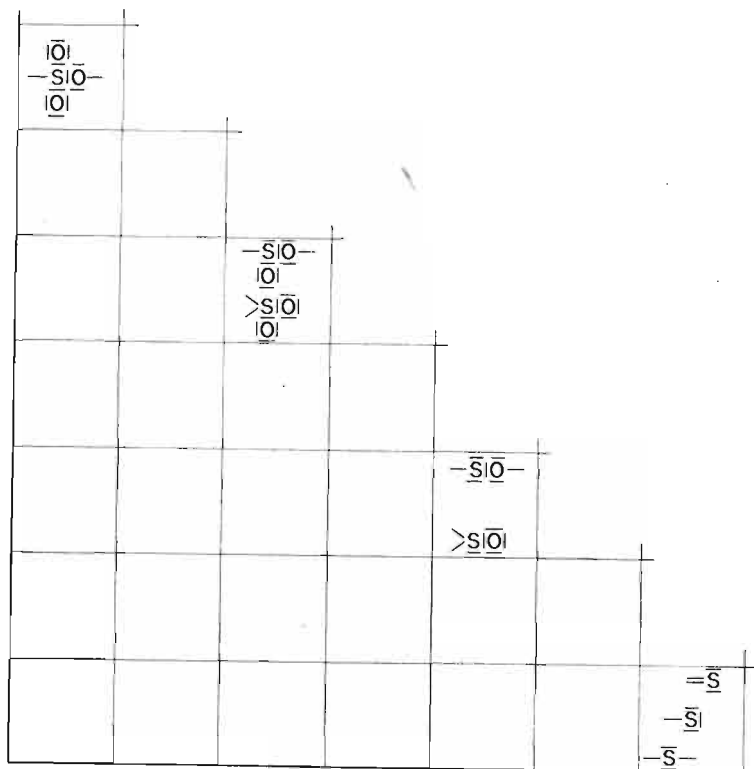
Wprowadzanie grup funkcyjnych do pierścienia aromatycznego



Tlenowe drobiny azotu i węgla jako grupy funkcyjne



Tlenowe drobiny siarki jako grupy funkcyjne



6.9. Pytania

- 6.1. 1. Przedstaw główne typy drobin złożonych.
2. Jak zmienia się zdolność pierwiastków pierwszego okresu rdzeniowego do tworzenia homordzeniowych łańcuchów?
3. Jak zmienia się zdolność pierwiastków drugiego okresu rdzeniowego do tworzenia drobin pierścieniowych?
4. Podaj przykład homordzeniowej struktury koszyczkowej.
- 6.2. 1. Jakie trudności pojawiają się przy projektowaniu mocnego układu klasyfikacyjnego węglowodorów?
2. Omów izomerię węglowodorów łańcuchowych.
3. Jakie wartości liczbowe przypisuje się węglowodom w celu przedstawienia ich w klasyfikacji Jurkiewicza?
4. Omów rozdzielczość klasyfikacji Jurkiewicza.
5. Na jakie obszary można podzielić układ klasyfikacyjny Jurkiewicza?
6. Jak zmienia się liczba struktur przypisywanych jednemu punktowi w klasyfikacji Jurkiewicza w miarę wzrostu wskaźnika N ?
7. Co jest podstawą podziału szeregów homologicznych?
8. W jaki sposób warunkuje pozycję szeregu homologicznego w drobinie węglowodorów wyjściowy?
9. Jak ujmuje się klasyfikacyjnie ogólny wzór węglowodorów?
10. Przedstaw podstawowe szeregi homologiczne w klasyfikacji Jurkiewicza.
11. W jaki sposób można wyznaczyć wskaźnik β ?
- 6.3. 1. Przedstaw ogólny wzór węglowodorów łańcuchowych.
2. Podaj odmiany strukturalne węglowodorów nasyconych.
3. Omów podstawy nazewnictwa łańcuchowych węglowodorów nasyconych.
4. Przedstaw odmiany konformacyjne n -butanu.
5. Omów reaktywność węglowodorów nasyconych.
6. Jak reagują węglowodory nasycone z chlorowcami?
7. Przedstaw wzory ogólne szeregów homologicznych węglowodorów nasyconych, nienasyconych z jednym wiązaniem podwójnym i nienasyconych z jednym wiązaniem potrójnym.
8. Omów nazewnictwo węglowodorów nienasyconych z jednym wiązaniem wielokrotnym.
9. Jakie nowe elementy strukturalne wnoszą pojawienie się wiązania wielokrotnego w węglowodorach łańcuchowych?
10. Omów reaktywność węglowodorów nienasyconych.
11. Przedstaw zdolność węglowodorów nienasyconych do polimeryzacji.
12. W jaki sposób można przekształcić węglowódor nasycony w węglowódor nienasycony z wiązaniem podwójnym lub potrójnym?
- 6.4. 1. Przedstaw podstawowe struktury pierścieniowe węglowodorów nasyconych.
2. Jakie są podobieństwa w reaktywności węglowodorów łańcuchowych z jednym wiązaniem podwójnym i nasyconych węglowodorów pierścieniowych?
3. Jakie są podobieństwa w wytwarzaniu wiązania podwójnego w węglowodorze nasyconym i w metodach przekształcania go w pierścieniowy węglowódor nasycony?
4. Jakie typy węglowodorów wielopierścieniowych wywodzą się z cykloheksanu?
5. Jakie nowe szeregi homologiczne pojawiają się w wielopierścieniowych pochodnych cykloheksanu?
6. Przedstaw pierścienie nienasycone ze zdelokalizowanymi elektronami.
7. Omów reaktywność benzenu.
8. Jakie szeregi homologiczne występują w wielopierścieniowych połączeniach benzenu?
- 6.5. 1. Co to jest grupa funkcyjna w węglowodorze?
2. Jakie drobiny tlenowe węgla mogą być wbudowane jako grupy funkcyjne do części węglowodorowej?
3. Jak przebiega proces fluorowania metanu w morfologicznej klasyfikacji drobin prostych?
4. W jaki sposób wprowadza się tlenowe grupy funkcyjne do węglowodorów?
5. Omów znaczenie chlorowcopochodnych w syntezie związków organicznych.
6. Jak wpływa rzędowość grupy alkoholowej na jej reaktywność z utleniaczami?
7. Przez jakie stadia pośrednie biegnie redukcja kwasów organicznych?
8. Omów zasady nazewnictwa alkoholi, aldehydów, ketonów i kwasów organicznych.

9. Omów reakcje alkoholi.
 10. Omów reaktywność aldehydów.
 11. Przedstaw podstawowe reakcje, jakim ulegają kwasy organiczne.
 12. Omów azotowe drobiny węgla jako grupy funkcyjne związków organicznych.
- 6.6.**
1. Jakie drobiny azotu mogą być wbudowane jako grupy funkcyjne do węglowodorów.
 2. Przedstaw organiczne pochodne amoniaku, hydrazyny, dwuimidu i wolnego azotu.
 3. Przedstaw tlenowe drobiny azotu, z których wywodzą się pochodne organiczne.
 4. Jak otrzymuje się aminy różnej rzędowości?
 5. Porównaj przebieg redukcji kwasów organicznych i związków nitrowych.
 6. Jakie drobiny siarki mogą stanowić grupy funkcyjne w związkach organicznych?
 7. Porównaj siarkowe i tlenowe grupy funkcyjne.
 8. Jak przebiega proces redukcji kwasów sulfonowych?