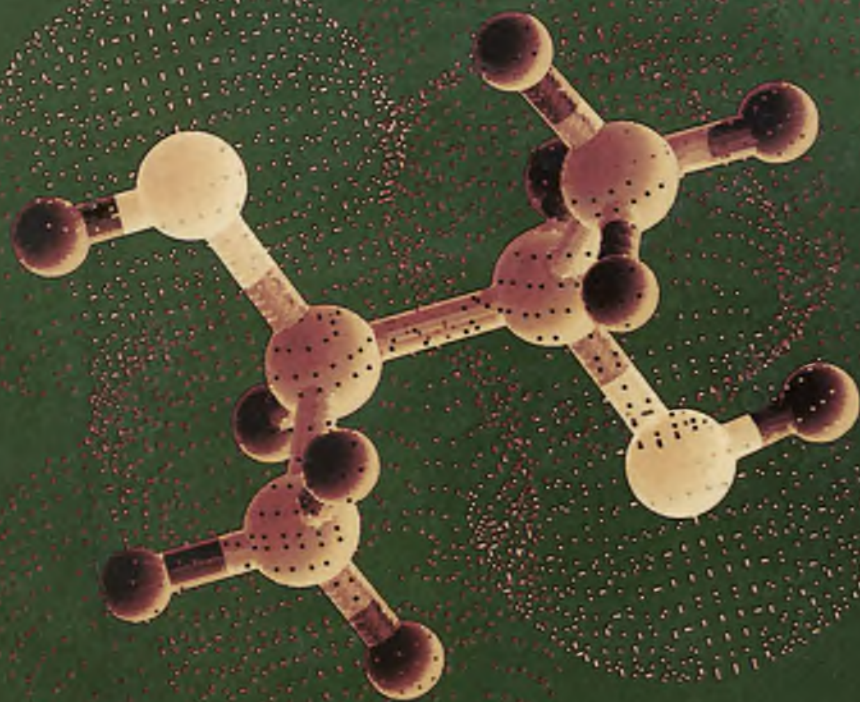




Daniela Buza Wojciech Sas Przemysław Szczeciński



Chemia organiczna

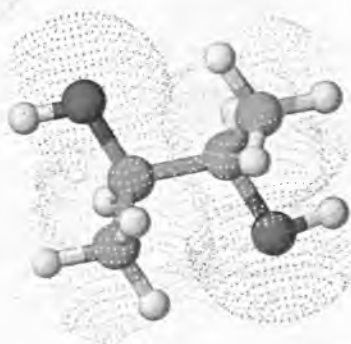
Kurs podstawowy

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Daniela Buza Wojciech Sas Przemysław Szczeciński

Chemia organiczna

Kurs podstawowy



Opiniodawca

Ewa Białecka-Florjańczyk



S. 5486

Opracowanie redakcyjne

Iwona Szerel

Projekt okładki

Katarzyna Potkańska

Danuta Czudek-Puchalska

Skład komputerowy

Andrzej Kowalczyk

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

ISBN 83-7207-657-X

Księgarnia internetowa Oficyny Wydawniczej PW www.wydawnictwopw.pl

tel.: 0-22 825-75-18, 0-22 234-75-03; fax 0-22 234-70-60; e-mail: oficyna@wpw.pw.edu.pl

Oficyna Wydawnicza PW, ul. Polna 50, 00-644 Warszawa. Wydanie I popr. Zam. nr 210/2006

Przedmowa	12
Najczęściej spotykane w literaturze skróty, symbole, nazwy reagentów i nazwy reakcji	13
1. WSTĘP	15
1.1. Budowa elektronowa atomów	16
1.2. Wiązanie chemiczne. Teoria orbitali molekularnych	17
1.3. Struktura związków węgla	19
1.3.1. Hybrydyzacja orbitali atomowych	19
1.3.2. Typy wiązań w związkach węgla (wiązanie σ i π)	20
1.4. Charakterystyka wiązania kowalencyjnego	23
1.5. Oddziaływania międzycząsteczkowe	25
1.6. Sposoby reagowania związków organicznych	26
1.7. Wzory strukturalne	28
1.8. Klasyfikacja związków organicznych	29
2. ALKANY	31
2.1. Wzory strukturalne i izomeria alkanów	31
2.2. Przestrzenna budowa łańcucha węglowego	33
2.3. Rotacja wokół wiązania pojedynczego – konformacje	34
2.4. Źródła naturalne alkanów	37
2.5. Właściwości fizyczne alkanów	38
2.6. Reakcje alkanów	39
2.6.1. Spalanie alkanów (utlenianie)	39
2.6.2. Halogenowanie alkanów	40
Chlorowanie metanu	40
Reakcje metanu z innymi fluorowcami	43
Reakcje halogenowania wyższych alkanów	45
2.6.3. Budowa rodników alkilowych	48
3. CYKLOALKANY	50
3.1. Nazewnictwo i właściwości fizyczne cykloalkanów	50
3.2. Trwałość i budowa pierścieni	51
3.2.1. Trwałość cykloalkanów	51
3.2.2. Budowa pierścieni w cykloalkanach	52
3.3. Konformacje monopodstawionych pochodnych cykloheksanu	57

3.4. Izomeria geometryczna cykloalkanów	59
3.5. Reakcje cykloalkanów	63
4. STEREOIZOMERIA	65
4.1. Chiralność. Czynność optyczna	66
4.2. Konfiguracja absolutna	67
4.3. Związki zawierające więcej niż jeden asymetryczny atom węgla	69
4.4. Stereoizomeria związków cyklicznych	71
4.5. Powstawanie stereoizomerów w reakcjach chemicznych	72
5. ALKENY (Olefiny)	74
5.1. Budowa, właściwości i trwałość	74
5.2. Reakcje alkenów	78
5.2.1. Uwodornienie	78
5.2.2. Addycja (przyłączanie) elektrofilowa	79
Przyłączanie halogenowodorów i wody	79
Przyłączanie chloru lub bromu w obojętnym rozpuszczalniku organicznym	83
Przyłączanie chloru lub bromu w roztworze wodnym	85
5.2.3. Borowodorowanie	87
5.2.4. Utlenianie wiązania podwójnego	88
5.2.5. Reakcja ozonolizy	90
5.2.6. Otrzymywanie oksiranów	90
5.2.7. Rodnikowe przyłączanie bromowodoru do wiązania podwójnego (reakcja Kharascha) ...	91
5.2.8. Substytucja rodnikowa w pozycji allilowej	92
5.2.9. Polimeryzacja alkenów	96
6. ALKINY	98
6.1. Kwasowość alkinów terminalnych. Acetylenki	98
6.2. Uwodornienie wiązania potrójnego	101
6.3. Addycja elektrofilowa	102
6.4. Addycja rodnikowa bromowodoru	103
6.5. Utlenianie	103
6.6. Borowodorowanie	103
7. ALKADIENY	104
7.1. Skumulowany układ wiązań podwójnych	104
7.2. Izolowany układ wiązań podwójnych	105
7.3. Sprzężony układ wiązań podwójnych	106
7.3.1. Budowa	106
7.3.2. Reakcje addycji elektrofilowej	108
7.3.3. Reakcja Dielsa-Aldera (dienowa)	111
8. WĘGLOWODORY AROMATYCZNE	114
8.1. Budowa i właściwości benzenu	114
8.2. Aromatyczność. Reguła Hückla	116
8.3. Inne związki aromatyczne	119
8.4. Źródła pochodzenia i właściwości fizyczne węglowodorów aromatycznych	121
8.5. Reakcja substytucji elektrofilowej, S _E	121
8.5.1. Reakcja halogenowania	123
8.5.2. Reakcja nitrowania	124

8.5.3. Reakcja sulfonylowania	125
8.5.4. Reakcja alkirowania Friedla-Craftsa	125
8.5.5. Reakcja acylowania Friedla-Craftsa	128
8.5.6. Reakcja formyrowania	129
8.5.7. Wpływ podstawników na szybkość i regioselektywność substytucji elektrofilowej	130
8.5.8. Regioselektywność reakcji substytucji elektrofilowej	132
8.5.9. Wpływ różnego typu podstawników na regioselektywność reakcji S _E	134
Wpływ dodatniego efektu indukcyjnego +I podstawnika (np. grup alkirowych) na regioselektywność reakcji S _E	134
Wpływ ujemnego efektu indukcyjnego podstawnika -I (np. grupy amoniowej) oraz ujemnego efektu indukcyjnego -I i mezomerycznego -M podstawnika (np. grup nitrowej i karbonylowej) na regioselektywność reakcji S _E	135
Wpływ dodatniego efektu mezomerycznego +M podstawnika (np. grupy aminowej) na regioselektywność reakcji S _E	138
Reakcje podstawienia elektrofilowego z udziałem dipodstawionych pochodnych benzenu	140
8.6. Wprowadzanie prostych łańcuchów alifatycznych do pierścieni aromatycznych	141
8.7. Reakcje zachodzące w łańcuchach bocznych	141
8.7.1. Substytucja rodnikowa w pozycji benzylowej	141
8.7.2. Utlenianie łańcuchów bocznych	142
8.7.3. Addycja elektrofilowa w aryloalkenach	143
9. FLUOROWCOZWIĄZKI	145
9.1. Podział i właściwości	145
9.2. Reakcje substytucji nukleofilowej i eliminacji	147
9.2.1. Substytucja nukleofilowa dwucząsteczkowa jednoetapowa S _N 2	147
Mechanizm reakcji S _N 2	147
Zależność szybkości reakcji S _N 2 od budowy grupy alkirowej	149
Zależność szybkości reakcji S _N 2 od rodzaju nukleofilu	149
Zależność szybkości reakcji S _N 2 od rodzaju grupy odchodzącej	150
Zależność szybkości reakcji S _N 2 od rodzaju użytego rozpuszczalnika	151
9.2.2. Substytucja nukleofilowa jednocząsteczkowa dwuetapowa S _N 1	152
Mechanizm reakcji S _N 1	152
Czynniki wpływające na szybkość reakcji S _N 1	154
9.2.3. Eliminacja dwucząsteczkowa jednoetapowa E2	155
9.2.4. Eliminacja jednocząsteczkowa dwuetapowa E1	158
9.2.5. Dodatkowe uwagi dotyczące reakcji S _N i E	158
9.3. Podstawienie atomu fluorowca w halogenkach arylowych	161
9.3.1. Reakcja eliminacji-addycji	161
9.3.2. Reakcja aromatycznej substytucji nukleofilowej S _N Ar	163
9.4. Zestawienie reaktywności halogenopochodnych	165
10. ZWIĄZKI METALOORGANICZNE	166
10.1. Związki sodooorganiczne	166
10.2. Związki magnezooorganiczne	167
10.3. Związki litoorganiczne i miedzioorganiczne	170
11. ALKOHOLE I FENOLE	173
11.1. Budowa i właściwości	173
11.2. Kwasowość alkoholi i fenoli	175

11.3. Reakcje alkoholi	179
11.3.1. Reakcje z halogenowodorami	179
11.3.2. Reakcje z chlorkiem tionylu i halogenkami fosforu	182
11.3.3. Reakcje z udziałem tosylanów	183
11.3.4. Dehydratacja (odwodnienie) alkoholi	184
11.3.5. Estryfikacja	186
11.3.6. Utlenianie alkoholi	186
11.4. Reakcje fenoli	188
11.4.1. Reakcja bromowania	188
11.4.2. Reakcja nitrowania	188
11.4.3. Reakcja sulfonowania	189
11.4.4. Reakcje acylowania i alkilowania	190
11.4.5. Reakcja Kolbego	191
11.5. Etery	192
11.5.1. Właściwości	192
11.5.2. Metody otrzymywania	192
11.5.3. Reakcje eterów z kwasami mineralnymi	195
11.6. Etery cykliczne – epoksyzwiązki	196
12. ALDEHYDY I KETONY	198
12.1. Budowa i właściwości	198
12.2. Reakcje aldehydów i ketonów	199
12.2.1. Utlenianie	199
12.2.2. Addycja nukleofilowa	199
Reakcje związków karbonylowych z wodą	200
Otrzymywanie acetalu	201
Przyłączanie amoniaku i jego pochodnych	202
Redukcja grupy karbonylowej do grupy metylenowej	204
Otrzymywanie cyjanohydrynu	205
Addycja wodorosiarczynu sodu	206
Reakcje ze związkami metaloorganicznymi	206
Redukcja grupy karbonylowej wodorkami	206
Reakcja Wittiga	207
Reakcja Cannizzaro	209
12.2.3. Reakcje zachodzące z udziałem atomu węgla C_{α}	210
Tautomeria keto-enolowa	210
Halogenowanie aldehydów i ketonów w środowisku kwaśnym	211
Halogenowanie aldehydów i ketonów w środowisku zasadowym	212
Alkilowanie atomu węgla C_{α} w ketonach	213
Kondensacja aldolowa	214
13. KWASY KARBOKSYLOWE I ICH POCHODNE	219
13.1. Właściwości. Budowa grupy karboksylowej. Kwasowość	219
13.2. Pochodne kwasów karboksylowych	223
13.3. Reakcja addycji-eliminacji	224
13.3.1. Reakcje addycji-eliminacji z udziałem kwasów	225
13.3.2. Reakcje addycji-eliminacji z udziałem chlorków i bezwodników kwasowych ...	229
13.3.3. Reakcje addycji-eliminacji z udziałem estrów	231
13.3.4. Reakcje hydrolizy pochodnych kwasowych	232

13.4. Redukcja kwasów karboksylowych i ich pochodnych	234
13.5. Piroliza soli kwasów karboksylowych	237
13.6. Reakcje kwasów i ich pochodnych związane z obecnością atomów H_{α}	237
13.6.1. Halogenowanie	237
13.6.2. Reakcja Perkina	238
13.6.3. Kondensacja Claisena	239
14. ZWIĄZKI β -DIKARBONYLOWE	243
14.1. Równowaga keto-enolowa. Kwasowość	243
14.2. Przykłady syntez z wykorzystaniem acetylooctanu etylu lub malonianu dietylu	245
14.2.1. Otrzymywanie ketonów i kwasów karboksylowych	245
14.2.2. Reakcja Knoevenagla	248
15. ZWIĄZKI KARBONYLOWE α,β -NIENASYCONE	250
15.1. Addycja w środowisku kwaśnym	251
15.2. Addycja w środowisku zasadowym	251
15.3. Addycja związków magnezoorganicznych i miedziorganicznych (dialkilomiedzianów litu)	253
15.4. Reakcja Dielsa-Aldera	254
16. ZWIĄZKI NITROWE	256
16.1. Nitrozwiązki alifatyczne	256
16.2. Nitrozwiązki aromatyczne	257
16.3. Redukcja grupy nitrowej	258
17. AMINY	260
17.1. Budowa i właściwości amin	260
17.2. Zasadowość amin	261
17.3. Aminy i amidy jako N-H kwasy	264
17.4. Otrzymywanie amin	266
17.4.1. Alkilowanie	266
17.4.2. Metoda azydkowa	267
17.4.3. Metoda Gabriela	268
17.4.4. Przegrupowanie Hofmanna	268
17.4.5. Metoda Curtiusa	269
17.4.6. Metoda Rittera	269
17.5. Wpływ grupy aminowej i acyloaminowej na reaktywność pierścienia aromatycznego	270
17.6. Utlenianie amin	272
17.7. Eliminacja Hofmanna	273
17.8. Reakcje amin z kwasem azotowym(III) (azotawym)	274
17.9. Zastosowanie soli arenodiazoniowych w syntezie	276
17.10. Reakcje sprzęgania soli diazoniowych	278
18. AMINOKWASY I PEPTYDY	280
18.1. Budowa i właściwości aminokwasów	280
18.2. Synteza aminokwasów	282
18.3. Budowa peptydów	283
18.4. Synteza peptydów	284

19. SACHARYDY (WĘGLOWODANY, CUKRY)	286
19.1. Budowa i nazewnictwo monosacharydów	286
19.2. Właściwości chemiczne monosacharydów	289
19.3. Di- i polisacharydy	291
20. PODSUMOWANIE METOD SYNTEZY POSZCZEGÓLNYCH KLAS ZWIĄZKÓW	293
20.1. Metody otrzymywania alkanów	293
20.1.1. Metody polegające na usuwaniu grup funkcyjnych	293
Katalityczne uwodornienie alkenów lub alkinów	293
Redukcja halogenków alkilowych lub hydroliza związków Grignarda	293
20.1.2. Synteza szkieletu węglowego	294
Reakcja Wurtza	294
Reakcja halogenków alkilowych (bromków, jodków) z dialkilomiedzianami litu	294
20.2. Metody otrzymywania alkenów	294
20.2.1. Metody polegające na reakcjach eliminacji	294
Z halogenoalkanów – eliminacja cząsteczki HX pod wpływem silnych zasad	294
Z alkoholi – eliminacja cząsteczki wody pod wpływem mocnych kwasów	295
Z wycinalnych dihalogenozwiązków – eliminacja cząsteczki X ₂	295
Eliminacja Hofmanna – eliminacja trzeciorzędowej aminy z czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych – metoda otrzymywania alkenów terminalnych	295
20.2.2. Częściowa redukcja wiązania potrójnego w alkinach – reakcja stereoselektywna	296
20.2.3. Reakcja Wittiga – „budowanie” wiązania C=C z dwóch substratów	296
20.3. Metody otrzymywania alkinów	297
20.3.1. Reakcja eliminacji HX z dihalogenozwiązków wycinalnych i geminalnych	297
20.3.2. Przedłużanie łańcucha węglowego w acetylenie	297
20.3.3. Przemysłowe metody otrzymywania acetyleny	298
Z karbidu (metoda stara)	298
Z gazu ziemnego (metoda nowsza)	298
20.4. Metody otrzymywania dienów (ważnych przemysłowo)	298
20.4.1. Buta-1,3-dien	298
20.4.2. Chloropren (2-chlorobuta-1,3-dien)	299
20.4.3. Izopren (2-metylobuta-1,3-dien)	299
20.5. Metody otrzymywania fluorowcozwiązków	299
20.5.1. Halogenki alkilowe	299
Elektrofilowa addycja HX (lub X ₂) do C=C (zgodnie z regułą Markownikowa)	299
Rodnikowa addycja HBr do C=C wobec nadtlenków (niezgodnie z regułą Markownikowa; HCl i HI nie ulegają takiej reakcji)	300
Reakcje alkoholi z HX: (X=Cl, Br, I)	300
Reakcje alkoholi z chlorowcowymi pochodnymi siarki i fosforu	301
Reakcje wymiany halogenu: Cl (Br) → I oraz Cl (Br) → F (reakcja S _N 2)	302
20.5.2. Halogenki winylowe	303
Elektrofilowa addycja HX do alkinów (zgodnie z regułą Markownikowa)	303
Rodnikowa addycja HBr do alkinów (niezgodnie z regułą Markownikowa)	303
20.5.3. Halogenki alilowe i benzytowe	303
Reakcja rodnikowego bromowania w pozycji alilowej i benzytovej	303
Reakcja rodnikowego chlorowania w pozycji benzytovej	304
20.5.4. Halogenki arytove (aromatyczne)	304

Reakcje elektrofilowej substytucji aromatycznej	304
Reakcje rozkładu aromatycznych soli diazoniowych (otrzymywanie dowolnych halogenków aromatycznych)	305
20.6. Metody otrzymywania hydroksywiązków	306
20.6.1. Metody otrzymywania alkoholi	306
Addycja wody do wiązania C=C w alkenach wobec kwasów (np. H ₂ SO ₄)	306
Reakcja hydroksyrtęciowania-redukcji. (Regioselektywna, przebiegająca zgodnie z regułą Markownikowa i bez przegrupowania, laboratoryjna metoda otrzymywania alkoholi z alkenów)	307
Reakcja borowodorowania-utleniania. (Reakcja regioselektywna i stereoselektywna – <i>syn</i> addycja)	307
Reakcja hydrolizy halogenków pierwszorzędowych (S _N 2) i trzeciorzędowych (S _N 1)	308
Reakcje addycji odczynników Grignarda do aldehydów, ketonów, estrów i epoksydów	308
Redukcja związków karbonylowych (aldehydów, ketonów i estrów) do alkoholi ...	309
20.6.2. Metody otrzymywania 1,2-diolei	311
20.6.3. Metody otrzymywania fenoli	311
Stapianie soli kwasów arenosulfonowych z NaOH	311
Rozkład soli diazoniowych w środowisku kwaśnym lub w obecności soli miedzi(II)	311
Reakcja nukleofilowej wymiany zaktywowanych chlorowcoarenów	312
20.7. Metody otrzymywania eterów i epoksydów	312
20.7.1. Etery alifatyczne	312
Reakcja odwodnienia (dehydratacji) alkoholi	312
Reakcja Williamsona	313
Reakcja alkoksyręciowania – redukcji	313
Reakcja alkoholizy halogenków (głównie trzeciorzędowych)	314
20.7.2. Epoksydowiązki	314
Otrzymywanie epoksydów z 1,2-halogenohydryn	314
Reakcja alkenów z peroksykwasami	314
20.7.3. Etery alkilowo-arylowe i diarylowe	314
Reakcja Williamsona (halogenków alkilowych z fenolanami)	314
Reakcja jodków arylowych z alkoholami katalizowana solami miedzi(I)	315
Reakcja jodków (bromków) arylowych z fenolami katalizowana solami miedzi(I) ..	315
20.8. Metody otrzymywania aldehydów	315
20.8.1. Reakcja utleniania pierwszorzędowych alkoholi	315
20.8.2. Reakcja ozonolizy alkenów	316
20.8.3. Reakcja borowodorowania-utleniania terminalnych alkinów	316
20.8.4. Redukcja chlorków kwasów karboksylowych	316
20.8.5. Redukcja estrów kwasów karboksylowych i nityli (wodorek diizobutyloglinu DIBAL-H)	317
20.8.6. Przykłady otrzymywania pochodnych aldehydu benzoowego	317
20.9. Metody otrzymywania ketonów	318
20.9.1. Reakcja utleniania alkoholi drugorzędowych	318
20.9.2. Reakcja ozonolizy alkenów	319
20.9.3. Reakcja borowodorowania-utleniania alkinów	319
20.9.4. Reakcja addycji wody do C≡C wobec soli rtęci (reakcja Kuczerowa)	319
20.9.5. Reakcja Friedla-Craftsa (acylowanie)	319

20.9.6. Reakcje pochodnych kwasów karboksylowych ze związkami metaloorganicznymi	320
20.10. Metody otrzymywania kwasów karboksylowych	320
20.10.1. Utlenianie pierwszorzędowych alkoholi, aldehydów lub bocznych łańcuchów w pierścieniu aromatycznym	320
20.10.2. Utlenianie alkenów (terminalnych lub symetrycznych)	321
20.10.3. Reakcja haloformowa	322
20.10.4. Reakcje hydrolizy nitryli w środowisku kwaśnym lub zasadowym	322
20.10.5. Reakcja związków magnezoorganicznych z CO ₂	323
20.10.6. Syntezy z wykorzystaniem malonianu dietylu	323
20.10.7. Synteza kwasu salicylowego (reakcja Kolbego)	324
20.11. Metody otrzymywania pochodnych kwasów karboksylowych	324
20.11.1. Otrzymywanie chlorków kwasów karboksylowych	324
20.11.2. Otrzymywanie bezwodników kwasowych	325
20.11.3. Otrzymywanie estrów kwasów karboksylowych	325
20.11.4. Otrzymywanie amidów kwasów karboksylowych	326
20.11.5. Otrzymywanie nitryli	328
20.12. Metody otrzymywania amin	329
20.12.1. Reakcja redukcji nitrozwiązków	329
20.12.2. Redukcja nitryli	330
20.12.3. Redukcja azydów	330
20.12.4. Redukcja oksymów (otrzymanych z aldehydów lub ketonów)	331
20.12.5. Redukcja amidów (otrzymywanie amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych)	331
20.12.6. Alkylowanie (arylowanie) amoniaku lub amin	332
20.12.7. Redukcyjne aminowanie (otrzymywanie amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych)	332
20.12.8. Reakcja Gabrieli	333
20.12.9. Przegrupowanie Hofmanna	333
20.12.10. Reakcja Rittera	334

DODATEK. NAZEWNICTWO WYBRANYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH 335

D.1. Alkany	335
D.2. Acykliczne węglowodory nienasycone – alkeny, alkiny, alkadieny, alkadiyny	338
D.3. Węglowodory alifatyczne monocykliczne – cykloalkany, cykloalkeny, cykloalkadieny ..	340
D.4. Węglowodory bicykliczne (mostkowe)	342
D.5. Węglowodory aromatyczne (areny)	343
D.6. Węglowodory aromatyczne policykliczne (o pierścieniach skondensowanych)	344
D.7. Fluorowcozwiązki	344
D.8. Hydroksyzwiązki	346
Alkohole	346
Fenole	347
Grupy RO- i ArO-	347
Sole alkoholi i fenoli	348
D.9. Etery	348
D.10. Aldehydy	350
D.11. Ketony	352

D.12. Kwasy karboksylowe	353
D.13. Pochodne kwasów karboksylowych	356
Halogenki acylowe	356
Bezwodniki kwasowe	356
Sole i estry kwasów karboksylowych	357
Amidy kwasowe	358
Cykliczne imidy (pochodne kwasów dikarboksylowych)	358
Nitryle	359
D.14. Aminy	360
Aminy pierwszorzędowe	360
Aminy drugo- i trzeciorzędowe	361
Sole amoniowe	362
D.15. Związki azowe i sole diazoniowe (wg <i>Chemical Abstracts</i>)	362
D.16. Wybór pierwszeństwa grupy głównej	364

Niniejszy skrypt jest materiałem pomocniczym do nauki chemii organicznej na poziomie podstawowym, w ramach kursu prowadzonego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w wymiarze – 60 godz. wykładu i 30 godz. ćwiczeń audytoryjnych. Kurs ten jest obowiązkowy dla wszystkich studentów kierunku Technologia Chemiczna, a więc również dla tych, którzy zamierzają później wybrać specjalizację niezwiązaną bezpośrednio z chemią organiczną. Dlatego skrypt zawiera ograniczony zakres materiału i studenci zamierzający studiować kierunki organiczne, dla uzupełnienia wiedzy, muszą się liczyć z koniecznością wysłuchania wykładu z chemii organicznej na poziomie zaawansowanym a także odpowiednich wykładów obieralnych. Skrypt jest zalecany także dla studentów Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej, mimo że jego treść wykracza nieco poza zakres zagadnień im wykładanych. Zawartość merytoryczna jest odpowiednia do wymagań programowych kursu inżynierskiego, najniższego etapu mającego wkrótce wejść w życie trzystopniowego systemu studiów.

Skrypt został opracowany na podstawie materiałów do wykładu, jaki na Wydziale Chemicznym był prowadzony, w różnych okresach czasu, przez każdego z autorów. Zachowaliśmy w nim tradycyjny podział tekstu. Zrezygnowaliśmy jednak, poza nielicznymi wyjątkami, z umieszczenia metod otrzymywania poszczególnych klas związków, wychodząc z założenia, że prawie wszystkie reakcje opisujące syntezy danej klasy związków i tak pojawiają się w różnych rozdziałach skryptu przy przedstawianiu reakcji charakterystycznych dla omawianych związków. Zamiast tego, metody syntezy zostały podsumowane i zilustrowane odpowiednimi przykładami reakcji w ostatnim rozdziale. W dodatku natomiast omówiono zasady nazewnictwa poszczególnych klas związków.

Ze względu na określoną objętość książki, liczba przykładów reakcji została ograniczona do niezbędnego minimum. Dlatego w trakcie nauki zalecane jest równoległe rozwiązywanie zagadnień zawartych w skrypcie „Zadania z chemii organicznej z rozwiązaniami” (D. Buza i A. Ćwil, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2003).

Będziemy wdzięczni P.T. Czytelnikom za zgłoszenie wszelkich uwag dotyczących treści skryptu, sposobu przedstawienia materiału czy zauważonych błędów.

Przy opracowywaniu skryptu korzystaliśmy z następujących podręczników:








1. J. McMurry, *Chemia Organiczna*. PWN, Warszawa 2000.
2. R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Chemia Organiczna*. PWN, Warszawa 1985.
3. J.D. Roberts, M.C. Caserio, *Chemia Organiczna*. PWN, Warszawa 1969.
4. T.W.G. Solomons, *Organic Chemistry*. Wyd. 6, J. Wiley & Sons Inc., New York 1996.
5. K.P.C. Vollhardt, *Organic Chemistry*. H.W. Freeman & Co., New York 1987.
6. L.G. Wade, *Organic Chemistry*. Prentice Hall, Pearson Education, Inc. New Jersey 2003.
7. *Nomenklatura Związków Organicznych*. Części A, B, C, D i E, PWN, Warszawa-Łódź 1979-1981.

Pragniemy serdecznie podziękować pani prof. nzw. dr hab. Ewie Bialeckiej-Florjańczyk za bardzo wnikliwą recenzję naszego skryptu. Cenne uwagi Pani Profesor, uwzględnione w ostatecznej wersji naszej pracy, z pewnością podniosły jej walor merytoryczny i dydaktyczny.

Autorzy

Najczęściej spotykane w literaturze skróty, symbole, nazwy reagentów i nazwy reakcji

Ac	grupa acetylowa [CH ₃ C(O)-]
Ar	grupa arylowa (ogólny symbol grupy aromatycznej)
Bu	grupa butylowa (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -)
i-Bu	grupa izobutylova [(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -]
<i>tert</i> -Bu	grupa <i>tert</i> -butylowa [(CH ₃) ₃ C-]
Et	grupa etylowa (CH ₃ CH ₂ -)
Me	grupa metylowa (CH ₃ -)
Ph	grupa fenylowa (C ₆ H ₅ -)
Pr	grupa propylowa (CH ₃ CH ₂ CH ₂ -)
i-Pr	grupa izopropylowa [(CH ₃) ₂ CH-]
R	ogólny symbol grupy alkilowej
X ₂ , X ⁻	fluorowec, anion halogenkowy (anion fluorowca)
E, E ⁺	elektrofil
(<i>E</i>), (<i>Z</i>)	konfiguracja podstawników wokół wiązania podwójnego
E1	eliminacja jednocząsteczkowa dwuetapowa
E2	eliminacja dwucząsteczkowa jednoetapowa
S _N 1	substytucja jednocząsteczkowa dwuetapowa
S _N 2	substytucja dwucząsteczkowa jednoetapowa
Nu, Nu ⁻	nukleofil
(<i>R</i>), (<i>S</i>)	konfiguracja absolutna centrum chiralności
katalizator Adamsa	PtO ₂
katalizator Lindlara	Pd/CaCO ₃ + Pb(AcO) ₂ (lub chinolina)
odczynnik Collinsa	CrO ₃ ·Py ₂ , roztwór w CH ₂ Cl ₂
odczynnik Jonesa	CrO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O, aceton
DCC	<i>N,N'</i> -dicykloheksylokarbodiimid (C ₆ H ₁₁ N=C=NC ₆ H ₁₁)
DIBAL, DIBAL-H	woderek diizobutyloglinu [(i-Bu) ₂ AlH]
DMF	<i>N,N'</i> -dimetyloformamid [HC(O)N(CH ₃) ₂]
DMSO	dimetylosulfotlenek [(CH ₃) ₂ S=O]
HMPA	heksametylotriamid kwasu fosforowego {[(CH ₃) ₂ N] ₃ P=O}
LAH	glinowoderek litu (LiAlH ₄)
MCPBA	kwas <i>m</i> -chloroperoksybenzoesowy (<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ CO ₃ H)
NBS	<i>N</i> -bromomid kwasu bursztynowego (butanodiowego)
PCC	chlorochromian pirydyniowy ([PyH] ⁺ [CrO ₃ Cl] ⁻) – odczynnik Coreya
Py	pirydyna (C ₅ H ₅ N)

THF	tetrahydrofuran
	symbol reakcji równowagowej
\leftrightarrow	znak łączący struktury mezomeryczne
‡	oznaczenie stanu przejściowego reakcji
	kierunek przemieszczania się pary elektronów
	kierunek przemieszczania się pojedynczego elektronu
δ^+, δ^-	oznaczenie ładunku cząstkowego
	wiązanie półtorakrotne
	wiązanie skierowane przed płaszczyznę rysunku
	wiązanie skierowane poza płaszczyznę rysunku
	wiązanie o nieokreślonej konfiguracji

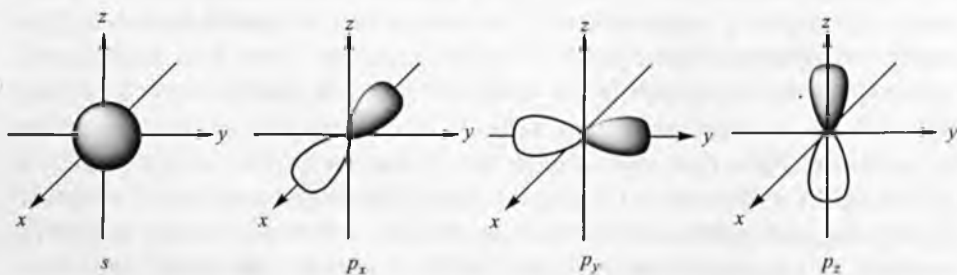
Termin „chemia organiczna” powstał w czasach, kiedy uważano, że do utworzenia pewnych substancji niezbędna jest siła sprawcza żywych organizmów. Pogląd ten upadł na początku XIX wieku. Za datę przełomową przyjmuje się przekształcenie nieorganicznej soli, cyjanianu amonu w mocznik, związek wytwarzany przez organizmy zwierzęce (F. Wöhler, 1828 r.). Od tego czasu rozpoczął się lawinowy rozwój laboratoryjnej syntezy związków, których podstawowym składnikiem są atomy węgla. Skutkiem tego było wykształcenie się nowej dziedziny chemii, **chemii związków węgla**, którą nadal, z przyczyn historycznych, nazywamy chemią organiczną. Chemia organiczna zawdzięcza swą odrębność właściwościom atomu węgla, który może tworzyć od dwóch do czterech trwałych wiązań z atomami węgla lub innych pierwiastków, co daje praktycznie nieograniczoną możliwość konstruowania cząsteczek o dowolnej długości łańcuchów i/lub pierścieni, dowolnie rozmieszczonych w przestrzeni trójwymiarowej. Te unikatowe właściwości wynikają ze struktury elektronowej atomu węgla; atom ten posiada cztery elektrony walencyjne i jako jedyny pierwiastek drugiego okresu może tworzyć (zgodnie z **regułą oktetu Lewisa**) **cztery wiązania kowalencyjne przez współnielenie elektronów** z innymi atomami. Brak luki walencyjnej (obecnej np. w związkach boru) oraz wolnych par elektronowych (występujących np. w związkach tlenu, azotu, ...) powoduje, że związki organiczne są trwałe. Poza tym atom węgla leży prawie w środku drugiego okresu (w dawnej IV a obecnie w 14. grupie). Jego elektroujemność (czyli zdolność do przyciągania elektronów od innych atomów, z którymi tworzy wiązanie) jest taka, że wiązania kowalencyjne z takimi atomami jak wodór, azot, tlen, fluorowce są stosunkowo słabo spolaryzowane. W celu wyjaśnienia wszystkich zagadnień dotyczących budowy i reaktywności związków organicznych musimy lepiej poznać budowę elektronową atomów.

1.1. BUDOWA ELEKTRONOWA ATOMÓW

Elektrony, jak wszystkie cząstki elementarne, wykazują właściwości falowe i podlegają prawom mechaniki kwantowej. Do wyjaśnienia budowy atomów i cząsteczek najczęściej stosowana jest wersja mechaniki kwantowej zaproponowana przez Schrödingera w 1926 r. Rozwiązaniem **równania Schrödingera** dla dowolnego atomu są funkcje falowe Ψ (psi) oraz odpowiadające im wartości energii. Funkcje falowe opisujące stany poszczególnych elektronów w atomie nazywamy **orbitalami atomowymi**. Kwadrat funkcji Ψ określa prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w przestrzeni. Każdy orbital atomowy jest określony trzema liczbami kwantowymi: główną ($n = 1, 2, 3, \dots$), poboczną (orbitalną) ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$) i magnetyczną ($m =$ liczby całkowite z przedziału od $-l$ do $+l$). Kształt i usytuowanie w przestrzeni orbitali atomowych zależy od wartości liczb kwantowych a nie zależy od rodzaju atomu, dlatego wygodniej jest je oznaczać symbolami literowymi. Zestawy liczb kwantowych odpowiadające orbitalom typu s i p zamieszczono w tab. 1.1, a kształty tych orbitali przedstawiono na rys. 1.1. (Informacje na temat orbitali d można znaleźć w większości podręczników do chemii organicznej, chemii fizycznej lub fizyki). Kontur orbitalu atomowego określa przestrzeń, w której prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wynosi 90–95%.

Tabela 1.1. Liczby kwantowe odpowiadające orbitalom typu s i p

n	1	2			
l	0	0	1		
m	0	0	-1	0	+1
Symbol orbitalu	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$



Rys. 1.1. Kontury orbitali typu s i p

Energia orbitalu atomowego zależy głównie od wartości głównej liczby kwantowej n i w znacznie mniejszym stopniu od liczby pobocznej a nie zależy od magnetycznej liczby kwantowej m . Zatem w przypadku orbitali typu $2p$ orbitele

p_x, p_y i p_z mają takie same energie; mówimy, że poziom energetyczny $n = 2, l = 1$ jest potrójnie zdegenerowany. Do pełnego opisu stanu elektronu w atomie trzeba dodać czwartą liczbę kwantową charakteryzującą jego spin. Kwantowa liczba spinowa m_s może przybierać wartości $+1/2$ albo $-1/2$.

Elektrony obsadzają orbitale kolejno, zaczynając od tego o najniższej energii ($1s$) z zachowaniem **zakazu Pauliego** (każdy orbital może być obsadzony tylko dwoma elektronami różniącymi się znakiem kwantowej liczby spinowej) oraz **reguły Hunda** (orbitale zdegenerowane są początkowo obsadzane pojedynczymi elektronami o takich samych spinach). W tabeli 1.2 przedstawiono struktury elektronowe atomów pierwiastków drugiego okresu. Liczba poprzedzająca symbol literowy podaje wartość głównej liczby kwantowej n a indeksy górne określają ilość elektronów okupujących dany orbital atomowy. W przypadku omawianych pierwiastków elektrony walencyjne, czyli te, za pomocą których tworzone są wiązania, znajdują się na powłoce o głównej liczbie kwantowej $n = 2$.

Tabela 1.2. Konfiguracje elektronów atomów pierwiastków drugiego okresu

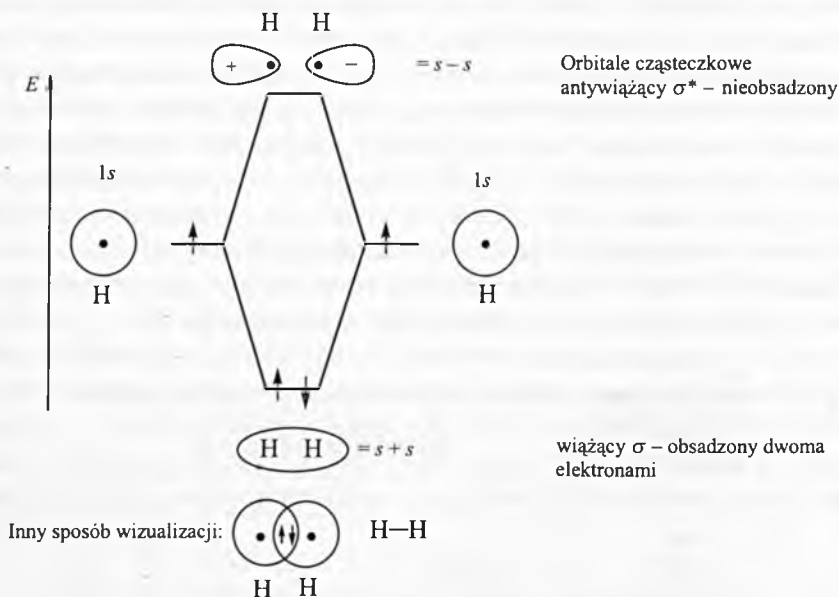
Symbol pierwiastka	Konfiguracja elektronowa
Li	$1s^2 2s^1$
Be	$1s^2 2s^2$
B	$1s^2 2s^2 2p_x^1$
C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$
N	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$
O	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$
F	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$
Ne	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

1.2. WIĄZANIE CHEMICZNE. TEORIA ORBITALI MOLEKULARNYCH

Chemia kwantowa (dział chemii zajmujący się zastosowaniem mechaniki kwantowej do rozwiązywania problemów budowy i właściwości atomów i molekuł) opisuje powstawanie wiązań chemicznych za pomocą **teorii orbitali molekularnych**. W uproszczonej wersji orbitale molekularne tworzymy z walencyjnych orbitali atomowych jako ich liniową kombinację. Jest to metoda **LCAO** (ang. *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Liczba utworzonych orbitali molekularnych jest zawsze równa liczbie orbitali atomowych użytych do ich powstania. Przy obsadzaniu orbitali molekularnych elektronami stosujemy te same reguły jak



przy obsadzaniu orbitali atomowych; zaczynamy od orbitalu o najniższej energii zgodnie z **zakazem Pauliego** i **regułą Hunda**. Działanie metody LCAO najłatwiej jest prześledzić na przykładzie powstawania cząsteczki wodoru z atomów wodoru (rys. 1.2).



Rys. 1.2. Schemat powstawania orbitali molekularnych cząsteczki wodoru

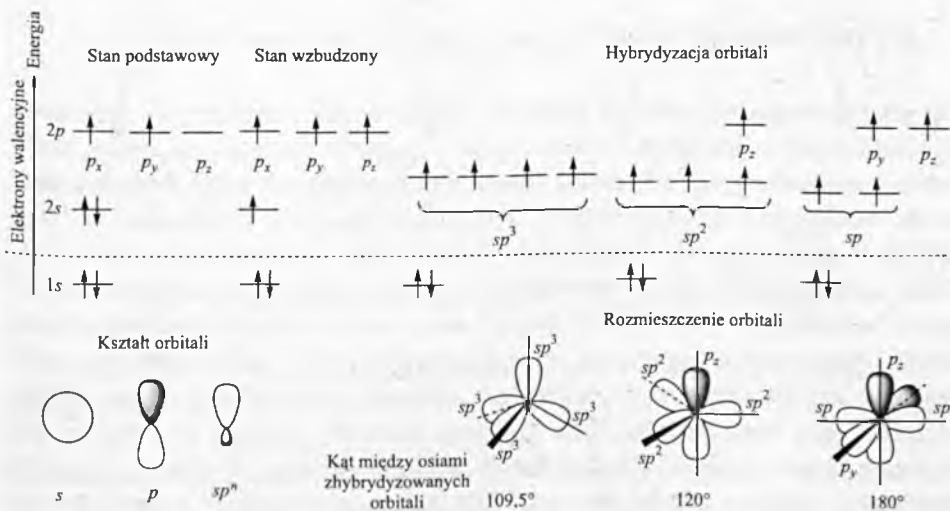
Orbitale molekularne cząsteczki wodoru możemy utworzyć z orbitali atomowych 1s każdego atomu. Z dwóch orbitali atomowych otrzymujemy dwa orbitale molekularne. Jeden z tych orbitali ma energię niższą od sumy energii izolowanych orbitali atomowych 1s, a energia drugiego orbitalu jest wyższa od tej sumy. Pierwszy orbital molekularny nazywamy **wiązącym** a drugi **antywiązącym** i oznaczamy odpowiednio jako σ i σ^* . Orbital σ ma symetrię osiową i największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu występuje wokół prostej łączącej oba jądra. Orbital σ^* ma również symetrię osiową, ale występuje w nim **płaszczyzna węzłowa** (płaszczyzna prostopadła do prostej łączącej jądra atomowe), gdzie prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wynosi zero. Po obu stronach płaszczyzny węzłowej funkcja falowa ma różne znaki. Wszystkie orbitale molekularne o wymienionych cechach określamy jako σ i σ^* niezależnie od rodzaju orbitali atomowych z jakich powstały. Kontury orbitali molekularnych cząsteczki wodoru zostały przedstawione na rys. 1.2. (Warto wspomnieć, że wiążące orbitale molekularne często przedstawiane są graficznie jako nakładające się orbitale atomowe). Ponieważ każdy atom wodoru posiadał jeden elektron, to oba elektrony w cząsteczce wodoru w stanie podstawowym będą znajdowały się na orbitalu wiążącym σ .

1.3. STRUKTURA ZWIĄZKÓW WĘGLA

Ze struktury elektronowej atomu węgla w stanie podstawowym wynikałoby, że atom węgla, posiadając tylko dwa niesparowane elektrony walencyjne może utworzyć dwa wiązania z innymi atomami. W rzeczywistości wykorzystywane są wszystkie elektrony walencyjne, np. w cząsteczce najprostszego węglowodoru metanu (CH_4) wszystkie wiązania C–H są równocenne a kąt między nimi wynosi $109,5^\circ$. Budowę metanu możemy przedstawić, umieszczając atom wodoru w środku tetraedru a atomy wodoru w jego narożach.

1.3.1. HYBRYDYZACJA ORBITALI ATOMOWYCH

W celu wyjaśnienia budowy metanu możemy sobie wyobrazić wirtualny proces polegający na przeniesieniu jednego z elektronów $2s$ na orbital $2p$. W tym stanie atom węgla mógłby utworzyć cztery nierównocenne wiązania. W celu wyjaśnienia tetraedrycznej budowy metanu musimy posłużyć się dodatkowo **konceptą hybrydyzacji**. Hybrydyzacja polega na wymieszaniu czterech orbitali atomowych (jednego $2s$ i trzech $2p$) i utworzeniu **czterech równocennych zhybrydowanych orbitali atomowych sp^3** . Orbitale te posiadają kształt wydłużonej niesymetrycznej ósemki obrotowej. Kąt między tymi orbitalami wynosi $109,5^\circ$, tyle samo ile kąt między wiązaniami C–H w metanie.



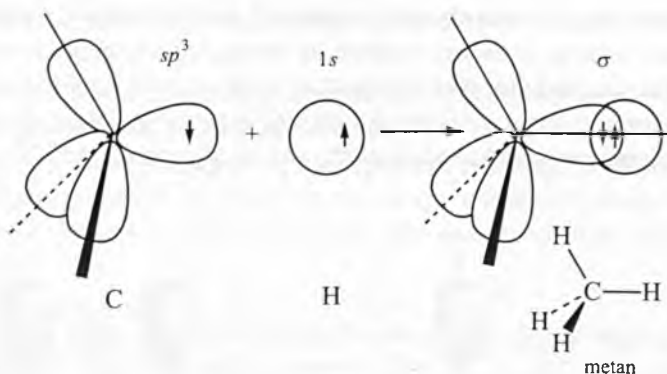
Rys. 1.3. Schemat hybrydyzacji orbitali atomowych atomu węgla. Powstawanie orbitali zhybrydowanych sp^3 , sp^2 i sp oraz ich kształty i rozmieszczenie przestrzenne

Nie jest to jedyny sposób hybrydyzacji orbitali atomów węgla. Hybrydyzacja sp^3 nie wyjaśnia tworzenia wiązań podwójnych i potrójnych między atomami węgla oraz atomami węgla a atomami innych pierwiastków. Hybrydyzacja orbitalu $2s$ z dwoma orbitalami $2p$ prowadzi do powstania **trzech orbitali sp^2** symetrycznie rozmieszczonych na wspólnej płaszczyźnie (kąt walencyjny 120°). Prostopadle do tej płaszczyzny jest usytuowany trzeci orbital p_z . W przypadku hybrydyzacji orbitalu $2s$ z jednym orbitalem $2p$ powstają **dwa orbitale sp** , których osie leżą na tej samej prostej (kąt walencyjny 180°). Prostopadle do tej prostej rozmieszczone są pozostałe dwa orbitale p_y i p_z . Wszystkie orbitale zhybrydyzowane, sp^3 , sp^2 i sp , mają w przybliżeniu kształt niesymetrycznej, obrotowej ósemki jak to zaznaczono na rys. 1.3 (sp^n); różnią się one natomiast energią oraz proporcją części „jasnej” (dodatniej) do „zaciemnionej” (ujemnej). Ponieważ energia orbitalu $2p$ jest większa niż orbitalu $2s$, więc **energia orbitali zhybrydyzowanych rośnie w szeregu: $sp < sp^2 < sp^3$** . Orbitale zhybrydyzowane sp^n tworzą z atomami innych pierwiastków wiązania typu σ . Orbitale sp^n są mniej symetryczne niż orbitale atomowe typu s i p ; część dodatnia jest większa niż część ujemna i z tego powodu jej nakładanie się z orbitalem atomu wodoru $1s$ jest bardzo efektywne. Zgodnie z regułą maksymalnego nakładania się orbitali atomowych, wiązanie C–H utworzone z orbitali sp^n jest mocniejsze niż wiązanie, które byłoby utworzone z orbitali $2p$ atomu węgla i $1s$ atomu wodoru.

Hybrydyzacja jest koncepcją ogólną i wyjaśnia budowę związków pierwiastków drugiego okresu (poczynając od atomu berylu a kończąc na atomie tlenu).

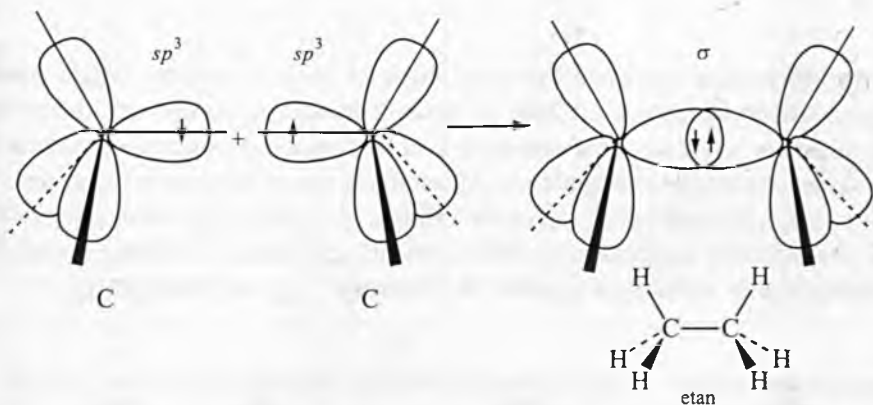
1.3.2. TYPY WIĄZAŃ W ZWIĄZKACH WĘGLA (wiązanie σ i π)

Do jakościowego wyjaśnienia budowy i właściwości chemicznych cząsteczek wieloatomowych, jakimi są związki węgla, stosujemy uproszczoną wersję teorii orbitali molekularnych, tak zwaną **teorię zlokalizowanych orbitali molekularnych**. Według tej teorii w tworzeniu orbitali molekularnych uwzględnia się tylko orbitale atomowe atomów tworzących wiązanie, np. w metanie mamy cztery orbitale molekularne σ , każdy utworzony z jednego orbitalu sp^3 atomu węgla i $1s$ atomu wodoru (rys. 1.4). Należy zwrócić uwagę na przestrzenną budowę tej cząsteczki. Kąty między każdą parą wiązań wynoszą $109,5^\circ$. Jeśli umieścimy atom węgla w środku tetraedru, to wiązania z atomami wodoru będą skierowane ku jego narożom. Stąd, stosując skrót myślowy, mówimy niekiedy o tetraedrycznej budowie atomu węgla w stanie hybrydyzacji sp^3 . (Uwaga. Według przyjętej tu konwencji wiązania między atomami leżącymi w płaszczyźnie rysunku zaznaczamy linią ciągłą, wiązania skierowane za tę płaszczyznę – linią przerywaną, a wiązania skierowane przed płaszczyznę – klinem. Aby zachować przejrzystość dalszych rysunków ujemne części zhybrydyzowanych orbitali pominięto).



Rys. 1.4. Schemat powstawania wiązania $C_{sp^3}-H$. Częsteczka metanu

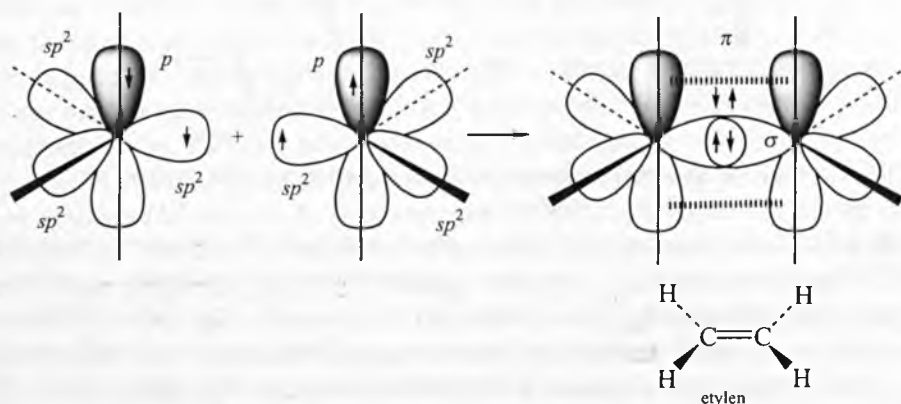
W etanie (wzór sumaryczny C_2H_6) oprócz wiązań C-H występuje wiązanie C-C. Wiązania te powstają w wyniku **współosiowego przenikania** się orbitali atomowych węgla sp^3 . Są to wiązania typu σ (rys. 1.5). Tego typu połączenia występują na przykład pomiędzy atomami węgla w węglowodorach nasyconych o wzorze sumarycznym C_nH_{2n+2} . W przypadku etanu pozostałe sześć orbitali sp^3 jest wykorzystywanych do utworzenia sześciu wiązań σ C-H.



Rys. 1.5. Schemat powstawania wiązania $C_{sp^3}-C_{sp^3}$. Częsteczka etanu

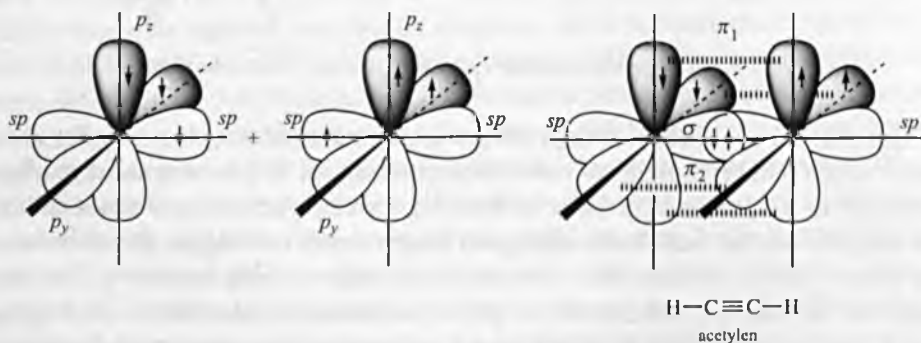
Rysunki 1.6 i 1.7 przedstawiają schematy powstawania wiązań pomiędzy atomami węgla o hybrydyzacji sp^2 oraz o hybrydyzacji sp . W pierwszym przypadku dwa orbitale sp^2 , nakładając się współosiowo, tworzą wiązanie σ . **Jednocześnie ma miejsce boczne nałożenie niezhybrydowanych orbitali p_z** , dla zachowania przejrzystości rysunku fakt ten zaznaczono jedynie linią kreskową. Ten typ wiązania nazywa się **wiązaniem π (pi)**. W odróżnieniu od wiązania σ wiązanie π posiada tzw. płaszczyznę węzłową, co oznacza, że prawdopodobieństwo znalezienia elektronów w obrębie tej płaszczyzny jest zerowe. Pozostałe orbitale

sp^2 , których osie leżą w **plaszczyźnie węzłowej**, mogą tworzyć wiązania σ z innymi atomami. Jeśli są to atomy wodoru, to mamy do czynienia z cząsteczką najprostszego alkenu, etylenu. Należy zauważyć, że z racji rozmieszczenia wiązań wszystkie atomy tworzące cząsteczkę etylenu leżą na wspólnej płaszczyźnie a kąty między parami wiązań każdego atomu węgla są zbliżone do 120° .



Rys. 1.6. Schemat powstawania wiązania $C_{sp^2}=C_{sp^2}$. Cząsteczka etylenu

Przeprowadzając podobną operację zbliżenia dwóch atomów węgla posiadających zhybrydowane orbitale sp , łatwo zauważymy, że oprócz powstałego z ich udziałem wiązania σ , utworzą się dwa wzajemnie prostopadłe wiązania π , jako skutek bocznego nałożenia się pozostałych, niezhybrydowanych par orbitali p_y i p_z . „Uzupełniając” pozostałe orbitale sp atomami wodoru, otrzymamy wzór przestrzenny najprostszego alkinu, etynu (acetylenu). Zwróćmy uwagę, że wszystkie atomy wchodzące w skład tej cząsteczki leżą na jednej prostej.



Rys. 1.7. Schemat powstawania wiązania $C_{sp}\equiv C_{sp}$. Cząsteczka acetylenu

1.4. CHARAKTERYSTYKA WIĄZANIA KOWALENCYJNEGO

O charakterze wiązania kowalencyjnego decydują następujące parametry: **długość** i **energia wiązania** oraz jego **polarność**.

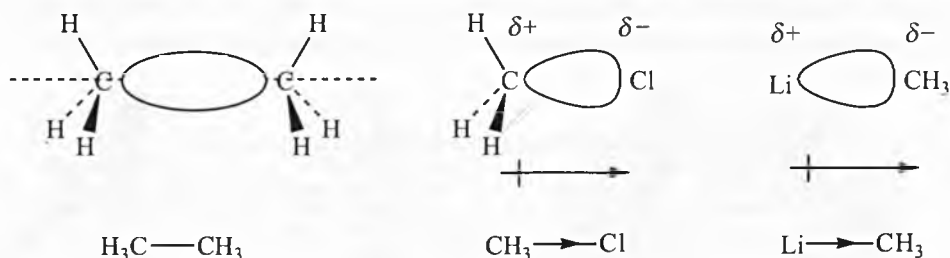
O długości i energii wiązania kowalencyjnego decyduje przede wszystkim jego typ oraz rodzaj atomów tworzących wiązanie jak również i rodzaj hybrydyzacji tych atomów. Wartości tych parametrów dla najważniejszych połączeń zebrano w tab. 1.3.

Tabela 1.3. Energie i długości wybranych wiązań chemicznych

Związek	Typ wiązania	Energia [kJ/mol]	Długość [nm]
CH ₄	C _{sp³} -H	438	0,110
CH ₃ -CH ₃	C _{sp³} -C _{sp³}	376	0,154
	C _{sp³} -H	420	0,110
H ₂ C=CH ₂	C _{sp²} =C _{sp²}	611	0,133
	C _{sp²} -H	444	0,108
HC≡CH	C _{sp} ≡C _{sp}	835	0,120
	C _{sp} -H	552	0,106
CH ₃ CH ₂ OH	C _{sp³} -O	359	0,141
H ₂ C=O	C _{sp²} =O	736	0,120
CH ₃ NH ₂	C _{sp³} -N	305	0,147
CH ₃ OH	O _{sp³} -H	437	0,096
NH ₃	N _{sp³} -H	431-449	0,101
CH ₃ F	C _{sp³} -F	452	0,139
CH ₃ Cl	C _{sp³} -Cl	351	0,178
CH ₃ Br	C _{sp³} -Br	293	0,193
CH ₃ I	C _{sp³} -I	234	0,214

Rodzaj atomów związanych wiązaniem kowalencyjnym wpływa także na rozkład gęstości elektronowej w obrębie tego wiązania. Według teorii MO kształt orbitalu wiążącego atomy węgla w cząsteczce etanu wskazuje, że rozkład elektronów jest symetryczny w kierunkach prostopadłych do osi wiązania oraz względem prostopadłej płaszczyzny przechodzącej przez jego środek. Innego rozkładu gęstości elektronowej należy oczekiwać w przypadku wiązania pomiędzy atomem węgla a atomem chloru. Ze względu na większe powinowactwo atomu chloru do elektronów (wynikające z większego ładunku dodatniego skupionego w jądrze atomu chloru) można się spodziewać, że prawdopodobieństwo spotkania elektronów wiążących w pobliżu tego atomu będzie większe niż w pobliżu atomu węgla (atom chloru jest bardziej elektroujemny niż atom węgla). Wiązanie C-Cl

jest zatem **dipolem** z cząstkowym ładunkiem ujemnym na atomie chloru i takim samym, ale dodatnim na atomie węgla. Takie wiązanie kowalencyjne nazywamy **wiązaniem spolaryzowanym** (rys. 1.8). Odwrotnej polaryzacji należy oczekiwać dla wiązania Li-C. W tym przypadku cząstkowym ładunkiem ujemnym będzie obdarzony atom węgla.



Rys. 1.8. Przykłady wiązań spolaryzowanych

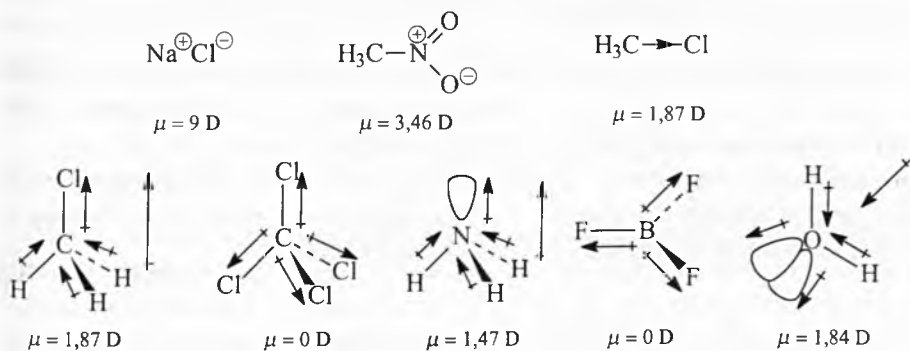
Wiązania spolaryzowane zaznacza się strzałką umieszczoną pośrodku kreski łączącej atomy skierowaną w stronę atomu bardziej elektroujemnego. Oprócz elektroujemności związanych ze sobą atomów na kierunek i stopień polaryzacji wiązania wpływają niekiedy także dalsze fragmenty molekuly. Wartości elektroujemności niektórych atomów wyznaczone przez Paulinga zamieszczono w tab. 1.4.

Tabela 1.4. Wartości elektroujemności wybranych pierwiastków (wg Paulinga)

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8						Br 2,8

Każde wiązanie spolaryzowane jest dipolem elektrycznym. Obecność takich wiązań w cząsteczce może być przyczyną **polarności cząsteczki** jako całości. Decyduje o tym suma polarności poszczególnych wiązań i ich przestrzenne rozmieszczenie. W cząsteczkach polarnych położenie „środka” ładunku dodatniego nie pokrywa się z położeniem „środka” ładunku ujemnego. Miarą polarności cząsteczki jest jej **moment dipolowy**. Wielkość momentu dipolowego jest wyrażona iloczynem ładunku (w kulombach) i odległości między „środkami” ładunków dodatniego i ujemnego (w metrach). Jednostką momentu dipolowego są debaje ($1 \text{ D} = 3,338 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$). Polarność związku ma istotny wpływ na jego właściwości fizyczne i chemiczne zarówno wtedy, gdy jest on używany jako reagent, jak i wtedy, gdy pełni rolę rozpuszczalnika w reakcjach chemicznych. Na podanych

przykładach zilustrowano wpływ polaryzacji wiązań i ich rozmieszczenia na wielkość momentu dipolowego całej cząsteczki (rys. 1.9). Należy zwrócić uwagę, że na moment dipolowy cząsteczki wpływa też obecność wolnej pary elektronów. Dla cząsteczek, w których takie same, nawet silnie spolaryzowane wiązania są rozmieszczone symetrycznie, wartość momentu dipolowego wynosi zero (np. CCl_4 , BF_3).



Rys. 1.9. Momenty dipolowe i polarność wiązań wybranych cząsteczek

1.5. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

W przypadku związków o wiązaniach kowalencyjnych możliwe są następujące rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych:

- Oddziaływania typu **dipol–dipol**, które dotyczą cząsteczek posiadających trwały moment dipolowy. Pomiędzy takimi cząsteczkami polarnymi występuje elektrostatyczne przyciąganie ładunków przeciwnych i odpychanie ładunków podobnych. Te siły międzycząsteczkowe są odpowiedzialne za szereg właściwości fizycznych, jak np. stan skupienia związku, jego temperatura wrzenia i topnienia, rozpuszczalność itp.
- **Wiązania wodorowe**, występujące między posiadającymi cząstkowy ładunek dodatni atomami wodoru, głównie z grup OH lub NH a centrami nukleofilowymi tej samej lub innej cząsteczki. Wiązania wodorowe mają zasadniczy wpływ na właściwości, np. kwasów karboksylowych, alkoholi i amin.
- **Siły van der Waalsa**, które występują między cząsteczkami nie posiadającymi trwałego momentu dipolowego. Ruch elektronów w atomach może wywołać zaburzenie symetrycznego rozkładu ładunków w cząsteczce (nawet gdy $\mu = 0$), co może spowodować powstawanie chwilowych, słabych dipoli, a w wyniku tego powstają słabe siły przyciągające między sąsiednimi cząsteczkami. Siły van der Waalsa są na ogół słabsze od sił przyciągających typu dipol–dipol, a warunkiem ich efektywnego działania jest możliwość bliskiego kontaktu cząsteczek, ponieważ odległość między jądrami oddziaływujących ze sobą atomów powinna

być zbliżona do sumy ich promieni van der Waalsa. Jeżeli odległość ta z jakichś powodów strukturalnych jest mniejsza od sumy tych promieni, to między takimi atomami występują odpychające siły van der Waalsa.

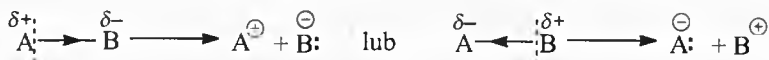
1.6. SPOSOBY REAGOWANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

W reakcjach chemicznych zwykle następuje rozerwanie określonego wiązania oraz utworzenie nowego wiązania. Można wyróżnić dwa możliwe **sposoby rozpadu wiązania kowalencyjnego** w trakcie przemiany chemicznej. Są to:

- **Homolityczny** (rodnikowy) rozpad wiązania, w którym wiążąca para elektronów zostaje rozdzielona i każdy z rozłączających się atomów zachowuje po jednym elektronie, co prowadzi do utworzenia **rodników**

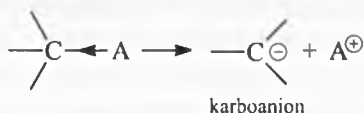
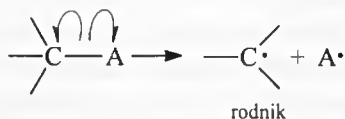


- **Heterolityczny** (jonowy) rozpad wiązania, w którym wiążąca para elektronów pozostaje przy jednym z atomów, co prowadzi do utworzenia **jonów**



Takie rozpady zachodzą w rozpuszczalnikach o dużej przenikalności dielektrycznej.

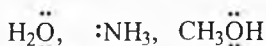
Wiązania słabo spolaryzowane wykazują tendencję do rozrywania się w sposób homolityczny, zaś wiązania spolaryzowane na ogół ulegają rozrywaniu według schematu heterolitycznego. W przypadku związków organicznych rozerwanie wiązania σ może zatem prowadzić do przejściowego powstania **rodnika**, **karbokationu** lub **karboanionu** w zależności od stopnia i kierunku polaryzacji wiązania:



Wymienione cząstki są bardzo nietrwałe i zazwyczaj są one **produktami pośrednimi** reakcji. W trakcie reakcji raczej rzadko następuje samorzutne rozrywanie wiązania kowalencyjnego; najczęściej reakcje zachodzą w odpowiednim środowisku (rozpuszczalnik, temperatura) i pod wpływem jakiegoś odczynnika i/lub katalizatora. Reakcje związków niepolarnych, które przebiegają z udziałem rodników, wymagają **środowiska niepolarnego**, a odczynnikiem reagującym z substratem jest również cząstka o charakterze rodnika; wówczas mówimy, że reakcja przebiega według **mechanizmu rodnikowego** (patrz rozdz. 2)



Z kolei reakcje zachodzące według **mechanizmu jonowego** wymagają **środowiska polarnego**, a rodzaj odczynnika atakującego zależy od kierunku polaryzacji wiązania w związku organicznym. W przypadku, gdy atom węgla obdarzony jest cząstkowym ładunkiem dodatnim δ^+ , to drugi substrat powinien być cząstką oddającą w reakcji własną parę elektronową substratowi organicznemu. W omawianej reakcji związek organiczny jest **elektrofilem** jako substrat „poszukujący” elektronów, a drugi reagent jako „dawca” elektronów jest **nukleofilem**. Nukleofilami są cząstki zawierające niewiążącą parę elektronową; są to, np. aniony fluorowców (Cl^- , Br^- , I^-), inne aniony (CN^- , HO^-), jak też cząsteczki nie obdarzone ładunkiem, ale posiadające wolną parę elektronów (ogólnie zasady Lewisa), np. woda, amoniak, metanol itp., lub związki posiadające silnie spolaryzowane wiązanie kowalencyjne, np. związki magnezoorganiczne (CH_3MgBr):



Przykład reakcji:

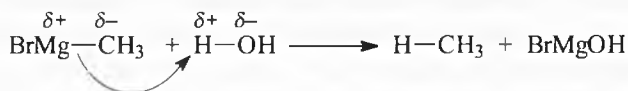


(jonowy rozpad wiązania C–Br – atak odczynnika nukleofilowego na **centrum elektrofilowe** w substracie).

Natomiast w przypadku, gdy centrum reaktywne w substracie jest obdarzone cząstkowym ładunkiem ujemnym δ^- (tj. centrum nukleofilowe), odczynnik atakujący powinien być cząstką pobierającą parę elektronową od substratu, czyli **elektrofilem**. Elektrofilami są: proton H^+ , jon oksoniowy H_3O^+ , kation nitroniowy $^+\text{NO}_2$, karbokation R^+ , jak również dodatni biegun dipola w cząsteczkach o wiązaniach silnie spolaryzowanych, np.



Przykład reakcji:

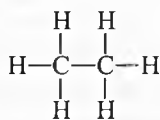


W wyniku ataku odczynnika elektrofilowego na **centrum nukleofilowe** w substracie następuje jonowy rozpad wiązania C-Mg.

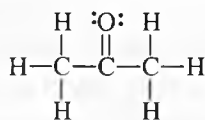
W reakcjach, w których biorą udział wiązania podwójne, nigdy nie następuje jednoczesne rozerwanie obu wiązań. Ponieważ wiązanie π jest słabsze niż wiązanie σ , dlatego najpierw rozrywa się wiązanie π ; ulega ono reakcjom z rodnikami lub reagentami elektrofilowymi. Sposoby przebiegu reakcji związków organicznych będą bardziej szczegółowo omawiane w kolejnych rozdziałach.

1.7. WZORY STRUKTURALNE

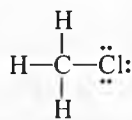
Budowę cząsteczek przedstawia się za pomocą wzorów strukturalnych, w których uwidocznione są wszystkie wiązania pomiędzy atomami wchodzącymi w skład cząsteczki; kreska na takim wzorze oznacza jedno wiązanie kowalencyjne, czyli wspólną parę elektronów. W określonych przypadkach podaje się również położenie niewiążących par elektronowych, najczęściej umieszczając dwie kropki (lub więcej) na obecnych w cząsteczce heteroatomach:



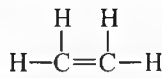
etan



aceton



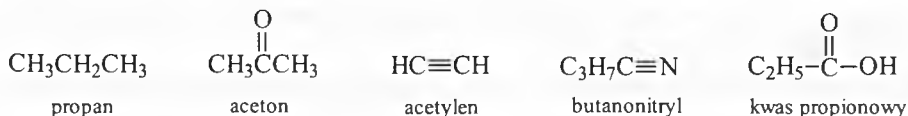
chlorek metylu



etylen

Rysując wzory strukturalne cząsteczek organicznych należy pamiętać o czterowiązalności atomu węgla oraz o tzw. **regule oktetu** (w skład związków organicznych w większości przypadków wchodzi atomy pierwiastków leżących w drugim okresie układu okresowego (C, N, O), dla których zapelniona powłoka walencyjna oznacza osiem elektronów, czyli oktet). Jedynie w przypadku atomów pierwiastków leżących w kolejnych okresach układu okresowego (np. atomu siarki, fosforu itp.) możliwe jest rozszerzenie powłoki walencyjnej ponad liczbę osiem.

Bardzo często rysuje się uproszczone wzory strukturalne, w których pomija się oczywiste wiązania lub pokazuje się jedynie niektóre wiązania, albo też wzory te ogranicza się do wskazania grup funkcyjnych, np.:



Wzory strukturalne zawierają ogólną informację dotyczącą właściwości chemicznych związków organicznych. Z obecności atomów różnych pierwiastków oraz rodzaju wiązań pomiędzy atomami możemy określić jakim reakcjom będzie ulegał związek organiczny. Na przykład, obecność w związku wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$ wskazuje, że będzie on reagował między innymi z bromem i nadmanganianem potasu. Natomiast nie będą ulegały wymienionym reakcjom związki z grupą $\text{C}(\text{O})\text{OH}$; będą one za to reagowały z wodorowęglanem sodu, co poznamy po wydzielaniu się ditlenku węgla. Omówione wzory strukturalne nie dostarczają informacji o przestrzennej budowie cząsteczki, a jak wiadomo w chemii organicznej jest to zagadnienie bardzo ważne. Sposoby przedstawiania przestrzennej budowy związków organicznych zostaną omówione w dalszych rozdziałach.

1.8. KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Bardzo duża liczba i różnorodność związków organicznych (w literaturze chemicznej opisanych jest kilkanaście milionów substancji organicznych) wymusza dokonanie ich klasyfikacji. Opiera się ona na obserwacji, że różne charakterystyczne właściwości chemiczne związków wynikają z obecności w cząsteczkach tych związków pewnych ugrupowań atomów, tzw. **grup funkcyjnych**.

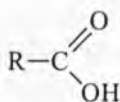
Najprostszymi związkami organicznymi są węglowodory składające się, jak wskazuje nazwa, z atomów węgla i wodoru. Możemy je podzielić na:

1. **Węglowodory nasycone** (łańcuchowe i cykliczne), zawierające tylko wiązania pojedyncze σ .
2. **Węglowodory nienasycone** (łańcuchowe i cykliczne), zawierające co najmniej jedno wiązanie wielokrotne – podwójne lub potrójne.
3. **Węglowodory aromatyczne** – benzen i jego wielopierścieniowe analogi.

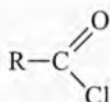
Jeżeli w węglowodorach zamienimy atom wodoru na atom innego pierwiastka lub na inną grupę funkcyjną, to otrzymamy kolejne klasy związków organicznych.

1. **Fluorowcopolodne** – związki, w których grupę funkcyjną stanowi atom (atomy) fluoru, chloru, bromu lub jodu (F, Cl, Br, I).
2. **Związki metaloorganiczne** – związki, których cechą charakterystyczną jest wiązanie metal-węgiel ($\text{C}-\text{Mg}$, $\text{C}-\text{Na}$, $\text{C}-\text{Li}$, $\text{C}-\text{Cu}$).
3. **Hydroksypochodne** – związki, w których grupą funkcyjną jest grupa hydroksylowa (OH); są to alkohole i fenole.

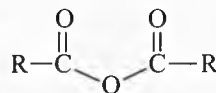
4. **Etery** – związki, w których grupą funkcyjną jest atom tlenu połączony z dwoma atomami węgla (C–O–C).
5. **Aldehydy i ketony** – związki, w których grupą funkcyjną jest grupa karbonylowa (C=O).
6. **Kwasy karboksylowe i ich pochodne** – związki, w których grupą funkcyjną jest grupa karboksylowa (C(O)OH lub C(O)Y, gdzie Y=Cl, RC(O)O, OR¹, NH₂) oraz grupa nitylowa (C≡N):



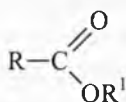
kwasy karboksylowe



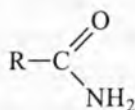
chloroanhydridy



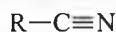
anhydridy kwasowe



ester kwasu karboksylowego



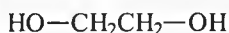
amidy kwasowe



nitryl

7. **Nitrozwiązki** (grupa funkcyjna NO₂) i **aminy** (grupa funkcyjna NH₂, NHR lub NR₂).

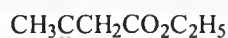
Oprócz związków, w skład których wchodzi tylko jedna grupa funkcyjna, jest wiele takich, które zawierają kilka jednakowych lub różnych grup funkcyjnych, np.:



glikol etylenowy
(diol)



alanina
(aminokwas)



acetylooctan etylu
(ketoester)

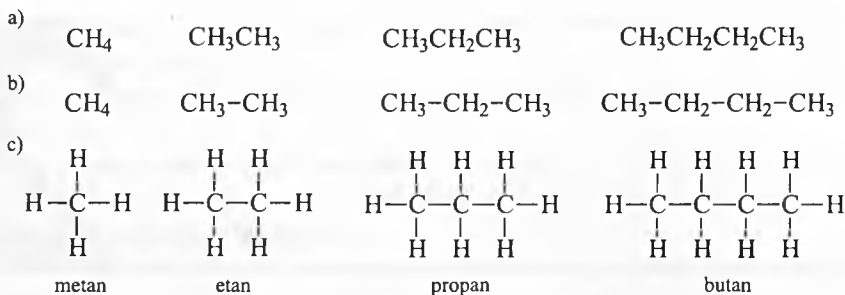
Związki organiczne są zbudowane ze szkieletu węglowego oraz z jednej lub kilku grup funkcyjnych. Grupa związków, w skład których wchodzi wyłącznie atomy węgla i wodoru nosi nazwę **węglowodorów**. W zależności od budowy węglowodory dzielą się na dwie główne grupy: węglowodory alifatyczne i aromatyczne. Z kolei grupa węglowodorów alifatycznych dzieli się na: alkany, alkeny, alkiny, dieny (polieny) oraz ich analogi cykliczne (cykloalkany, cykloalkeny itd.).

2.1. WZORY STRUKTURALNE I IZOMERIA ALKANÓW

Alkany są to węglowodory nasycone o wzorze sumarycznym C_nH_{2n+2} . Mają one budowę łańcuchów węglowych, w których atomy węgla są połączone z innymi atomami węgla oraz z atomami wodoru mocnymi wiązaniami pojedynczymi (σ) $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ i $C_{sp^3}-H$ (tab. 1.2).

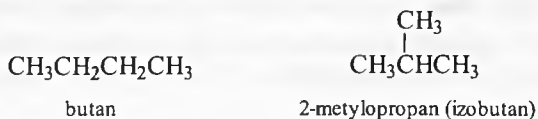
W przypadku łańcuchów prostych, czyli nierozgałęzionych, każdy środkowy atom węgla łączy się z dwoma sąsiednimi atomami węgla i dwoma atomami wodoru (grupa metylenowa $-CH_2-$), a na krańcach łańcucha węglowego znajdują się atomy węgla połączone z trzema atomami wodoru (grupa metylowa CH_3-).

Alkany nierozgałęzione tworzą **szereg homologiczny**, w którym każdy kolejny członek ma łańcuch dłuższy o jedną grupę CH_2 od członu poprzedniego. Pierwszym członem tego szeregu jest metan ($n = 1$) CH_4 , a kolejne człony to: etan ($n = 2$) C_2H_6 , propan ($n = 3$) C_3H_8 , butan ($n = 4$) C_4H_{10} itd. Wzory strukturalne alkanów zapisuje się w sposób skrócony rys. 2.1a,b – najczęściej stosowany, albo też sposób c, tj. z uwidocznieniem wszystkich wiązań.



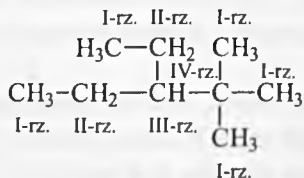
Rys. 2.1. Sposoby zapisu wzorów strukturalnych alkanów

Alkany mogą też mieć łańcuchy rozgałęzione, tzn. takie, w których pewne atomy węgla tworzą więcej niż dwa wiązania z innymi atomami węgla. Możliwość taka istnieje począwszy od alkanu C_4H_{10} ; temu wzorowi sumarycznemu odpowiadają dwie struktury – jedna o łańcuchu prostym (butan) i druga o łańcuchu rozgałęzionym (izobutan):

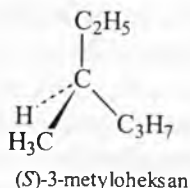
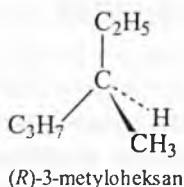


Tego rodzaju izomeria nosi nazwę **izomerii konstytucyjnej**. W przypadku wyższych homologów alkanów ($n > 4$) liczba możliwych izomerów strukturalnych rośnie w sposób lawinowy: dla $n = 6$ liczba izomerów wynosi 5, a dla $n = 10$ – aż 75.

Atomy węgla w łańcuchu określa się jako pierwszorzędowe, drugorzędowe, trzeciorzędowe lub czwartorzędowe, w zależności od tego z iloma innymi atomami węgla są one połączone. **Pierwszorzędowy** atom węgla to taki, który łączy się tylko z jednym, **drugorzędowy** – z dwoma, **trzeciorzędowy** – z trzema, a **czwartorzędowy** – z czterema innymi atomami węgla:



W przypadku alkanów rozgałęzionych możliwa jest też stereoisomeria, której warunkiem jest obecność asymetrycznego atomu węgla, tj. enancjomeria (rozdz. 4). Najprostszym przykładem takiego alkanu jest 3-metyloheksan. Wzory perspektywiczne enancjomerów tego związku mają postać:



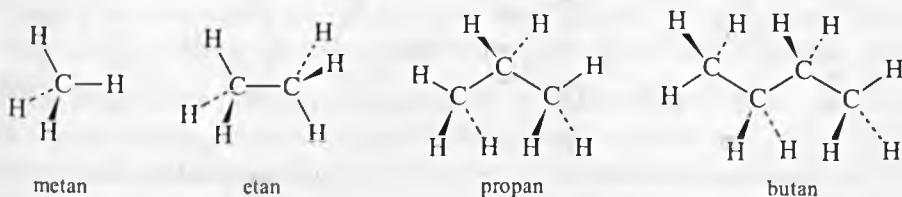
Ta różnorodność możliwych sposobów łączenia się ze sobą atomów węgla stanowi jedną z przyczyn istnienia ogromnej liczby związków organicznych, co z kolei oznacza konieczność istnienia takiego systemu nazewnictwa, aby na podstawie nazwy danego związku można było z łatwością narysować jego wzór strukturalny i na odwrót – podać właściwą nazwę związku o znanym wzorze strukturalnym. Taki precyzyjny **system nazewnictwa związków organicznych** został opracowany. Należy najpierw zapoznać się z systemem nazewnictwa alkanów, a następnie rozszerzać swoje wiadomości na ten temat przy nazywaniu kolejnych klas związków organicznych.

Nazewnictwo systematyczne alkanów omówiono w dodatku (s. 335). Szczegółowe informacje na temat zasad nazewnictwa systematycznego związków organicznych można też znaleźć w monografii opracowanej przez PTChem „Nomenklatura związków organicznych”, PWN, Warszawa 1978 i 1992.

2.2. PRZESTRZENNA BUDOWA ŁAŃCUCHA WĘGLOWEGO

Alkany są związkami zbudowanymi z tetraedrycznych atomów węgla (o hybrydyzacji sp^3), które między sobą oraz z atomami wodoru tworzą wiązania pojedyncze σ (sigma). Wszystkie kąty wiązań wynoszą zatem w przybliżeniu $109,5^\circ$, a długości wiązań ok. $0,154 \text{ nm}$ (C–C) i ok. $0,110 \text{ nm}$ (C–H). Są to wiązania mocne i słabo spolaryzowane (moment dipolowy wiązania C–H wynosi: $\mu = 0,3 \text{ D}$).

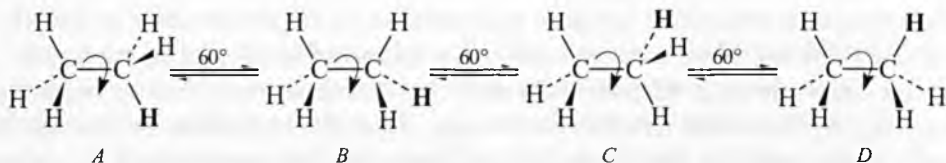
Aby przedstawić trójwymiarową budowę związku, posługujemy się **wzorami perspektywnymi** (rys. 2.2). We wzorach tych linia ciągła zawsze oznacza wiązania leżące w płaszczyźnie rysunku, pogrubiony klin – wiązanie skierowane w stronę obserwatora, a linia przerywana – wiązanie leżące za płaszczyznę rysunku. Omówiona konwencja służy również do przedstawiania budowy przestrzennej dowolnych związków organicznych.



Rys. 2.2. Przykłady wzorów perspektywnych alkanów

2.3. ROTACJA WOKÓŁ WIĄZANIA POJEDYNCZEGO – KONFORMACJE

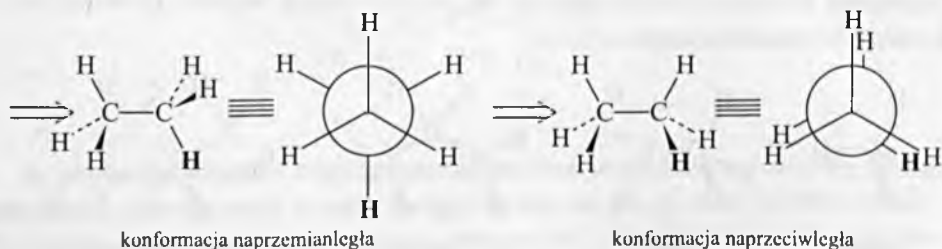
Dwa atomy lub dwie grupy związane wiązaniem σ mogą się z łatwością obracać względem siebie. Zjawisko to określane jest jako **rotacja wokół wiązania pojedynczego** i wynika ono z symetrii osiowej wiązania σ . Na rysunku 2.3 przedstawiono rotację grup CH_3 wokół wiązania C–C w cząsteczce etanu, posługując się wzorami perspektywicznymi. Dla określenia kierunku obrotu jeden z atomów wodoru wyróżniono pogrubioną czcionką.



Rys. 2.3. Rotacja wokół wiązania C–C w cząsteczce etanu. Wzory *A* i *C* – konformacje naprzemianległe, wzory *B* i *D* – konformacje naprzeciwległe

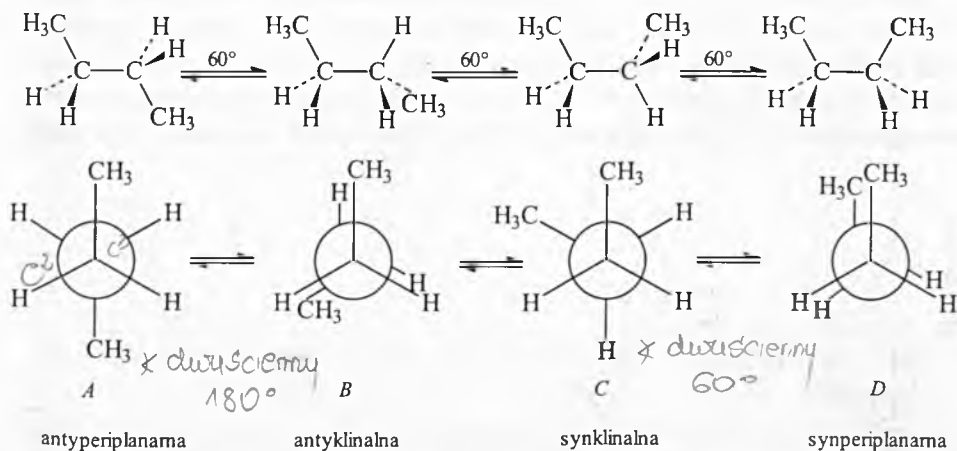
Różne przestrzenne ułożenia podstawników w cząsteczce mogące się w siebie przekształcać w wyniku obrotu wokół wiązania σ noszą nazwę **konformacji**, a trwałe konformacje, którym odpowiadają minima energii potencjalnej, są nazywane **konformarami** lub izomerami konformacyjnymi, lub **rotamerami** (rys. 2.7). W przypadku etanu (rys. 2.3) wyróżniamy dwie konformacje: **naprzemianległą** (*A* lub *C*) oraz **naprzeciwległą** (*B* lub *D*). Jeśli patrzymy na konformację naprzemianległą wzdłuż wiązania C–C, to widzimy, że każdy z atomów wodoru związany z pierwszym atomem węgla znajduje się dokładnie pomiędzy atomami wodoru związanymi z drugim atomem węgla. Po obrocie grupy metylowej o 60° osiąga się konformację naprzeciwległą, w której wszystkie wodory z pierwszego atomu węgla leżą dokładnie naprzeciwko wodorów związanych z drugim atomem węgla. Dalszy obrót o 60° powoduje przejście konformacji naprzeciwległej w kolejną naprzemianległą itd. Pomiedzy tymi dwiema krańcowymi konformacjami istnieje wiele pośrednich ułożeń przestrzennych cząsteczki etanu.

Alternatywny sposób przedstawiania konformacji stanowią **wzory rzutowe Newmana** (rys. 2.4).



Rys. 2.4. Wzory Newmana konformacji etanu

Aby przekształcić wzór perspektywiczny we wzór Newmana, należy w wyobraźni na wybrane wiązanie C–C (ustawione prostopadłe do płaszczyzny rzutowania) nałożyć nieprzezroczysty krążek i spojrzeć na cząsteczkę wzdłuż tego wiązania (strzałka na rys. 2.4). Widoczne z tej perspektywy wiązania odchodzące od umieszczonego w centrum rysunku przedniego atomu węgla (jego symbol pomijamy) są odcinkami tworzącymi pary kąty 120° . Umownie, jedno z nich jest zwykle skierowane pionowo w górę lub w dół. Spoza wspomnianego krążka „wystają” końce wiązań odchodzących od tylnego, niewidocznego atomu węgla.

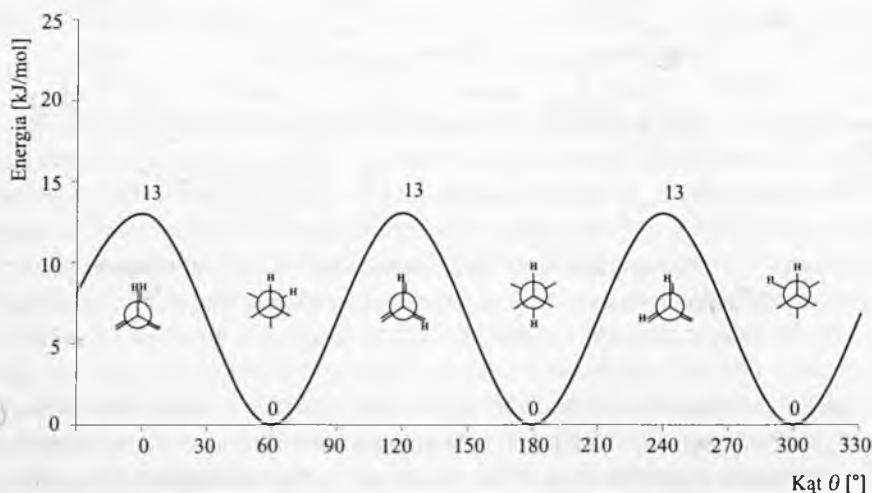


Rys. 2.5. Konformacje butanu – wzory perspektywiczne i wzory Newmana (obrot wokół wiązania C2–C3)

Na rysunku 2.5 przedstawiono wzory perspektywiczne i wzory Newmana konformacji, jakie przyjmuje cząsteczka butanu podczas obrotu wokół wiązania C2–C3. W powyższych konformacjach bierze się pod uwagę wzajemne położenie grup metylowych. Zauważmy, że w tym przypadku mamy do czynienia z dwiema nierównoważnymi konformacjami naprzemianległymi (*A* różne od *C*). W konformacji *A* (**antyperiplanarnej**) grupy metylowe są od siebie bardziej oddalone (kąt dwuścienny między tymi grupami ma wartość 180°) niż w konformacji *C* (**synklinalnej**), kiedy kąt dwuścienny wynosi 60° . Podobnie dwie konformacje naprzeciwległe (**antyklinalna B** i **synperiplanarna D**) nie są równoważne. W pierwszym przypadku (*B*) każda z grup metylowych leży naprzeciwko atomu wodoru, zaś w drugim (*D*) – obie grupy metylowe leżą naprzeciw siebie.

Kąt dwuścienny (torsyjny) – oznacza się go grecką literą θ (teta) – jest to kąt utworzony między płaszczyzną przechodzącą przez wiązania CH_3-C_2 i C_2-C_3 a płaszczyzną przechodzącą przez wiązania C_2-C_3 i C_3-CH_3 . Na wzorze Newmana jest to kąt wyznaczony przez rzuty wiązań C_2-CH_3 i wiązań C_3-CH_3 .

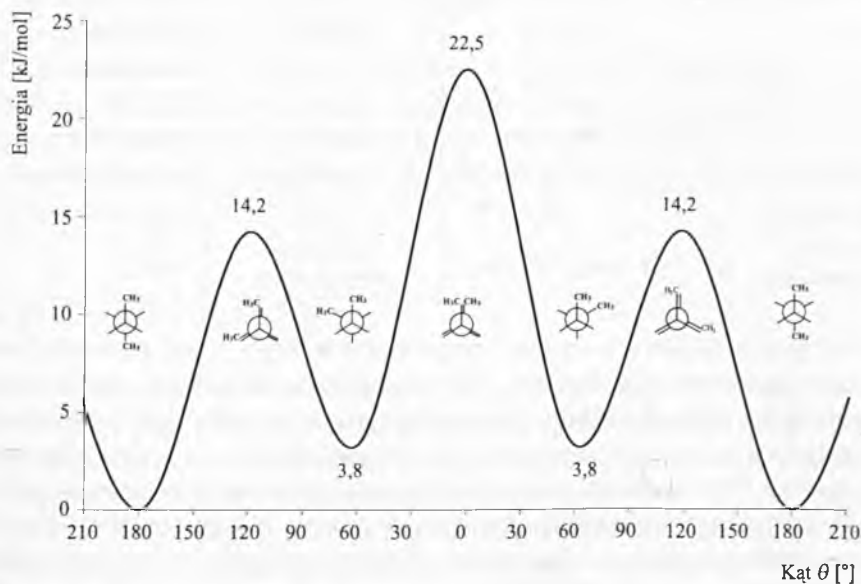
Konformacje różnią się między sobą trwałością (zawartością energii potencjalnej). Różnica energii pomiędzy konformacją naprzeciwległą i naprzemianległą nosi nazwę **bariery rotacji**. Szacuje się, że w przypadku etanu konformacja naprzemianległa jest trwalsza od naprzeciwległej o ok. 13 kJ/mol. Tak mała bariera energetyczna nie stanowi praktycznie żadnej przeszkody dla szybkiego ich przechodzenia w siebie nawzajem w temperaturze pokojowej, dlatego mówi się o **swobodnej rotacji wokół wiązania σ** . Oznacza to, że konformacja naprzeciwległa stanowi krótkotrwały stan przejściowy podczas wykonywania przez cząsteczkę obrotu wokół tego wiązania, a zatem praktycznie przez cały czas prawie wszystkie cząsteczki etanu przebywają w konformacji naprzemianległej (a cząsteczki innych alkanów w różnych konformacjach naprzemianległych, przy czym liczba cząsteczek przebywających w danej konformacji maleje ze wzrostem energii potencjalnej charakteryzującej każdą z nich). Na rysunku 2.6 przedstawiono **wykres zmian energii potencjalnej**, jakie zachodzą podczas rotacji wokół wiązania C–C w etanie,



Rys. 2.6. Wykres zmian energii potencjalnej podczas rotacji wokół wiązania C–C w etanie

a na rys. 2.7 – wykres zmian energii potencjalnej zachodzących podczas rotacji wokół wiązania C2–C3 w butanie. Względna nietrwałość konformacji naprzeciwległych w cząsteczkach jest spowodowana dwoma czynnikami. Jednym jest **odpychanie synperiplanarnie usytuowanych orbitali σ** . To oddziaływanie nazywa się **naprężeniem torsyjnym** (Pitzera). Drugim czynnikiem, występującym wtedy, gdy przy sąsiednich atomach węgla znajdują się duże objętościowo podstawniki, jest **naprężenie steryczne**. Występuje ono w przypadku, gdy odległość między nimi jest mniejsza od sumy promieni Van der Waalsa. Oddziaływanie steryczne jest odpowiedzialne za wzrost energii potencjalnej konformacji synklinalnej (konformacja C na rys. 2.5) w butanie o ok. 3,8 kJ/mol w porównaniu

z konformacją antyperiplanarną (konformacja *A* na rys. 2.5). Dla związków o odpowiedniej strukturze rotacja dookoła wiązania σ może być w niskiej temperaturze zahamowana, choć nie jest to łatwe do osiągnięcia. W takiej sytuacji każdy z rotamerów jest związkiem o odmiennych właściwościach fizykochemicznych.



Rys. 2.7. Wykres zmian energii potencjalnej podczas rotacji wokół wiązania C2–C3 w butanie

2.4. ŹRÓDŁA NATURALNE ALKANÓW

Naturalne zasoby alkanów to ropa naftowa oraz gaz ziemny. Składnikami gazu ziemnego są metan, etan, propan i butan; stanowi on paliwo szeroko stosowane w przemyśle i gospodarstwach domowych. Ropa naftowa jest surowcem, z którego uzyskuje się paliwa do silników spalinowych oraz do instalacji wytwarzających energię elektryczną i ciepłą (elektrociepłownie). W skład surowej ropy naftowej wchodzi setki węglowodorów nasyconych (alkanów), głównie o łańcuchach nierozgałęzionych, ale również pewne ilości cykloalkanów i węglowodorów aromatycznych. Poza węglowodorami w ropie naftowej obecne są też pewne związki zawierające tlen, azot i siarkę (np. kwasy karboksylowe, fenole, pirydyna, chinolina, tiofen). W zależności od rejonu świata skład ropy naftowej różni się znacząco. Przerób ropy naftowej jest domeną **przemysłu petrochemicznego**. Kluczowym procesem tego przemysłu jest (zachowawcza) destylacja frakcyjna surowca. W wyniku tej destylacji uzyskuje się kilka frakcji, które zużytkowuje się lub poddaje dalszej przeróbce (patrz tab. 2.1).

Tabela 2.1. Frakcje ropy naftowej uzyskiwane po destylacji

Frakcja	Temp. wrzenia [°C]	Liczba atomów węgla	Zastosowanie
Gazowa	> 20	C ₁ – C ₄	gaz ziemny, gaz w butlach
Eter naftowy	20 – 60	C ₅ – C ₆	ekstrakcja
Ligroina	60 – 100	C ₆ – C ₇	lekka nafta
Gazolina surowa	40 – 200	C ₅ – C ₁₀	benzyna, paliwa silnikowe
Nafta	200 – 300	C ₁₀ – C ₁₂	lampy naftowe
Olej gazowy	300 – 400	C ₁₅ – C ₂₅	np. silniki Diesla
Olej smarowy	> 400	> C ₂₅	smary parafinowe
Pozostałość (koks naftowy)	nielotne ciało stałe	struktury policykliczne	asfalt

Frakcje ropy naftowej o wyższej temperaturze wrzenia (mniej przydatne) podaje się przerobowi na najbardziej potrzebne paliwa silnikowe w procesach noszących ogólną nazwę **krakingu**, które polegają na termicznym lub katalitycznym skracaniu łańcuchów węglowych oraz izomeryzacji alkanów nierozgałęzionych w rozgałęzione. W procesach tych ubocznie powstają alkeny, które stanowią cenny surowiec dla syntez wielu bardzo ważnych związków. W wyniku innego procesu, zwanego **reformingiem** katalitycznym, alkanany (i cykloalkany) są przetwarzane na węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, ksyleny). Większość ropy i gazu ziemnego jest wykorzystywana jako nośniki energii, a tylko niewielka część stanowi surowiec dla przemysłu chemicznego.

Wprawdzie poszczególne alkanany do C₅ można uzyskać w stanie czystym przez destylację z ropy naftowej, ale otrzymanie w ten sposób w stanie czystym wyższych homologów jest praktycznie niemożliwe z racji szybko rosnącej liczby izomerów posiadających zbliżone temperatury wrzenia. Związki te otrzymuje się na drodze syntezy. Metody otrzymywania alkanów opisano w dalszej części skryptu (rozdz. 20).

2.5. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ALKANÓW

Alkanany są związkami bardzo mało polarnymi, co związane jest z niewielką polaryzacją występujących w nich wiązań. Momenty dipolowe alkanów o niesymetrycznej budowie są tak małe, że trudno jest je zmierzyć. Oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy niepolarnymi cząsteczkami są bardzo słabe; ich moc rośnie ze wzrostem wielkości cząsteczki i jej struktury. Z uwagi na to, temperatury wrzenia oraz temperatury topnienia alkanów rosną regularnie w miarę

zwiększania się ciężaru cząsteczkowego: nierozgałęzione alkanoy do C_4 są gazami, od C_5 do C_{17} – cieciami, a wyższe homologiy (od C_{18}) – ciałami stałymi. Alkany rozgałęzione są bardziej lotne od swych nierozgałęzionych izomerów, przy czym im większa liczba rozgałęzień, tym niższa temperatura wrzenia (butan temp. wrz. $0^\circ C$, izobutan temp. wrz. $-12^\circ C$, pentan temp. wrz. $36^\circ C$, izopentan temp. wrz. $28^\circ C$, neopentan temp. wrz. $9,5^\circ C$).

Gęstości alkanów zawierają się w granicach $0,5-0,8 \text{ g/cm}^3$ (są lżejsze od wody). Wartości te wzrastają regularnie ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego. Alkany dobrze rozpuszczają się w niepolarnych rozpuszczalnikach (np. w benzenie), zaś są nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach silnie polarnych, np. w wodzie.

2.6. REAKCJE ALKANÓW

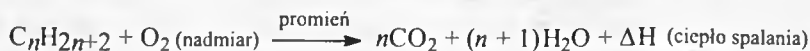
Alkany są związkami mało reaktywnymi, szczególnie odpornymi na działanie reagentów jonowych – nie reagują ze stężonymi kwasami i zasadami, nie ulegają utlenianiu pod wpływem mieszaniny chromowej, ani nadmanganianu potasu. Jest to związane z dużą energią i małą polarnością wiązań $C-H$ i $C-C$.

Reakcje, jakim ulegają alkanoy, przebiegają według **mechanizmów rodnikowych** i na ogół muszą być inicjowane. W trakcie tych reakcji następuje **homolityczny rozpad wiązań** na rodniki lub atomy, a więc cząstki obdarzone niesparowanym elektronem. Czas życia tych cząstek reaktywnych (związków przejściowych) jest bardzo krótki, a stężenia – niewielkie, jednakże ich duża reaktywność zapewnia wydajny przebieg procesu.

Rzadziej spotykane są reakcje alkanów przebiegające według mechanizmów jonowych; wymagają one odmiennych i znacznie ostrzejszych warunków niż reakcje rodnikowe, ponieważ wytworzenie z alkanów jonów wymaga znacznie więcej energii niż wytworzenie rodników.

2.6.1. SPALANIE ALKANÓW (UTLENIANIE)

Proces spalania stanowi podstawowe źródło energii wykorzystywanej do ogrzewania i napędu silników spalinowych. Jest to reakcja łańcuchowa, silnie egzotermiczna, ale wymaga inicjowania. Wobec nadmiaru tlenu produktami jej są ditlenek węgla i woda:



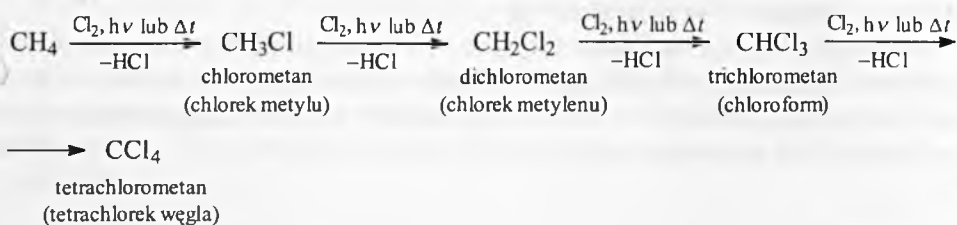
Proces ten jest silnie egzotermiczny, spalanie jednego mola metanu dostarcza 892 kJ ciepła.

2.6.2. HALOGENOWANIE ALKANÓW

Alkany reagują w odpowiednich warunkach z fluorowcami z utworzeniem haloalkanów i wydzielaniem halogenowodoru; są to reakcje **substytucji rodnikowej**. Reakcja z fluorem przebiega bardzo gwałtownie, nawet w temperaturze pokojowej i w ciemności, reakcje z chlorem i z bromem wymagają podwyższonej temperatury i/lub naświetlania promieniowaniem UV ($h\nu$), natomiast reakcja z jodem w ogóle nie zachodzi. Szereg reaktywności fluorowców jest zatem następujący: $F_2 \gg Cl_2 > Br_2$. Reakcje te nie mają wprawdzie zbyt dużego znaczenia w syntezie organicznej, gdyż prowadzą do powstawania mieszaniny mono- i polihaloalkanów, które są produktami podstawienia kolejnych atomów wodoru. Jedynie reakcja z chlorem i z bromem w szczególnych przypadkach znajduje zastosowanie. Pomimo tego, rozważenie przebiegu reakcji halogenowania alkanów jest pouczające, gdyż pozwala na wysnucie pewnych wniosków ogólnych na temat mechanizmów reakcji związków organicznych.

CHLOROWANIE METANU

Na zimno i w ciemności metan i chlor nie reagują ze sobą; dopiero po ogrzaniu ich mieszaniny do temperatury ok. $300^\circ C$ lub po jej naświetleniu promieniowaniem UV zachodzi dość gwałtowna i egzotermiczna reakcja, której produktami są mono- i polichlorometany oraz chlorowódór. W zależności od proporcji reagentów oraz warunków reakcji (temperatura, ciśnienie) produktem głównym może być wybrany związek (np. chloroform)



Reakcja metanu z chlorem ma więc pewne znaczenie praktyczne.

Mechanizm reakcji

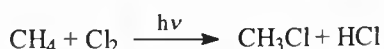
Równanie reakcji jest jej sumarycznym zapisem, informującym jedynie o tym z jakich substratów uzyskuje się odpowiednie produkty; nie zawiera ono natomiast żadnych informacji o mechanizmie reakcji, czyli o drodze według której następuje przemiana substratów w produkty. Opis tej „drogi” powinien wyjaśniać fakty doświadczalne; zwykle wymaga to ustalenia m.in.:

- w ilu etapach następuje przemiana substratów w produkty,

- który z etapów decyduje o szybkości całego procesu (zawsze jest to etap najwolniejszy).
- jakie cząstki reaktywne biorą udział w danej reakcji (tj. w jaki sposób rozpadają i tworzą się wiązania).

Wykazano, że w reakcjach halogenowania alkanów biorą udział **rodniki alkilowe**, co świadczy o homolitycznym rozpadzie wiązań. Reakcje te wymagają inicjowania. **Inicjatorami reakcji** halogenowania są: wysoka temperatura, promieniowanie ultrafioletowe (UV) lub nadtlenki (RO-OR). Stwierdzono też, że reakcje te mają **przebieg łańcuchowy**, to znaczy, że po zainicjowaniu następuje wielokrotne i samorzutne powtarzanie się określonych etapów reakcji, tworząc łańcuch reakcji.

Reakcja monochlorowania metanu sumarycznie jest procesem egzotermicznym ($\Delta H = -105 \text{ kJ/mol}$):



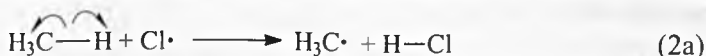
Wartości ciepła reakcji metanu z fluorowcami są podane w tab. 2.2.

W reakcji metanu z chlorem wyróżnia się trzy etapy procesu:

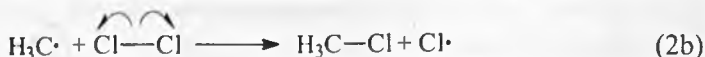
Etap 1 – inicjowanie łańcucha reakcji – polegający na dysocjacji cząsteczki chloru na dwa atomy. Etap ten wymaga nakładu energii równego co najmniej energii dysocjacji wiązania Cl-Cl, tj. +243 kJ/mol; źródłem tej energii może być wysoka temperatura (250 – 300°C) lub światło UV ($h\nu$ lub Δt)



Etap 2 – wzrost łańcucha – obejmuje dwie, cyklicznie powtarzające się reakcje: w endotermicznej reakcji (2a) ($\Delta H = +8,3 \text{ kJ/mol}$) atom chloru atakuje cząsteczkę metanu, odrywając od niej atom wodoru (homolityczne rozerwanie wiązania C-H), co prowadzi do utworzenia cząsteczki chlorowodoru (produktu reakcji) oraz **rodnika metylowego**

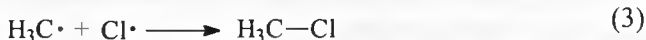


W następnej, egzotermicznej reakcji (2b) ($\Delta H = -113 \text{ kJ/mol}$) następuje atak rodnika metylowego na cząsteczkę chloru i oderwanie od niej atomu chloru, czego efektem jest utworzenie chlorometanu (produktu reakcji) oraz **odtworzenie atomu chloru** zdolnego do reagowania z następną cząsteczką metanu (substratu) według równania (2a)



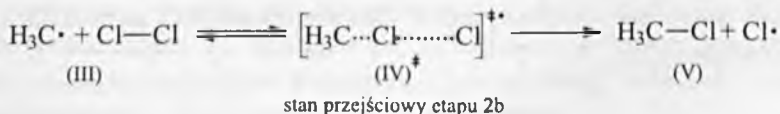
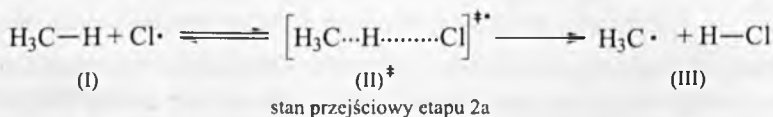
Reakcje (2a) i (2b) stanowią części składowe etapu wzrostu (propagacji) łańcucha reakcji i są odpowiedzialne za powstawanie obu produktów (HCl i CH₃Cl). Pierwsza z nich, tj. (2a), jako wolniejsza **determinuje szybkość** całego cyklu propagacji łańcucha. Warto zapamiętać, że jest to reakcja, w której następuje homolityczne rozerwanie wiązania C–H i powstanie rodnika metylowego.

Etap 3 – przerywanie łańcucha reakcji (terminacja) – obejmuje reakcje dwóch rodników lub atomów, co powoduje zakończenie łańcucha reakcyjnego

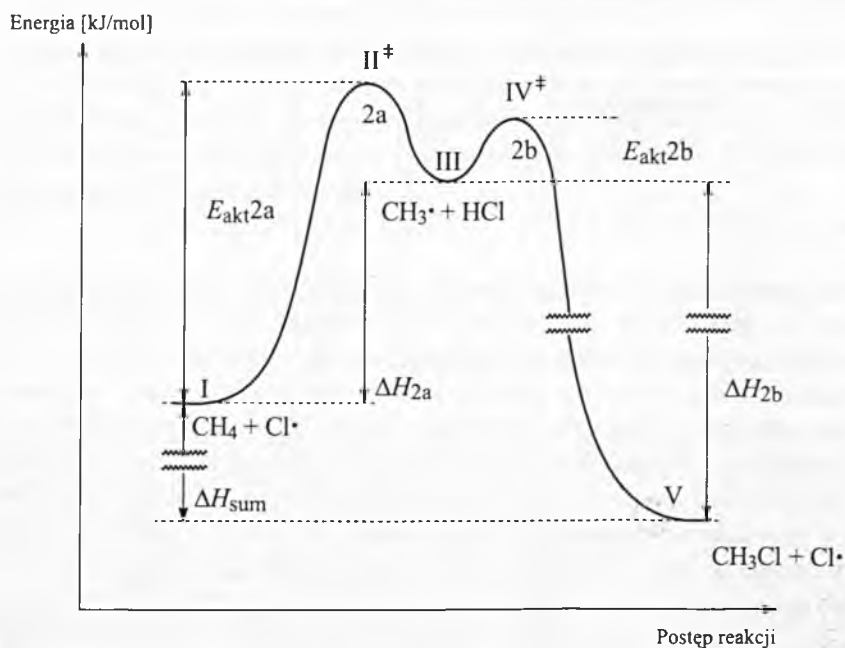


Przy rozpatrywaniu mechanizmu reakcji nie należy ograniczać się jedynie do rozważenia zmian entalpii układu reagującego, czyli ciepła reakcji, ale trzeba również przeanalizować szybkość poszczególnych etapów reakcji.

Szybkość reakcji jest zależna od **energii aktywacji** (E_{akt}) i od temperatury. Energia aktywacji jest to różnica pomiędzy energią stanu przejściowego a energią substratów. Wielkość energii aktywacji stanowi **barierę energetyczną**, jaką reagujące cząsteczki muszą pokonać, aby mogła zajść reakcja. **Stan przejściowy** odnosi się do takiego zbliżenia i ułożenia cząstek reagujących, z którego możliwe jest zarówno utworzenie produktów, jak i powrót do substratów. Należy podkreślić, że stan przejściowy (ang. *transition state*) nie jest określeniem tożsamym z **produktem pośrednim** (ang. *intermediate*). Produkty pośrednie są to powstające w toku reakcji wysoko energetyczne cząstki reaktywne, które mają określony czas trwania, choć bardzo niewielki. W omawianych reakcjach produktami pośrednimi są rodniki alkilowe. Pełny zapis obu etapów (2a i 2b) wzrostu łańcucha dla reakcji metanu z chlorem z włączeniem zapisu obu stanów przejściowych ma postać:



Na rysunku 2.8 przedstawiono graficznie przebieg obu etapów rozwijania łańcucha dla reakcji chlorowania metanu. Oś pionowa na tym wykresie odpowiada energii układu reagującego, a oś pozioma symbolizuje postęp reakcji.



Rys. 2.8. Profil energetyczny etapów wzrostu łańcucha w reakcji metanu z chlorem

Wykres ten dobrze uwidocznia różnice pomiędzy stanami przejściowymi a produktem pośrednim reakcji: maksima na krzywej odpowiadają nietrwałym stanom przejściowym (II^\ddagger i IV^\ddagger), zaś leżące między nimi minimum (III) – to produkt pośredni (rodnik alkilowy oraz chlorowodór). Z wykresu tego łatwo jest odczytać wartości energii aktywacji każdego z etapów wzrostu łańcucha, jak też wartości entalpii tych etapów oraz entalpii reakcji sumarycznej. Widać też, że **etap 2a** ma największą wartość energii aktywacji, a więc etap ten **decyduje o szybkości całego procesu**. Powstawanie rodnika metylowego i chlorowodoru z metanu i atomu chloru jest więc reakcją najwolniejszą, stanowiącą „wąskie gardło” przemiany substratów w produkty. W kolejnym etapie (2b) rodniki alkilowe reagują z taką samą szybkością, z jaką powstają w etapie poprzednim (2a).

REAKCJE METANU Z INNYMI FLUOROWCAMI

Obserwowany szereg reaktywności poszczególnych fluorowców ($\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$) z metanem dobrze koreluje z obliczonymi sumarycznymi wartościami entalpii od-

nośnych reakcji (ΔH_{sum} , tab. 2.2), z których wynika, że fluorowanie jest procesem niezwykle silnie egzotermicznym, chlorowanie – umiarkowanie egzotermicznym, a bromowanie – bardzo słabo egzotermicznym; natomiast hipotetyczna reakcja jodowania byłaby procesem endotermicznym.

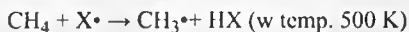
Tabela 2.2. Obliczone wartości entalpii (kJ/mol) dla reakcji metanu z fluorowcami

Entalpia	Równanie reakcji	F	Cl	Br	I
ΔH_{2a}	$\text{CH}_4 + \text{X}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HX}$	-126	+8,3	+73	+141
ΔH_{2b}	$\text{CH}_3\cdot + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}\cdot$	-305	-113	-104	-87
ΔH_{sum}	$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$	-431	-105	-29	+58

Pełniejszy obraz przebiegu reakcji uzyskamy, porównując entalpie obliczone dla obu etapów wzrostu łańcucha reakcji. Etap 2a, który decyduje o szybkości całego procesu i w którym powstają rodniki alkilowe, tylko w przypadku reakcji z fluorem jest egzotermiczny, w reakcjach z pozostałymi fluorowcami etapy te są endotermiczne*. Etapy 2b, polegające na tworzeniu halogenoalkanu i atomu fluorowca, są reakcjami egzotermicznymi dla wszystkich fluorowców; stanowią one siłę napędową procesu wzrostu łańcucha reakcji w przypadku chlorowania i bromowania. W reakcji z jodem ilość ciepła wydzielanego w etapie 2b jest zbyt mała i nie wystarcza do skutecznego wzrostu łańcucha reakcji. Egzotermiczność obu etapów w reakcji z fluorem jest tak duża, że fluorowanie alkanów często ma przebieg wybuchowy. Reakcja chlorowania zachodzi szybciej niż bromowania, ale obie mogą być wykorzystywane w określonych przypadkach.

W tabeli 2.3 podane są względne szybkości reakcji w temp. 500 K oraz wartości energii aktywacji dla etapów decydujących o szybkości reakcji metanu z różnymi fluorowcami (tj. 2a).

Tabela 2.3. Wartości energii aktywacji (kJ/mol) oraz względne szybkości reakcji:



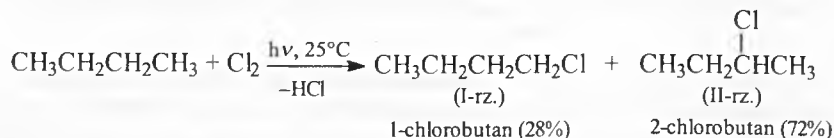
X	F	Cl	Br	I
E_{akt}	ok. +5	ok. +16	ok. +69	ok. +140
Szybkość $\times 10^6$	300 000	18 000	0,015	2×10^{-9}

W podsumowaniu należy stwierdzić, że tylko chlorowanie metanu ma praktyczne znaczenie; fluorowanie jest zbyt szybkie, a bromowanie zbyt wolne.

* W reakcjach wyższych alkanów z chlorem etap powstania rodnika alkilowego jest procesem słabo egzotermicznym.

REAKCJE HALOGENOWANIA WYŻSZYCH ALKANÓW

Wyższe alkany reagują z fluorowcami w analogicznych warunkach i według takiego samego mechanizmu jak metan. W przypadku wyższych alkanów (począwszy od propanu) nie wszystkie atomy wodoru są równocenne, zatem w wyniku podstawienia różnych atomów wodoru uzyskuje się izomeryczne produkty. W reakcji butanu z chlorem zachodzącej w temperaturze pokojowej wobec promieniowania nadfioletowego otrzymuje się dwa produkty monochlorowania: w 1-chlorobutanie atom chloru jest połączony z pierwszorzędowym, zaś w 2-chlorobutanie – z drugorzędowym atomem węgla:



Proporcja obu produktów wskazuje, że o podstawianiu atomów wodoru chlorem decydują nie tylko względy statystyczne: w butanie jest więcej atomów wodoru związanych z pierwszorzędowymi niż z drugorzędowymi atomami węgla, zaś w mieszaninie reakcyjnej przeważa produkt podstawienia wodoru przy drugorzędowym atomie węgla. Na podstawie otrzymanych wyników można obliczyć **względną reaktywność** danego rodzaju atomu wodoru, dzieląc ilość powstałego produktu przez liczbę atomów wodoru, których podstawienie daje dany produkt. Cząsteczka butanu zawiera sześć pierwszorzędowych* atomów wodoru (6 H^{I-rz.}) oraz cztery drugorzędowe atomy wodoru (4 H^{II-rz.}), a zatem względna reaktywność ich wynosi:

$$\text{H}^{\text{I-rz.}} : \text{H}^{\text{II-rz.}} = (28 : 6) : (72 : 4) = 1 : 3,8$$

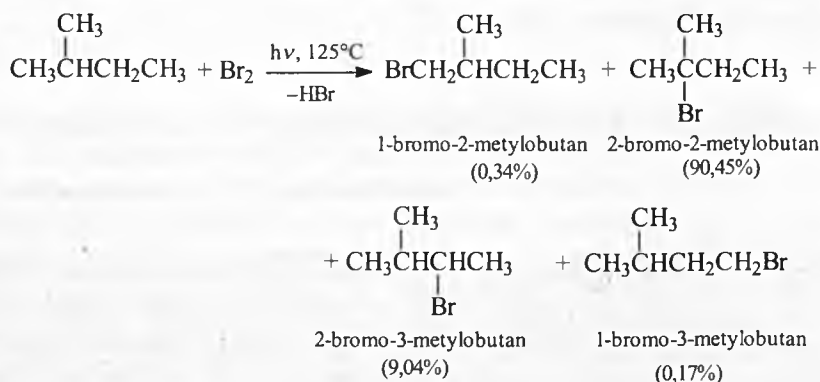
Oznacza to, że każdy drugorzędowy atom wodoru w reakcji butanu z chlorem, zachodzącej w temperaturze pokojowej wobec światła UV, jest prawie 4 razy bardziej reaktywny od każdego pierwszorzędowego atomu wodoru. Jeśli poddamy reakcji chlorowania w takich samych warunkach, np. 2-metylobutan oraz metan, a następnie obliczymy udziały każdego z atomów wodoru o określonej rzędowości w tworzeniu odpowiedniej chloropochodnej, to uzyskamy następujący **szereg względnej reaktywności atomów wodoru**:



* Określenia: pierwszorzędowy, drugorzędowy i trzeciorzędowy atom wodoru są powszechnie stosowanymi skrótami myślowymi, odnoszącymi się do atomu wodoru związanego z atomem węgla o takiej rzędowości.

Widać zatem, że trzeciorzędowe atomy wodoru jeszcze nieco łatwiej ulegają podstawieniu przez chlor niż drugorzędowe, choć to zróżnicowanie jest niezbyt duże. Zwraca natomiast uwagę znacznie większa różnica w reaktywności metanu i wyższych alkanów (metan jest najmniej reaktywny).

W analogiczny sposób można ustalić względne reaktywności wodorów związanych z pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowymi atomami węgla dla reakcji bromowania alkanów, np. poddając tej reakcji 2-metylobutan; skład mieszaniny reakcyjnej przedstawia się następująco:



Po wykonaniu analogicznych obliczeń otrzymamy następujący **szereg względnej reaktywności** atomów wodoru w **reakcji** rodnikowego **bromowania** alkanów:

$$\text{H}^{\text{I-rz.}} : \text{H}^{\text{II-rz.}} : \text{H}^{\text{III-rz.}} = 1 : 80 : 1600$$

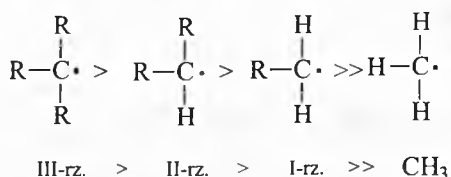
Wyniki te wskazują, że bromowanie alkanów jest dużo **bardziej selektywną** reakcją niż chlorowanie. Selektywność reakcji decyduje o znaczeniu danej reakcji w syntezie organicznej. Wykorzystywane są tylko reakcje charakteryzujące się wysoką selektywnością.

Chcąc wyjaśnić preferencje pozycji wyżej rzędowych w reakcji halogenowania alkanów, trzeba ponownie odnieść się do etapu decydującego o szybkości tej reakcji (etap 2a), który polega na oderwaniu atomu wodoru i utworzeniu rodnika alkilowego. Odrywanie nierównocennych chemicznie atomów wodoru prowadzi do utworzenia rodników o różnej rzędowości, co w konsekwencji daje halogenoalkany różnej rzędowości. Proporcja uzyskiwanych produktów reakcji wskazuje, że **preferowane jest powstawanie rodników najwyżej rzędowych**. Preferencja ta jest ściśle związana z **trwałością powstających rodników**. W tabeli 2.4 podano wartości energii, jaką trzeba dostarczyć, aby w wyniku rozzerwania odpowiedniego wiązania C–H mogły powstać rodniki różnej rzędowości.

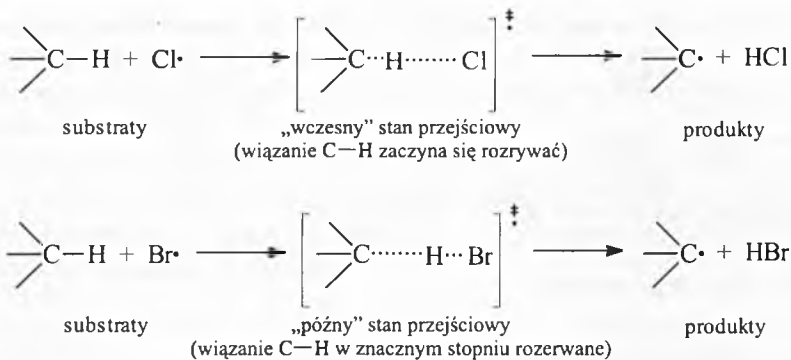
Tabela 2.4. Energia dysocjacji wiązania C–H w wybranych alkanach

Reakcja	ΔH [kJ/mol]
$\text{CH}_3\text{-H} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$ tworzenie rodnika metylowego	+438
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot + \text{H}\cdot$ tworzenie rodnika pierwszorzędowego	+410
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot + \text{H}\cdot$ tworzenie rodnika drugorzędowego	+395
$(\text{CH}_3)_3\text{C-H} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot + \text{H}\cdot$ tworzenie rodnika trzeciorzędowego	+381

Z przedstawionych w tab. 2.4 wartości energii wynika, że rodniki alkilowe są tym trwalsze, tj. mają niższą energię potencjalną, im są bardziej podstawione, czyli wyżej rzędowe. Można więc ułożyć **malejący szereg trwałości rodników alkilowych**, w którym trzeciorzędowy rodnik jest najtrwalszy a metylowy – najmniej trwały:



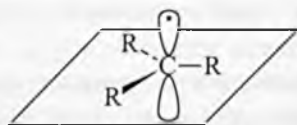
Różnice selektywności reakcji chlorowania i bromowania można wyjaśnić, posługując się **postulatem Hammonda**. Zgodnie z tym postulatem *stany przejściowe procesów endotermicznych pod względem struktury i energii w znacznym stopniu przypominają produkty, natomiast stany przejściowe procesów egzotermicznych – substraty*. Jak wspomniano poprzednio (przypis na s. 44), w reakcji chlorowania wyższych alkanów ($n \geq 2$), etap 2a, który determinuje szybkość reakcji, jest procesem egzotermicznym (wyjątek stanowi reakcja z metanem, kiedy to etap ten jest bardzo słabo endotermiczny), zaś w reakcji bromowania etap ten jest procesem endotermicznym. Zatem w przypadku egzotermicznego chlorowania przypominający substraty (tj. alkan R–H i Cl•) stan przejściowy jest osiągnięty szybko („wczesny” stan przejściowy) i energia aktywacji jest zbliżona do energii tych substratów. Natomiast w przypadku endotermicznego bromowania przypominający produkty (tj. rodnik alkilowy R• i HBr) stan przejściowy jest osiągnięty późno („późny” stan przejściowy) i energia aktywacji ma wartość zbliżoną do energii tych produktów. Podane schematy ilustrują „wczesny” i „późny” stan przejściowy w tych reakcjach:



Pod względem struktury stan przejściowy reakcji chlorowania przypomina substraty ($\text{R-H} + \text{Cl}\cdot$), a reakcji bromowania – produkty, tj. rodnik alkilowy i bromowodór ($\text{R}\cdot + \text{HBr}$). Z tego wynika, że w reakcji z bromem czynniki stabilizujące rodniki alkilowe (rzędowość) mają większy wpływ na stabilizację podobnego do rodnika „późnego” stanu przejściowego, niż w reakcji z chlorem, w której „wczesny” stan przejściowy tylko w niewielkim stopniu przypomina produkt pośredni (tj. rodnik i HCl).

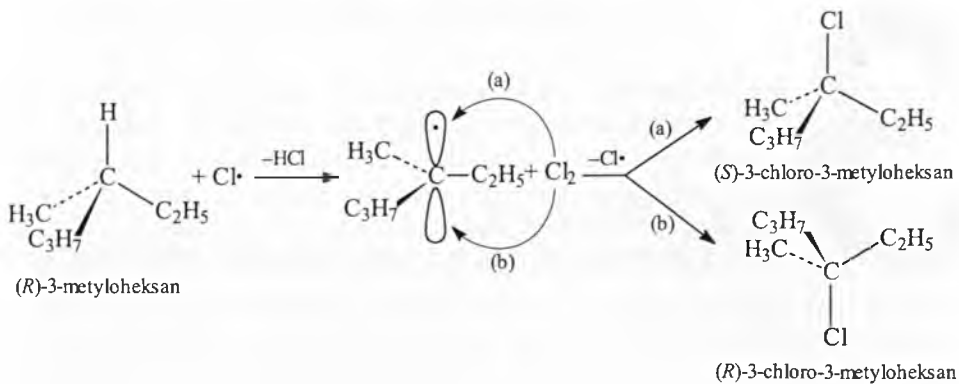
2.6.3. BUDOWA RODNIKÓW ALKILOWYCH

Pomiary spektroskopowe wykazały, że rodnik metylowy – a prawdopodobnie również i inne rodniki alkilowe – ma **budowę płaską**, co oznacza, że atom węgla z niesparowanym elektronem ma hybrydyzację sp^2 ; zatem trzy wiązania σ leżą w płaszczyźnie, a wolny elektron zajmuje orbital p prostopadły do tej płaszczyzny (rys. 2.9).



Rys. 2.9. Budowa rodnika alkilowego

Istnieją również dowody stereochemiczne potwierdzające płaską budowę rodników alkilowych. W reakcji chlorowania (*R*)-3-metyloheksanu jako jeden z produktów uzyskuje się 3-chloro-3-metyloheksan w postaci mieszaniny racemicznej (*R*) + (*S*), co stanowi dowód stereochemiczny na płaską budowę powstającego rodnika alkilowego; rodnik ten w drugim etapie rozwijania łańcucha reakcji może być zaatakowany przez cząsteczkę chloru „od góry” i „od dołu” (rys. 2.10).



Rys. 2.10. Schemat powstawania mieszaniny racemicznej w reakcji rodnikowego chlorowania (R)-3-metyloheksanu

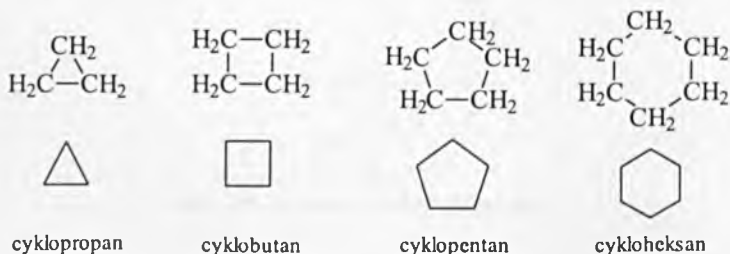
3

CYKLOALKANY

Cykloalkany stanowią grupę węglowodorów alifatycznych, w których szkielet węglowy ma formę pierścieniową. Ich wzór sumaryczny C_nH_{2n} lub $(CH_2)_n$ (dla $n \geq 3$) wskazuje, że są one zbudowane z n grup CH_2 zamkniętych w pierścieni.

3.1. NAZEWNICTWO I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CYKLOALKANÓW

Nazwy cykloalkanów tworzy się, dodając przedrostek **cyklo-** do nazwy alkanu o tej samej liczbie atomów węgla. Wzory strukturalne (pełne i najczęściej stosowane – uproszczone) czterech pierwszych członów szeregu homologicznego cykloalkanów mają postać:



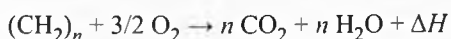
Właściwości cykloalkanów niewiele odbiegają od analogów acyklicznych, przy czym w porównaniu z nierozgałęzionymi alkanami, ich temperatury wrzenia i topnienia oraz gęstości są wyższe. Przypisuje się to sztywności i bardziej symetrycznej budowie układów cyklicznych. Pozostałe właściwości fizyczne (np. rozpuszczalność i polarność) są zbliżone do właściwości odpowiednich alkanów.

3.2. TRWAŁOŚĆ I BUDOWA PIERŚCIENI

W roku 1885 Adolf Bayer sformułował pogląd, że cykloalkany mają budowę płaską. Przy takim założeniu kąty między kolejnymi wiązaniami C–C byłyby równe kątom między bokami w odpowiednich wielokątach foremnych, a zatem różnica między tymi kątami a typowym kątem tetraedycznym, $109,5^\circ$, wynosiłaby $+49,5^\circ$ dla cyklopropanu, $+19,5^\circ$ dla cyklobutanu, $+1,5^\circ$ dla cyklopentanu i $-10,5^\circ$ dla cykloheksanu. Wynikające stąd **naprężenia (napięcia) kątowe** miałyby, zgodnie z teorią Bayera, destabilizować cykloalkany – najbardziej cyklopropan, a najmniej cyklopentan. Hipoteza Bayera okazała się słuszna tylko dla trzech pierwszych cykloalkanów, o czym świadczą przedstawione dalej dane.

3.2.1. TRWAŁOŚĆ CYKLOALKANÓW

Względna trwałość określonej grupy związków, np. kolejnych członów szeregu homologicznego, można oszacować, porównując wartości **ciepła ich spalania**. Ciepło spalania jest to ilość energii wydzielonej podczas spalania 1 mola danego związku, czyli wartość entalpii reakcji całkowitego utlenienia (ΔH)



Ciepło spalania jest wielkością addytywną, tzn. określone jednostki strukturalne wnoszą pewne udziały do sumarycznej wartości ΔH . Dla kolejnych członów szeregu homologicznego nierozgałęzionych alkanów stwierdzono, że wartość ciepła spalania wzrasta o taki sam udział, który wynosi $659,0 \text{ kJ/mol}$. Jest to energia wydzielająca się podczas spalania jednej grupy CH_2 .

W tabeli 3.1 podane są wyznaczone doświadczalnie wartości ciepła spalania kolejnych homologów cykloalkanów oraz wyliczone ilości tego ciepła przypadające na jedną grupę CH_2 .

Tabela 3.1. Ciepła spalania cykloalkanów

Cykloalkan $(\text{CH}_2)_n$ n	Ciepło spalania (ΔH) [kJ/mol]	Ciepło spalania na grupę CH_2 ($\Delta H/n$) [kJ/mol]
3	2092,5	697,5
4	2746,4	686,6
5	3322,0	664,4
6	3954,0	659,0
7	4639,6	662,8
9	5984,1	664,9
15	9891,0	659,4
alkan nierozgałęziony		659,0

Jak widać, wartość ciepła spalania przypadająca na jedną grupę CH_2 jest najniższa w przypadku cykloheksanu oraz cykloalkanów zawierających więcej niż 15 atomów węgla i jednocześnie jest ona równa wartości ciepła spalania jednej grupy CH_2 w nierozgałęzionych alkanach. Oznacza to, że w cykloheksanie, podobnie jak w acyklicznych alkanach, nie występują naprężenia kątowe. Przyjmując tę wartość (659,0 kJ/mol) jako standardową dla grupy CH_2 w pierścieniu beznapięciowym, a następnie mnożąc ją przez n (ilość członów w pierścieniu) i odejmując uzyskany wynik od rzeczywistego ciepła spalania danego cykloalkanu, otrzymuje się wielkość, która charakteryzuje całkowite naprężenie pierścienia (tab. 3.2).

Tabela 3.2. Naprężenie pierścienia w cykloalkanach

Cykloalkan	Całkowite naprężenie pierścienia [kJ/mol]
Cyklopropan (CH_2) ₃	115,5
Cyklobutan (CH_2) ₄	110,4
Cyklopentan (CH_2) ₅	27,0
Cykloheksan (CH_2) ₆	0
Cykloheptan (CH_2) ₇	26,6
Cyklononan (CH_2) ₉	53,1
Cyklopentadekan (CH_2) ₁₅	6,0

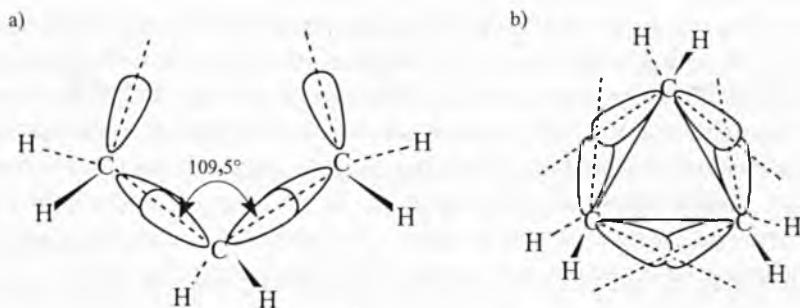
O energii potencjalnej cykloalkanów decydują **naprężenia torsyjne i steryczne** (takie same jak w alkanach łańcuchowych), a ponadto **naprężenia kątowe i transanularne**. Oddziaływania transanularne są rodzajem naprężeń sterycznych wynikających z oddziaływania atomów wodoru związanych z niesąsiadującymi atomami węgla. Występują one w cykloalkanach zawierających $\text{C}_7 - \text{C}_{12}$. Oddziaływania transanularne w cykloheksanie zostaną omówione w dalszej części tego rozdziału. W zależności od wielkości pierścienia różne oddziaływania mają decydujące znaczenie, np. dla pierścieni trój- i czteroczłonowych duże znaczenie mają naprężenia kątowe, a w przypadku pierścieni $\text{C}_7 - \text{C}_{12}$ naprężenia torsyjne i transanularne.

3.2.2. BUDOWA PIERŚCIENI W CYKLOALKANACH

Cyklopropan

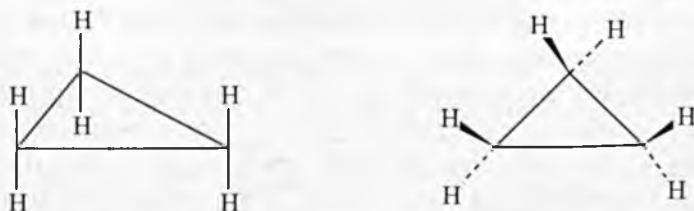
Niemożliwe jest połączenie trzech atomów węgla sp^3 w trójczłonowy pierścień za pomocą typowych wiązań σ , powstających w wyniku współosiowego nakładania orbitali atomowych (rys. 3.1a). Przy tworzeniu wiązań C–C w cyklopropanie nakładanie orbitali ma charakter pośredni pomiędzy nakładaniem czołowym (takim, jak przy tworzeniu wiązania σ) i bocznym (takim, jak przy tworzeniu wiązania π),

wskutek czego obszar największej gęstości elektronowej orbitalu molekularnego znajduje się poza prostą łączącą jądra atomów węgla, tj. na zewnątrz pierścienia.



Rys. 3.1. Przenikanie orbitali atomowych: a) współosiowe przenikanie orbitali atomowych w łańcuchu otwartym (dirodnik trimetylenowy), b) częściowo boczne przenikanie orbitali atomowych w cyklopropanie

Takie wiązania są nazywane **wiązaniem zgiętym** („bananowym”); mają charakter pośredni pomiędzy wiązaniami σ a π (rys. 3.1b) i są słabsze od typowych wiązań σ . Jest to współczesna interpretacja naprężeń kątowych w trójczłonowym pierścieniu. Energia dysocjacji wiązania C–C w cyklopropanie, czyli energia otwarcia pierścienia trójczłonowego z utworzeniem dirodnika $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\bullet$ (rys. 3.1a) wynosi 272 kJ/mol, podczas gdy energia dysocjacji wiązania C–C w etanie wynosi 376,8 kJ/mol. Również wiązania C–C w cyklopropanie są nieco krótsze (0,151 nm) niż wiązania C–C w alkanach. W płaskim trójczłonowym pierścieniu wszystkie wiązania C–H sąsiadujących grup CH_2 są względem siebie w **konformacjach naprzewległych**, co stanowi przyczynę wystąpienia naprężeń torsyjnych. Oba te czynniki strukturalne obniżają trwałość pierścienia cyklopropanu. Na rysunku 3.2 podano najczęściej stosowane wzory perspektywiczne cyklopropanu.



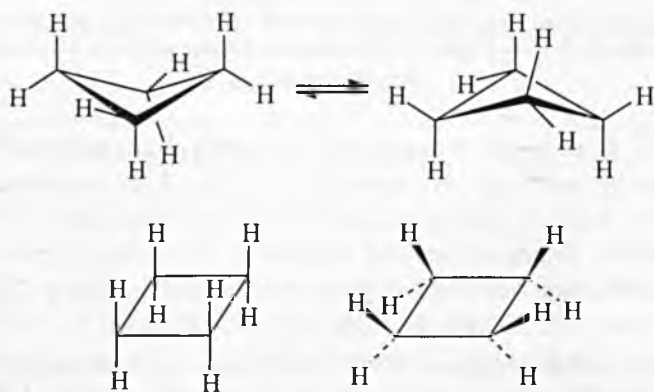
Rys. 3.2. Wzory perspektywiczne cyklopropanu

Cyklobutan

Cyklobutan ma podobną budowę do cyklopropanu: wiązania C–C mają również charakter wiązań zgiętych, przy czym odkształcenia kątów walencyjnych są nieco mniejsze niż w przypadku pierścienia trójczłonowego. Odkształcenie

to jest odpowiedzialne za wystąpienie naprężeń kątowych obniżających trwałość cyklobutanu, jednakże efekt ten jest znacznie mniejszy niż w przypadku cyklopropanu.

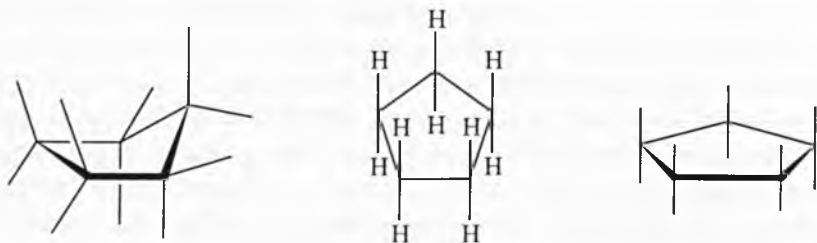
W płaskim, czteroczołowym pierścieniu cyklobutanu atomy wodoru sąsiednich grup CH_2 znajdowałyby się w niekorzystnych energetycznie konformacjach naprzeciwległych (naprężenie torsyjne). Dlatego cząsteczka cyklobutanu nie jest płaska. Zmniejszenie oddziaływań torsyjnych na skutek pofałdowania pierścienia zwiększa trwałość cyklobutanu. Pomiary wykazały, że **pierścień czteroczołowy** jest **zgięty** wzdłuż przekątnej pod kątem ok. 26° , przy czym zgięte konformacje ulegają szybkim wzajemnym przemianom. Na rysunku 3.3 przedstawiono budowę cyklobutanu oraz podano jego uproszczone wzory perspektywiczne.



Rys. 3.3. Wzory perspektywiczne cyklobutanu

Cyklopentan

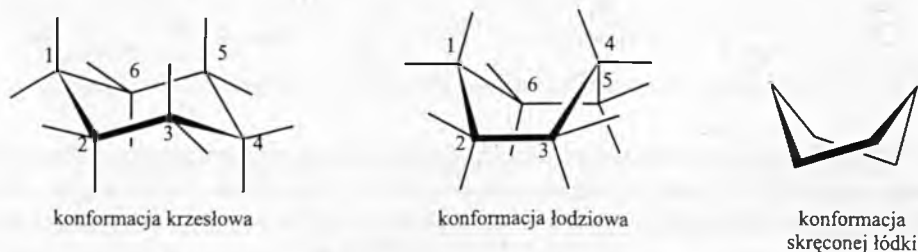
W przypadku cyklopentanu możliwe byłoby płaskie ułożenie pięciu atomów węgla sp^3 i utworzenie pomiędzy nimi pięciu typowych wiązań σ . Tak utworzony pierścień byłby praktycznie pozbawiony naprężeń kątowych; kąty w pięciokątacie foremnym (108°) są bliskie kątom tetraedrycznym ($109,5^\circ$). Jednakże w płaskim pierścieniu wszystkie atomy wodoru sąsiednich grup CH_2 znajdowałyby się w konformacjach naprzeciwległych, z czym związane są naprężenia torsyjne. Dlatego w cząsteczce cyklopentanu jeden z atomów węgla jest wychylony z płaszczyzny wyznaczonej przez pozostałe atomy węgla i cząsteczka przyjmuje **konformację kopertową** (rys. 3.4). Wskutek sfałdowania pierścienia zmniejsza się „naprzeciwległość” wiązań, co powoduje zmniejszenie naprężeń torsyjnych. Należy zaznaczyć, że konformacja kopertowa ulega szybkim przemianom polegającym na wychylaniu z płaszczyzny kolejnych atomów węgla – proces ten nazywa się pseudorotacją pierścienia. Cyklopentan jest praktycznie pozbawiony naprężeń kątowych, za jego trwałość odpowiedzialne są naprężenia torsyjne i steryczne.



Rys. 3.4. Wzory perspektywiczne cyklopentanu

Cykloheksan

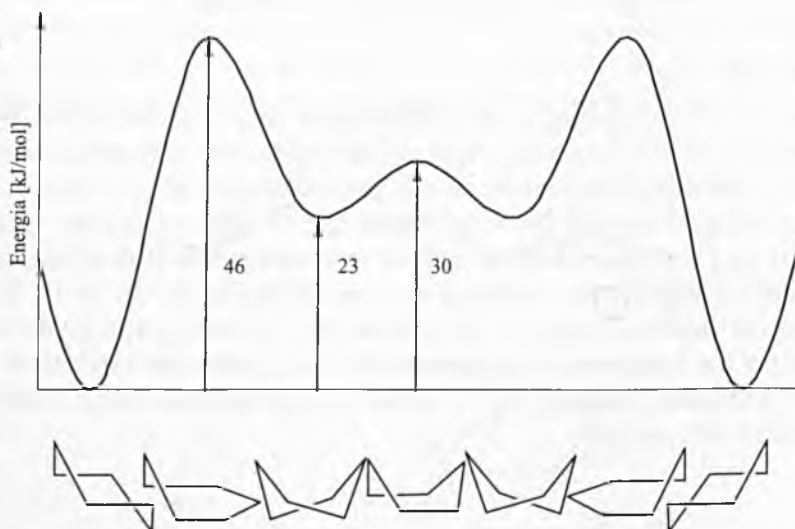
Cykloheksan jest najbardziej rozpowszechnionym i najlepiej zbadanym układem karbocyklicznym. Sześć atomów węgla sp^3 może połączyć się w sześciocząłowy pierścień pozbawiony naprężeń kątowych, pod warunkiem, że nie leżą one w jednej płaszczyźnie. Podobnie jak w cyklopentanie, w takim pierścieniu wszystkie wiązania C–C i C–H mają charakter typowych wiązań σ , a wszystkie kąty między wiązaniami są zbliżone do wartości kąta tetraedycznego $109,5^\circ$ (rys. 3.5). Taki pierścień jest układem mogącym przybierać różne kształty, czyli konformacje. Najtrwalsza jest **konformacja krzesłowa** (krzesło), która jest trwalsza od **konformacji łodziowej** (łódka) o ok. 30 kJ/mol, a od **konformacji skręconej łódki** o ok. 23 kJ/mol (rys. 3.5).



Rys. 3.5. Konformacje cykloheksanu

W konformacji krzesłowej wszystkie atomy wodoru sąsiednich grup CH_2 są względem siebie w korzystnych położeniach naprzemianległych. Natomiast w przypadku konformacji łodziowej atomy wodoru związane z atomami C2 i C3 oraz C5 i C6 znajdują się względem siebie w konformacjach naprzeciwległych. Ponadto atomy wodoru przy atomach C1 i C4 (na „dziobie” i na „rufie”) są zbliżone na odległość 0,184 nm; jest to odległość mniejsza od sumy ich promieni van der Waalsa. Na skutek odpychania między nimi (jest to przykład **naprężenia transanularnego**) energia cząsteczki wzrasta o ok. 12,6 kJ/mol. Obydwa wymienione czynniki destabilizują konformację łodziową i są przyczyną przyjmowania przez cykloheksan raczej konformacji skręconej łodzi, w której atomy wodoru z „dzioba” i „rufy” są bardziej oddalone, a atomy czterech pozostałych grup CH_2

przybierają pozycje częściowo naprzemianległe. Konformacja łodziowa stanowi formę przejściową na drodze wzajemnej przemiany w siebie konformerów krzesłowych, czyli **inwersji pierścienia sześcioczołowego**. Na rysunku 3.6 przedstawiono wykres ilustrujący zmiany energii potencjalnej cząsteczki w procesie inwersji krzesło \rightleftharpoons łódka \rightleftharpoons krzesło. **Bariera energetyczna** tego procesu wynosi ok. 46 kJ/mol, a zatem przemiana ta zachodzi szybko i w temperaturze pokojowej prawie wszystkie cząsteczki cykloheksanu mają konformację krzesłową.



Rys. 3.6. Wykres zmian energii potencjalnej podczas przemiany konformacyjnej cykloheksanu

W konformacji krzesłowej cząsteczki cykloheksanu występują dwa różne rodzaje wiązań C–H. Sześć z tych wiązań, po jednym na każdym atomie węgla, jest skierowanych na przemian do góry lub do dołu – są to wiązania równoległe do osi symetrii pierścienia i noszą one nazwę wiązań **aksjalnych**. Pozostałe sześć wiązań jest skierowanych na zewnątrz pierścienia i na zmianę nieco ku dołowi lub ku górze – noszą one nazwę wiązań **ekwatorialnych**.

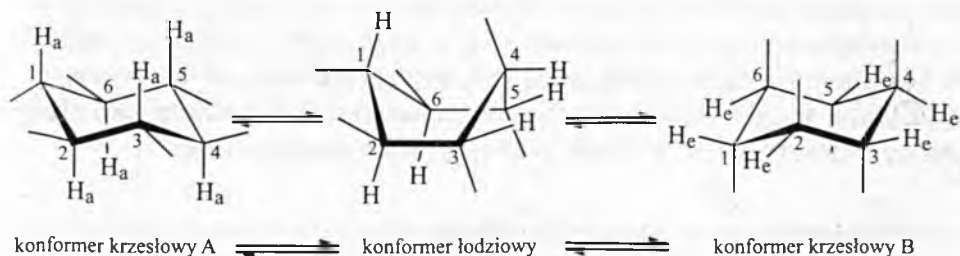


Rys. 3.7. Wiązania aksjalne i ekwatorialne w cykloheksanie

Zauważmy, że spośród dwóch wiązań C–H z każdego atomu węgla, jedno wiązanie jest skierowane ku górze, a drugie ku dołowi. Jeśli na C1 aksjalne wiązanie

C–H jest skierowane do góry, to ekwatorialne – nieco ku dołowi. Z kolei na C2 aksjalne wiązanie C–H jest skierowane do dołu, a wiązanie ekwatorialne – nieco ku górze. Atomy węgla oznaczone na rys. 3.7 liczbami nieparzystymi mają takie ukierunkowanie wiązań C–H (aksjalne i ekwatorialne) jak na C1, zaś atomy węgla oznaczone liczbami parzystymi – takie, jak na C2. Obserwację tę warto zapamiętać, gdyż przyda się ona zarówno przy nauce poprawnego rysowania konformacji krzesłowych cykloheksanu, jak też będzie z pewnością pomocna przy rozważaniu konformacji podstawionych pochodnych cykloheksanu.

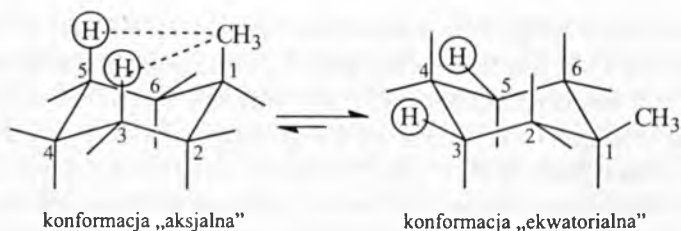
Rozważmy co się dzieje z aksjalnymi i ekwatorialnymi wiązaniami C–H podczas przemiany konformacyjnej, tj. inwersji pierścienia. Jak widać na rys. 3.8, wszystkie atomy wodoru znajdujące się w pozycjach aksjalnych konformera A po inwersji pierścienia, czyli przemianie w konformer B, znajdują się w pozycjach ekwatorialnych i *vice versa*. Oba konformery A i B mają taką samą energię potencjalną. Inwersja krzesło \rightleftharpoons krzesło jest procesem zachodzącym szybko w temperaturze pokojowej; bariera energetyczna tej przemiany (energia aktywacji) wynosi ok. 46 kJ/mol (rys. 3.6), co oznacza, że w ciągu jednej sekundy dokonuje się ok. 100 000 takich przemian. Natomiast obniżenie temperatury do ok. -100°C powoduje zahamowanie tej przemiany (**zamrożenie inwersji pierścienia**).



Rys. 3.8. Inwersja pierścienia cykloheksanu (dla niepodstawionego cykloheksanu oba konformery krzesłowe (A i B) są równoważne)

3.3. KONFORMACJE MONOPODSTAWIONYCH POCHODNYCH CYKLOHEKSANU

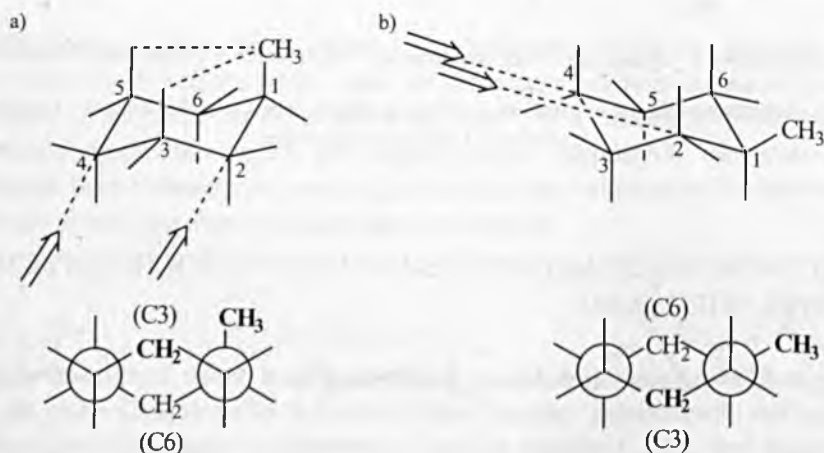
W przypadku metylocykloheksanu grupa metylowa może zajmować pozycję aksjalną lub ekwatorialną. Między tymi dwiema konformacjami ustala się stan równowagi (rys. 3.9). Jednakże w przeciwieństwie do niepodstawionego cykloheksanu, konformacje te nie są równoważne energetycznie. W stanie równowagi przeważa konformacja z grupą metylową w pozycji ekwatorialnej (95%), jako struktura trwalsza o ok. 7,1 kJ/mol od konformacji z grupą metylową w pozycji aksjalnej.



Rys. 3.9. Równowaga konformacyjna metylocykloheksanu – oddziaływania 1,3-diaksjalne

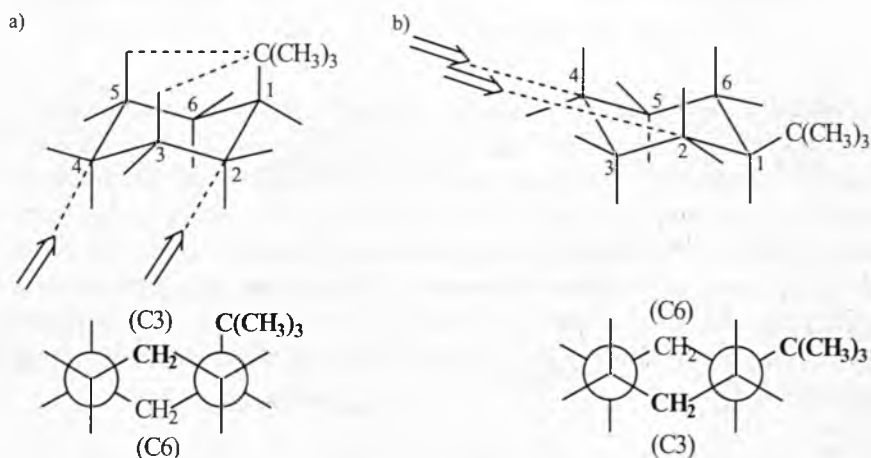
Pomiędzy aksjalną grupą metylową a aksjalnymi atomami wodoru znajdującymi się po tej samej stronie pierścienia (na rys. 3.9 atomy wodoru oznaczone kółkami) występuje **odpychanie steryczne** (odległość pomiędzy nimi wynosi tylko ok. 0,27 nm, czyli jest mniejsza niż suma promieni van der Waalsa) wywołujące transanularne naprężenia. W tym przypadku nosi ono nazwę **oddziaływania 1,3-diaksjalnego** (grupy oddziałujące ze sobą znajdują się w pozycjach 1,3). Takie niekorzystne oddziaływania nie występują w przypadku konformacji z ekwatorialną grupą metylową.

W przypadku konformacji z aksjalną grupą metylową oprócz oddziaływań 1,3-diaksjalnych występują również **synklinalne oddziaływania steryczne** pomiędzy grupą metylową i grupami CH_2 pierścienia w pozycjach 3 i 5 (analogiczne do oddziaływania pomiędzy grupami CH_3 w konformacji synklinalnej butanu). W konformacji z ekwatorialną grupą CH_3 naprężenia steryczne nie występują, gdyż grupy te są w konformacjach antyperiplanarnych. Dla zilustrowania tego problemu posłużymy się wzorami rzutowymi Newmana (rys. 3.10).



Rys. 3.10. Wzory Newmana konformacji metylocykloheksanu (kierunki rzutowania wiązań C-C zaznaczono na rysunku strzałkami): a) aksjalna grupa CH_3 – synklinalne oddziaływanie z grupą CH_2 (C3), b) ekwatorialna grupa CH_3 – antyperiplanarne ułożenie z grupą CH_2 (C3). W konformacji a) zaznaczono oddziaływanie 1,3-diaksjalne

Obydwa omówione oddziaływania występujące w konformacji z aksjalnym podstawnikiem wpływają na wzrost energii potencjalnej tej konformacji, co skutkuje przesunięciem stanu równowagi konformacyjnej w stronę konformacji z podstawnikiem ekwatorialnym. Dla szeregu monopodstawionych cykloheksanów wyznaczono różnice energetyczne pomiędzy konformacjami z podstawnikiem aksjalnym i ekwatorialnym. W przypadku grup alkilowych różnica ta rośnie z rozmiarem podstawnika, co nie jest regułą dla innych podstawników, np. dla halogenów. Dla grupy *tert*-butylowej różnica energii wewnętrznej obu konformacji jest na tyle duża (ok. 20,9 kJ/mol), że przemiana konformacyjna praktycznie zostaje zatrzymana i *tert*-butylocykloheksan w 99,99% występuje jako konformer ekwatorialny (rys. 3.11).



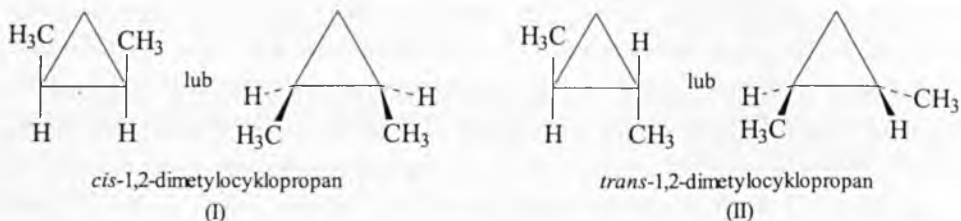
Rys. 3.11. Wzory przestrzenne i wzory Newmana *tert*-butylocykloheksanu: a) grupa *tert*-butylowa w położeniu aksjalnym, b) grupa *tert*-butylowa w położeniu ekwatorialnym

3.4. IZOMERIA GEOMETRYCZNA CYKLOALKANÓW

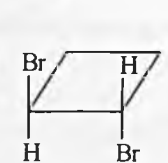
W przypadku związków cyklicznych istnieje możliwość wystąpienia **izomerii geometrycznej**, znanej pod nazwą **izomerii *cis-trans***, a należącej do grupy stereoizomerii. Stereoizomery są to związki, w których sposób i kolejność połączenia wszystkich atomów są takie same, a które różnią się rozmieszczeniem w przestrzeni pewnych atomów lub grup, czyli **konfiguracją**. W cząsteczkach, których fragment stanowi sztywna struktura hamująca swobodną rotację wokół wiązań i wyznaczająca płaszczyznę, stereoizomery różniące się położeniem wybranych atomów lub grup względem tej płaszczyzny, nazywa się izomerami *cis-trans*. W związkach cyklicznych płaszczyzną odniesienia

jest ta płaszczyzna, na której leży szkielet pierścienia (ewentualnie w przybliżeniu).

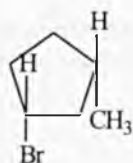
Przykładem takiego związku jest 1,2-dimetylocyklopropan, w którym dwie grupy metylowe mogą być usytuowane po tej samej stronie (wzór I) lub po różnych stronach płaszczyzny pierścienia (wzór II).



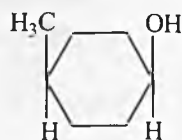
Struktury I i II są izomerami różniącymi się jedynie sterycznym rozmieszczeniem podstawników względem płaszczyzny pierścienia, czyli **konfiguracją** – są to stereoizomery. Przestrzenne ułożenie podstawników po tej samej stronie płaszczyzny określamy przedrostkiem *cis*- (wzór I), zaś po przeciwnych stronach – przedrostkiem *trans*- (wzór II). Cząsteczki te nie są wzajemnymi odbiciami lustrzanymi, a zatem są to **diastereoizomery** i dlatego wykazują odmienne właściwości fizyczne. Niekiedy izomery te różnią się też właściwościami chemicznymi. A oto inne przykłady izomerii *cis*–*trans* związków będących pochodnymi cykloalkanów:



trans-1,2-dibromo-
cyklobutan



cis-1-bromo-3-
metylocyklopentan

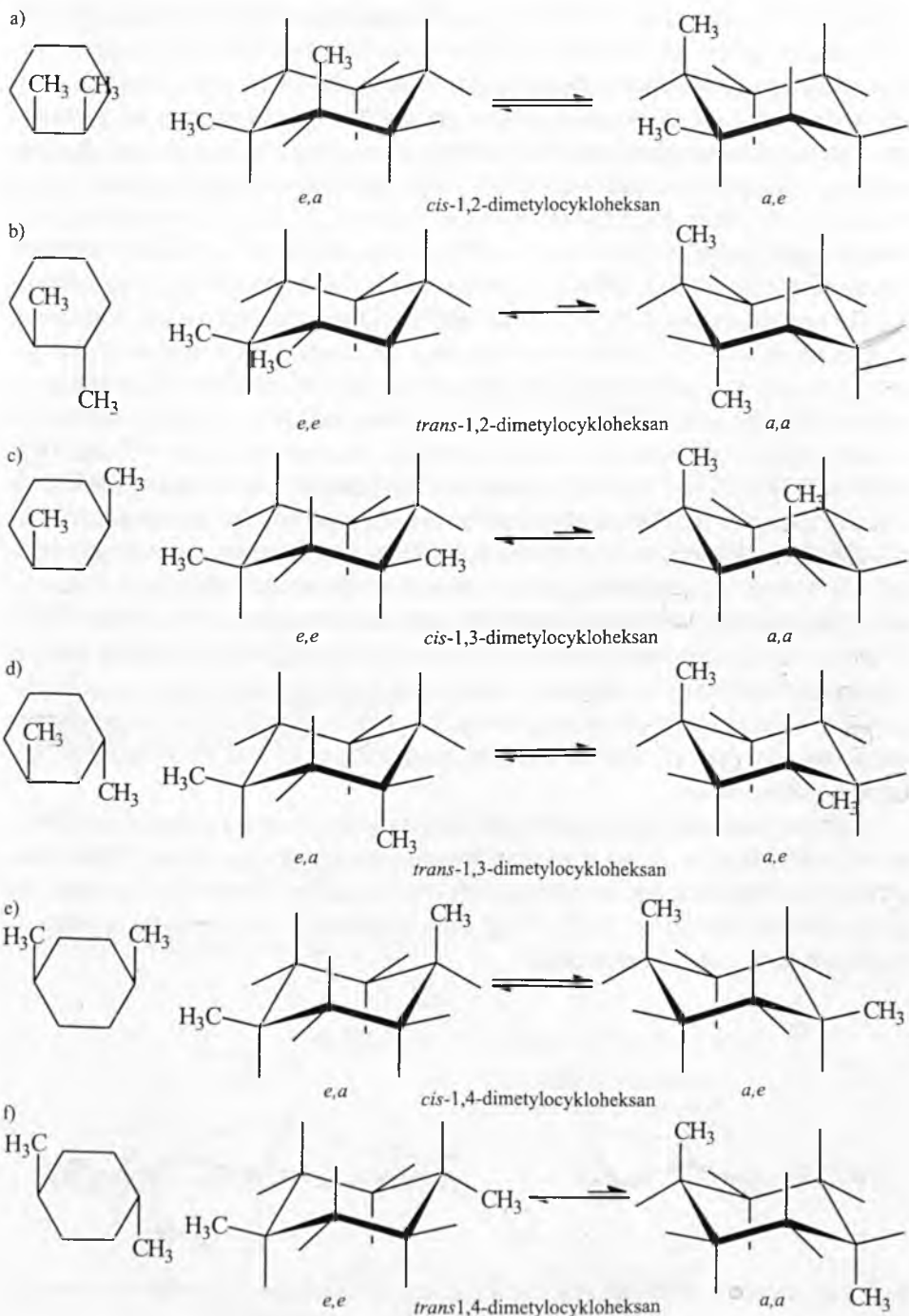


cis-4-metylo-
cykloheksan-1-ol

Zauważmy, że we wzorach przedstawiających steryczne położenia podstawników przyjmuje się płaską strukturę pierścienia, co jest w pełni poprawne tylko

* Konfiguracje cząsteczki są to różne rozmieszczenia jej atomów w przestrzeni, których wzajemne przekształcenie wymaga rozrywania wiązań i ponownego ich tworzenia, ale w innym porządku przestrzennym.

Konformacje cząsteczki są to różne rozmieszczenia jej atomów w przestrzeni, które mogą być wzajemnie przekształcane poprzez rotację wokół wiązań pojedynczych.

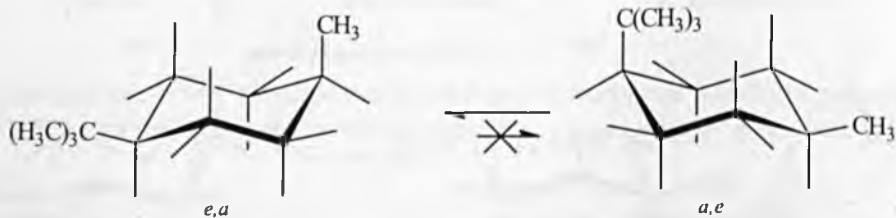


Rys. 3.12. Równowagi konformacyjne stereoizomerów *cis*- i *trans*- 1,2-, 1,3- i 1,4-dimetylocykloheksanu

w przypadku pierścienia trójczłonowego i do zaakceptowania dla pierścieni cztero- i pięcioczłonowych. Natomiast dla pochodnych cykloheksanu przyjęcie płaskiej struktury pierścienia w pewnych rozważaniach byłoby zbyt daleko idącym uproszczeniem. Nie można, na przykład, za ich pomocą opisać inwersji pierścienia. Wtedy jednak, gdy krzesłowa budowa pierścienia nie jest istotna dla rozważanego zagadnienia, wzory „płaskie” znajdują zastosowanie. Na rysunku 3.12 przedstawiono budowę stereoizomerów *cis*- i *trans*- 1,2-, 1,3- i 1,4-dimetylocykloheksanu, posługując się wzorami perspektywicznymi, obok nich podano również wzory tych związków z „płaskim” pierścieniem, aby czytelnik mógł się przekonać, że nie oddają one w pełni rzeczywistej struktury pochodnych cykloheksanu.

Cząsteczki *cis*-1,2-dimetylocykloheksanu (a), *trans*-1,3-dimetylocykloheksanu (d) oraz *cis*-1,4-dimetylocykloheksanu (e) mogą przybierać dwie konformacje, w których jedna grupa CH₃ zajmuje pozycję ekwatorialną, a druga aksjalną. Po inwersji pierścienia następuje zamiana pozycji, co zapisujemy $ae \rightleftharpoons ea$. Obie konformacje (*ae* i *ea*) mają taką samą energię wewnętrzną i szybko przekształcają się w siebie. Natomiast cząsteczki *trans*-1,2-dimetylocykloheksanu (b), *cis*-1,3-dimetylocykloheksanu (c) i *trans*-1,4-dimetylocykloheksanu (f) mogą istnieć w dwóch różnych konformacjach: w jednym konformerze obie grupy CH₃ zajmują pozycje aksjalne, a w drugim obie grupy są ekwatorialne, czyli $aa \rightleftharpoons ee$. Wiadomo, że konformery z ekwatorialnymi podstawnikami są trwalsze od tych z grupami aksjalnymi, z uwagi na niekorzystne oddziaływania steryczne i oddziaływania 1,3-diaksjalne (typu metyl-wodór i metyl-metyl). Zatem w przypadku izomerów (b), (c) i (f) stan równowagi konformacyjnej jest przesunięty na korzyść konformeru *ee*.

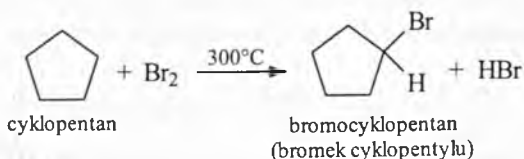
Jeśli pierścień cykloheksanowy jest podstawiony dwiema grupami różniącymi się objętością, to grupa większa zajmuje pozycję ekwatorialną. Przykładem takiego podstawnika jest *tert*-butyl, który w sposób preferencyjny zajmuje pozycję ekwatorialną (rys. 3.13). Tego typu pochodne cykloheksanu występują praktycznie w jednej konformacji.



Rys. 3.13. Zahamowanie równowagi konformacyjnej w cząsteczce *cis*-1-*tert*-butylo-4-metylocykloheksanu

3.5. REAKCJE CYKLOALKANÓW

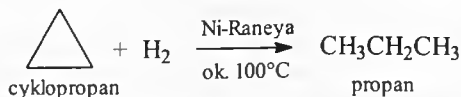
Cykloalkany o pierścieniach pięcio- i sześciocłonowych ulegają takim samym reakcjom jak alkanany, np. reagują z halogenami (z Br_2 i Cl_2) według mechanizmu substytucji rodnikowej, tj. w obecności światła i/lub w podwyższonej temperaturze, a nie odbarwiają wody bromowej i nie ulegają reakcjom utleniania.



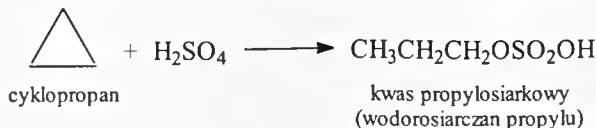
Natomiast cyklopropan i w mniejszym stopniu cyklobutan są związkami, które zachowują się inaczej niż alkanany, a mianowicie ulegają niektórym reakcjom typowym dla alkenów, np. reakcjom **addycji elektrofilowej**. Wynika to z charakteru wiązań C–C. Zgięcie tego wiązania powoduje, że elektrony znajdują się w dalszej odległości od jąder i wiązanie takie jest podatne na działanie reagentów elektrofilowych, podobnie jak wiązanie C=C.

Przykłady reakcji cyklopropanu:

a) uwodornienie katalityczne



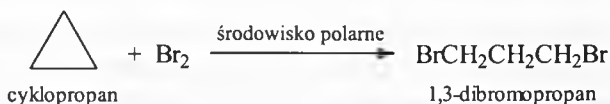
b) addycja kwasu siarkowego



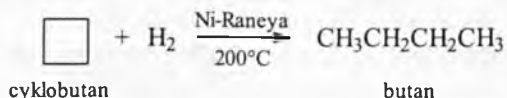
c) addycja wody wobec kwasu siarkowego



d) addycja bromu



Cyklobutan, w którym naprężenia kątowe są znacznie mniejsze, jest układem trwalszym i ulega jedynie reakcji uwodornienia, przy czym reakcja ta wymaga nieco ostrzejszych warunków niż reakcja uwodornienia cyklopropanu:



Przedstawione w tym rozdziale rozważania dotyczące budowy pierścieni w cykloalkanach odnoszą się również do budowy nasyconych związków heterocyklicznych. Na przykład, zastąpienie w cykloheksanie grupy CH_2 atomem tlenu lub grupą NH nie powoduje zmiany kształtu pierścienia; taki pierścień nadal będzie miał konformację krzesłową.

4

STEREOIZOMERIA

Izomerami nazywamy związki mające takie same wzory sumaryczne, ale różniące się budową cząsteczki i na skutek tego posiadające odmienne właściwości fizyczne i chemiczne. Izomeria może być związana np. z różną budową szkieletu węglowego lub z innym położeniem grup funkcyjnych (**izomeria konstytucyjna**), a także z odmiennym rozmieszczeniem takich samych fragmentów cząsteczki w przestrzeni (**stereoizomeria**). Z ostatnim typem izomerii spotkaliśmy się już przy omawianiu budowy alkanów i cykloalkanów. Relacje między różnymi rodzajami izomerów obrazuje tab. 4.1

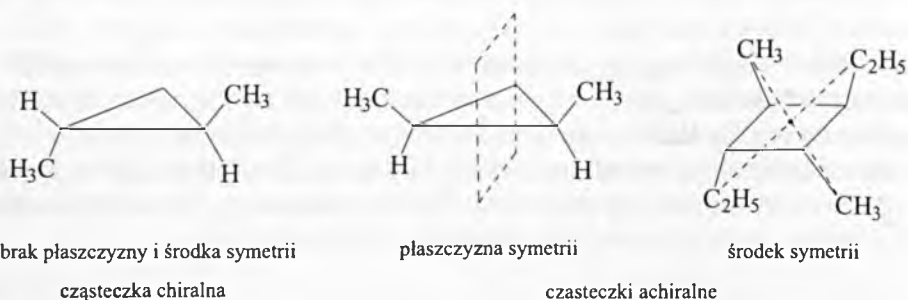
Tabela 4.1. Relacje między różnymi rodzajami izomerów

Izomery związki posiadające ten sam wzór sumaryczny, ale inną strukturę cząsteczki		
Izomery konstytucyjne związki różniące się sposobem połączenia atomów w cząsteczce	Stereoizomery związki o identycznym połączeniu atomów w cząsteczce, ale różniące się ich przestrzennym rozmieszczeniem	
	Enancjomery para nienakładalnych izomerów mających się względem siebie tak, jak przedmiot i jego lustrzane odbicie	Diastereoizomery stereoizomery, które nie są enancjomerami

Charakterystyczne dla danych stereoizomerów rozmieszczenie w przestrzeni atomów i grup atomów nazywamy **konfiguracją**. Zmiana konfiguracji wymaga w większości przypadków rozerwania jednego wiązania kowalencyjnego. Proces ten jest łatwy tylko „na papierze”, w rzeczywistości zmiana konfiguracji jest trudna, o wiele trudniejsza niż zmiana konformacji.

4.1. CHIRALNOŚĆ. CZYNNOŚĆ OPTYCZNA

O cząsteczce mówimy, że jest **chiralna** wtedy, gdy jej odbicie lustrzane nie jest identyczne z pierwowzorem (cząsteczka odbita nie da się „nałożyć” na cząsteczkę odbijaną). Chiralnymi są tylko te cząsteczki, które nie mają ani płaszczyzny ani środka symetrii. Cząsteczki, które posiadają któryś z tych elementów symetrii nazywamy **achiralnymi**, są one nakładalne ze swoim odbiciem lustrzanym (rys. 4.1). Cząsteczka chiralna posiada przynajmniej jedno **centrum** stereogeniczne. Centrum stereogenicznym jest atom charakteryzujący się tym, że zamiana miejscami dwóch związanych z nim podstawników prowadzi do otrzymania nowego stereoizomeru. Dwie cząsteczki chiralne, z których jedna jest odbiciem lustrzanym drugiej nazywa się **enancjomerami**.



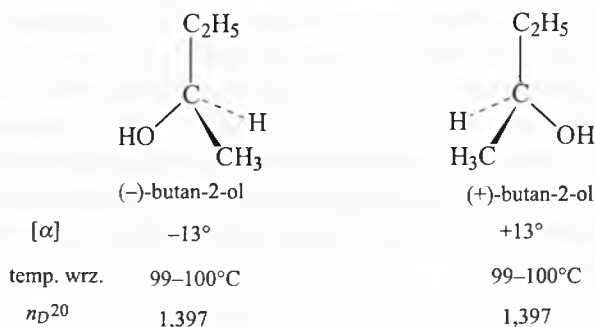
Rys. 4.1. Przykłady chiralnych i achiralnych cząsteczek związków organicznych oraz elementy symetrii w nich występujące

Chiralność może wynikać z różnych czynników struktury cząsteczki. Jednym z nich, najczęściej występującym, ale nie jedynym, jest obecność atomu węgla w stanie hybrydyzacji sp^3 związanego z czterema różnymi podstawnikami. Taki atom nazywamy **asymetrycznym atomem węgla** i na „płaskich” wzorach strukturalnych oznaczamy C^* . Asymetryczny atom węgla jest centrum stereogenicznym, co oznacza, że zamiana miejscami dwóch podstawników z nim związanych powoduje przekształcenie jednego stereoizomeru w inny. Związek mający jeden asymetryczny atom węgla w cząsteczce może występować w postaci dwóch enancjomerów. W środowisku achiralnym enancjomery różnią się tylko jedną właściwością fizyczną, a mianowicie kierunkiem skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła. Właściwość tę nazywa się czynnością optyczną, a izomery ją posiadające – izomerami optycznymi. Zdolność do skręcania płaszczyzny polaryzacji światła opisuje wielkość nazwana skręcalnością właściwą $[\alpha]$. Definicję tego parametru podaje wzór:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

gdzie: t – temperatura pomiaru,
 λ – długość fali świetlnej,
 α – kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła,
 c – stężenie roztworu [g/cm^3],
 l – grubość warstwy roztworu [dm].

Jeśli jeden enancjomer skręca płaszczyznę polaryzacji światła w prawą stronę (+), to drugi o taki sam kąt w stronę przeciwną (–), np.:



Należy podkreślić, że tylko w środowisku achiralnym różnice we właściwościach enancjomerów sprowadzają się do różnego znaku skręcalności właściwej. Gdy enancjomery oddziałują z innymi związkami chiralnymi (np. drugim chiralnym reagentem lub chiralnym rozpuszczalnikiem), wówczas ich właściwości chemiczne różnią się często w sposób dramatyczny.

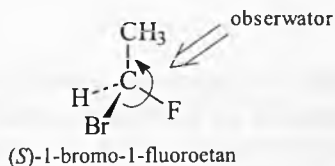
Wiele związków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania żywych organizmów zbudowanych jest tylko z enancjomerów o określonej konfiguracji. Na przykład, białka są zbudowane z optycznie czynnych α -aminokwasów. Okazuje się, że w skład białek wchodzi tylko jeden z enancjomerów każdego aminokwasu. Enancjomery aminokwasów o przeciwnej konfiguracji są w przyrodzie rzadko spotykane.

Równomolowa mieszanina enancjomerów nie wykazuje czynności optycznej. Nazywa się ją **mieszaniną racemiczną**, albo **racematem**.

4.2. KONFIGURACJA ABSOLUTNA

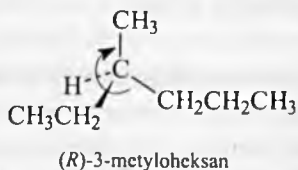
Nazwa związku chiralnego powinna jednoznacznie opisywać strukturę cząsteczki, musi zatem dostarczać informacji o przestrzennym rozmieszczeniu podstawników związanych z każdym centrum stereogenicznym obecnym w cząsteczce, czyli określać **konfigurację absolutną**. Sposób opisu konfiguracji absolutnej podstawników wokół asymetrycznego atomu węgla został opracowany przez

Cahna, Ingolda i Preloga. Pierwszym krokiem tej procedury jest ustalenie **pierwszeństwa podstawników**. Podstawą do tego jest liczba atomowa atomów bezpośrednio związanych z asymetrycznym atomem węgla; im większa liczba atomowa, tym bardziej preferowaną pozycję zajmuje podstawnik. Jeżeli przy asymetrycznym atomie węgla występują różne izotopy tego samego pierwiastka, to o pierwszeństwie decyduje ich liczba masowa. Następnie, ustawiając cząsteczkę tak, aby obserwator patrzył wzdłuż wiązania C* – najmniej preferowany, czwarty podstawnik od strony asymetrycznego atomu węgla – sprawdzamy, czy przechodząc od pierwszego do trzeciego, według preferencji, podstawnika poruszamy się zgodnie, czy przeciwnie do ruchu wskazówek zegara. Pierwszy sposób rozmieszczenia podstawników określamy jako konfigurację (*R*), (*rectus* – prawy) a drugi – jako konfigurację (*S*), (*sinister* – lewy). Dla 1-bromo-1-fluoroetanu (rys. 2.4) kolejność pierwszeństwa podstawników przedstawia się następująco: $\text{Br} > \text{F} > \text{CH}_3 > \text{H}$. Pokazany na rysunku enancjomer ma konfigurację (*S*). Pełną nazwą opisującą sposób połączenia atomów oraz konfigurację tego związku jest: (*S*)-1-bromo-1-fluoroetan.



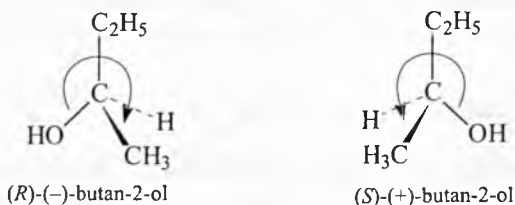
Rys. 4.2. Wzór perspektywiczny (*S*)-1-bromo-1-fluoroetanu

W wielu przypadkach asymetryczny atom węgla związany jest z podstawnikami za pośrednictwem takich samych atomów, czego przykładem jest 3-metyloheksan. Pierwszeństwa podstawników nie możemy wtedy wyznaczyć na podstawie liczb atomowych atomów bezpośrednio połączonych z centrum stereogenicznym. W takich przypadkach rozpatrujemy liczby atomowe kolejnych atomów wchodzących w skład podstawników dotąd, aż znajdziemy różnicę, która pozwoli rozstrzygnąć problem pierwszeństwa. Dla 3-metyloheksanu szereg preferencyjny podstawników jest następujący: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$. Zatem przedstawiony na rys. 4.3 enancjomer ma konfigurację (*R*).



Rys. 4.3. Wzór perspektywiczny (*R*)-3-metyloheksanu

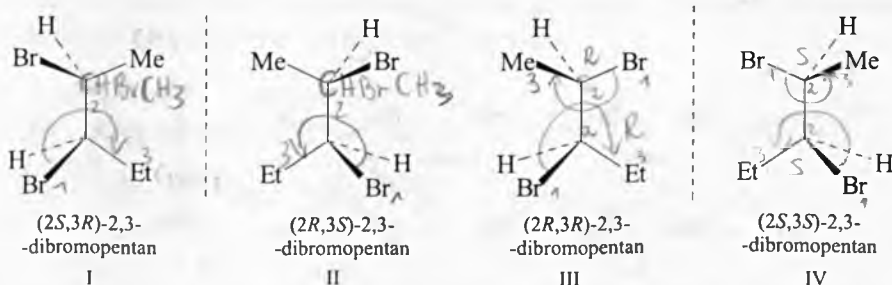
Należy pamiętać, że konfiguracja absolutna nie jest związana z tym, czy izomer jest prawo- czy lewoskrętny; te dwa parametry są od siebie niezależne, np. enancjomer lewoskrętny przedstawionego wcześniej (-)-butan-2-olu ma konfigurację (*R*), a prawoskrętny (+) – (*S*).



Jeżeli podstawniki zawierają wiązania wielokrotne, to do określenia pierwszeństwa stosujemy ich równoważniki. Przykłady tworzenia takich równoważników przedstawione są w rozdz. 5.1.

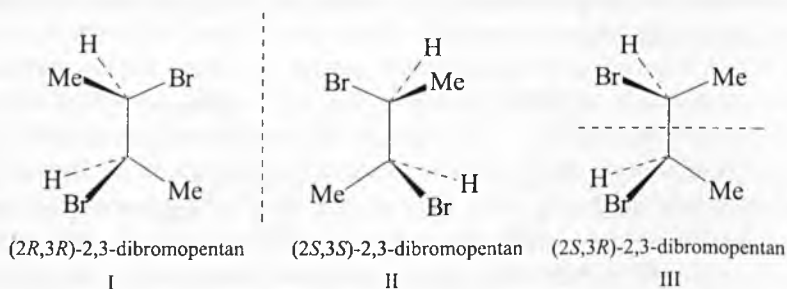
4.3. ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE WIĘCEJ NIŻ JEDEN ASYMETRYCZNY ATOM WĘGLA

Związki zawierające *n* asymetrycznych atomów węgla mogą występować w postaci 2^{*n*} stereoisomerów pod warunkiem, że przy żadnym z tych atomów nie ma identycznego zestawu podstawników. Dla związku zawierającego dwa asymetryczne atomy węgla możliwe są zatem cztery stereoisomery. Wzory przedstawiające budowę (2*S*,3*R*)-, (2*R*,3*S*)-, (2*R*,3*R*)- i (2*S*,3*S*)-2,3-dibromopentanu mają postać:



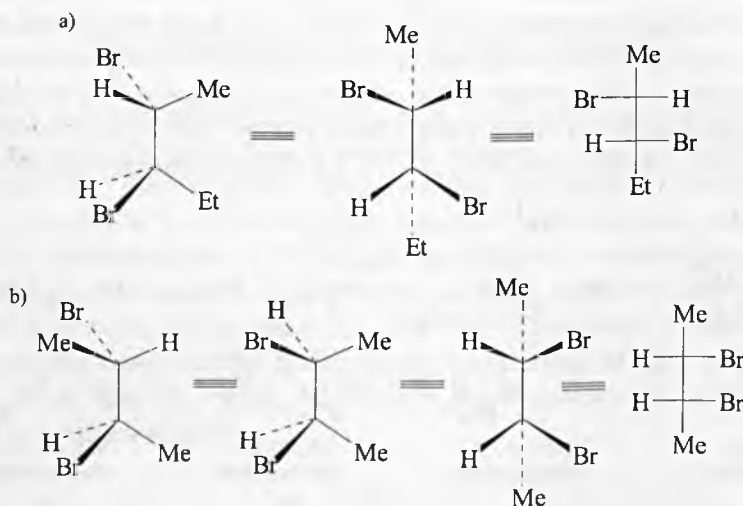
Związki I i II oraz III i IV są enancjomerami. Każda inna para związków to diastereoizomery. Związki będące diastereoizomerami różnią się właściwościami fizycznymi i chemicznymi w każdych okolicznościach. Jeśli przy obu atomach asymetrycznych węgla znajdują się identyczne podstawniki, to ilość możliwych

izomerów optycznych jest mniejsza. Budowę (2*R*,3*R*)-, (2*S*,3*S*)- i (2*S*,3*R*)-2,3-dibromobutanu przedstawiają poniższe wzory:



Związki I i II stanowią parę enancjomerów. Część cząsteczki związku III posiada płaszczyzną symetrii i dlatego związek ten jest achiralny, a więc optycznie nieczynny, pomimo, że zawiera dwa centra stereogeniczne. Taką formę związku nazywamy **formą mezo**. Związki I i III oraz II i III to diastereoizomery.

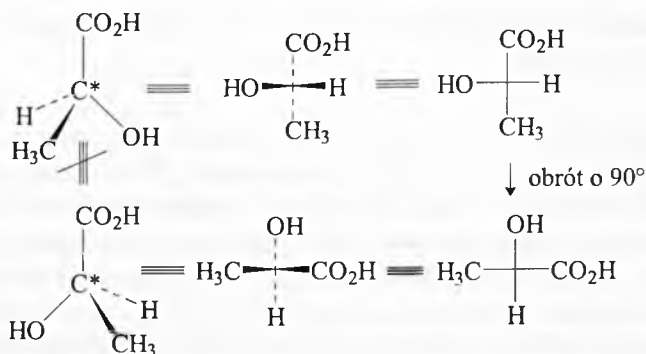
Do prezentacji konfiguracji absolutnej, zwłaszcza w cząsteczkach zawierających więcej niż jeden asymetryczny atom węgla (np. w sacharydach), oprócz zastosowanych powyżej wzorów perspektywicznych, używa się tzw. **wzorów rzutowych Fischera** (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Zasady przekształcania wzorów perspektywicznych we wzory rzutowe Fischera: a) (2*R*,3*R*)-2,3-dibromopentanu, b) mezo-2,3-dibromobutanu

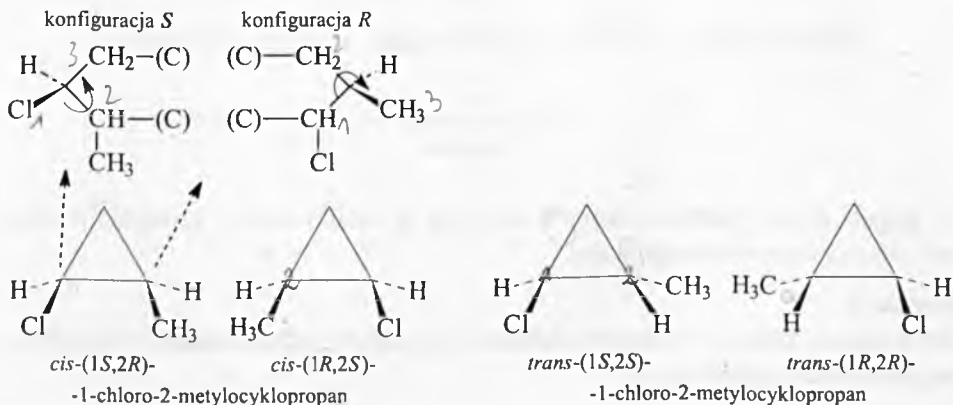
We wzorach tych główny łańcuch węglowy jest umieszczony pionowo, przy czym na górze powinien się znaleźć atom węgla o najniższym lokancie. Wiązania powy-

żej i poniżej każdego atomu węgla są skierowane za płaszczyznę rysunku, a wiązania odchodzące w lewą i prawą stronę – przed płaszczyznę rysunku. Taka zasada powoduje, że wolno dokonać obrotu całego wzoru w płaszczyźnie rysunku o 180° . Niedozwolony jest natomiast obrót wzoru o 90° , gdyż wzór otrzymany w ten sposób nie jest tożsamy z wyjściowym, np. w wyniku obrotu o 90° wzoru Fischera kwasu (*S*)-2-hydroksypropanowego otrzymuje się wzór kwasu o konfiguracji (*R*):



4.4. STEREOIZOMERIA ZWIĄZKÓW CYKLICZNYCH

Na początku rozdziału zostało pokazane, że dipodstawione pochodne cykloalkanów mogą być związkami chiralnymi i występować w postaci enancjomerów. Z tego powodu opis ich budowy przestrzennej za pomocą określeń *cis* i *trans* jest niewystarczający. Do pełnego opisu konfiguracji niezbędne jest podanie konfiguracji absolutnej centrów stereogenicznych. Stosujemy te same zasady, które były stosowane do chiralnych związków acyklicznych. Jako przykład rozpatrzmy stereoizomery 1-chloro-2-metylocyklopropanu:



W tym przypadku rolę podstawników pełnią odpowiednie elementy pierścienia, np. w izomerze *cis* fragment C(2)HCH₃-(C) jest preferowany w stosunku do fragmentu C(3)H₂-(C). Element pierścienia C(1)HCl-(C) natomiast ma pierwszeństwo przed C(3)H₂-(C) i CH₃.

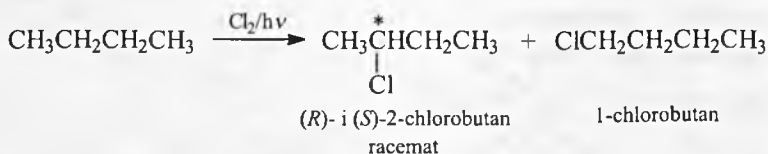
4.5. POWSTAWANIE STEREOIZOMERÓW W REAKCJACH CHEMICZNYCH

Śledzenie powstawania stereoizomerów oraz zmian konfiguracji związków optycznie czynnych w trakcie przemian chemicznych może dostarczyć cennych informacji dotyczących mechanizmu reakcji i budowy produktów pośrednich. Również odwrotnie, znajomość mechanizmu jakiejś reakcji pozwala przewidzieć, który z możliwych izomerów może, a który nie może powstać. Problemy te będą poruszone w kolejnych rozdziałach skryptu podczas opisywania właściwości chemicznych kolejnych klas związków. W tym rozdziale przedstawimy dwie ogólne reguły dotyczące powstawania stereoizomerów w toku reakcji.

Reguła 1

Używając do reakcji achiralnych reagentów, zawsze otrzymuje się optycznie nieczynną mieszaninę poreakcyjną.

Często w reakcjach achiralnych związków organicznych z achiralnymi reagentami powstają chiralne produkty zawierające asymetryczny atom węgla. Zawsze jednak oba enancjomery produktu tworzą się w ilościach równomolowych. Otrzymana mieszanina poreakcyjna jest więc mieszaniną racemiczną, czyli optycznie nieczynną. Przykładem takiej reakcji jest rodnikowe chlorowanie butanu, w wyniku którego obok achiralnego 1-chlorobutanu powstaje racemiczna mieszanina (*R*)- i (*S*)-2-chlorobutanów:

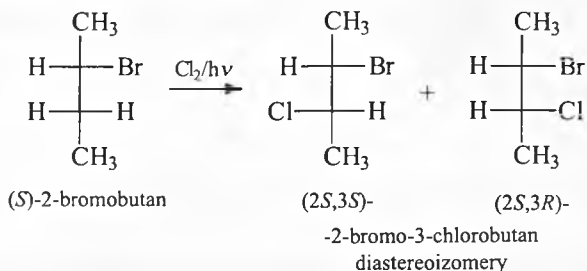


Reguła ta jest spełniona także wtedy, gdy w wyniku reakcji powstaje więcej niż jedno centrum stereogeniczne.

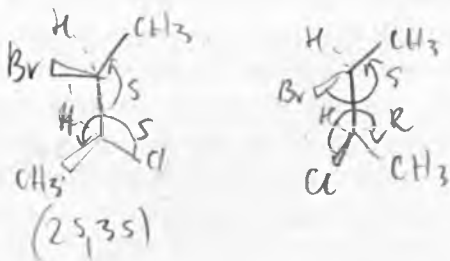
Reguła 2

Używając do reakcji chiralnych substratów, zwykle otrzymuje się optycznie czynną mieszaninę poreakcyjną.

Jeśli do reakcji, w której powstaje nowe centrum stereogeniczne, użyje się optycznie czynnego substratu, to mieszanina poreakcyjna będzie optycznie czynna, ponieważ będzie zawierała dwa diastereomeryczne produkty różniące się konfiguracją na nowopowstałym centrum stereogenicznym. Na przykład, w wyniku chlorowania (*S*)-2-bromobutanu powstaje (obok innych produktów) mieszanina (*2S,3R*)- oraz (*2S,3S*)-2-bromo-3-chlorobutanu:



Istnieją odstępstwa od reguły 2. Występują one wtedy, gdy reakcja przebiega z udziałem centrum stereogenicznego substratu. W takim przypadku może się zdarzyć, że z optycznie czynnego substratu otrzymuje się optycznie nieczynną mieszaninę poreakcyjną (zob. np. „Mechanizm reakcji S_N1 ” w rozdz. 9.2.2).



5

ALKENY (Olefiny)

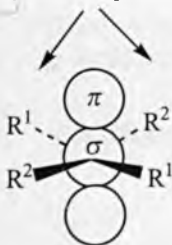
5.1. BUDOWA, WŁAŚCIWOŚCI I TRWAŁOŚĆ

Alkeny są to związki łańcuchowe zbudowane z atomów węgla i wodoru oraz posiadające podwójne wiązanie C=C. Związki zawierające wiązanie podwójne C=C i mające budowę pierścieniową nazywa się cykloalkenami. Wzór sumaryczny alkenów to C_nH_{2n} , a cykloalkenów – C_nH_{2n-2} .

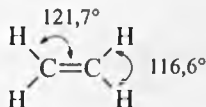
Fizyczne właściwości olefin są podobne do właściwości alkanów. Alkeny posiadające do czterech atomów węgla w cząsteczce są gazami. Wyższe alkeny to ciecze lżejsze od wody i niemieszające się z nią. Są związkami słabo polarnymi, ale ich polarność jest nieco większa od alkanów. Wynika to, jak i szereg właściwości chemicznych, z obecności wiązania podwójnego między atomami węgla. Wiązanie podwójne jest utworzone z dwóch wiązań o różnym charakterze. Jednym z nich jest **wiązanie** σ , powstałe w wyniku współosiowego nałożenia się

dwoch orbitali atomowych sp^2 , a drugim **wiązanie** π utworzone przez dwa równoległe pokrywające się orbitale p (rozd. 1.3.2). Długość wiązania podwójnego w etylenie wynosi 0,133 nm, zaś całkowita energia potrzebna do jego rozerwania, czyli energia dysocjacji – 682 kJ/mol. Oszacowano, że udział wiązania π w tej wartości to 285 kJ/mol. Przestrzenne rozmieszczenie orbitali molekularnych podwójnie związanych atomów węgla (rys. 5.1) i charakter wiązania π powodują, że wszystkie wiązania σ utworzone przez te atomy leżą we wspólnej płaszczyźnie, a kąty między nimi, choć nieco zależne od podstawników, są zbliżone do 120° :

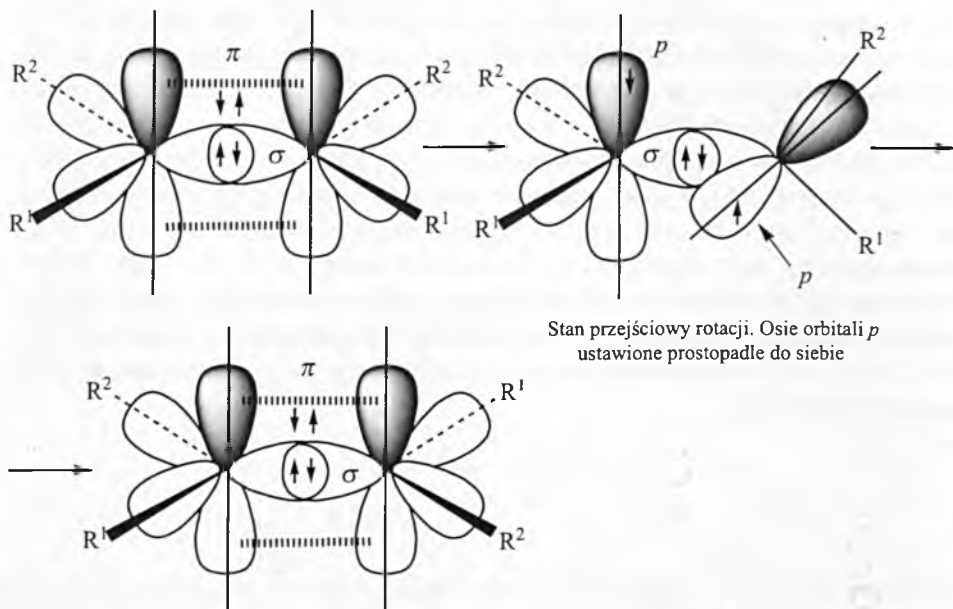
Strony wiązania podwójnego



Rys. 5.1. Przestrzenne rozmieszczenie orbitali molekularnych wiązania C=C

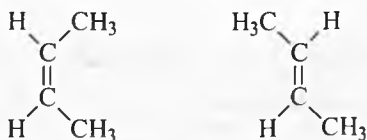


Rozważmy budowę przestrzenną cząsteczki but-2-enu (na rys. 5.2 $R^1 = H$ a $R^2 = CH_3$). W tym związku wszystkie atomy węgla muszą leżeć w tej samej płaszczyźnie, ale ich rozmieszczenie może być takie, że podstawniki CH_3 znajdują się po tej samej lub po przeciwnych stronach wiązania podwójnego.



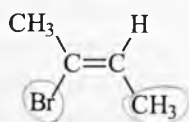
Rys. 5.2. Obrót cząsteczki alkeny wokół wiązania C=C

Powstaje pytanie, czy przekształcenie jednego rozmieszczenia atomów w drugie jest równie łatwe jak przechodzenie między konformacjami w trakcie obrotu fragmentów cząsteczki dookoła wiązania σ w alkanach. Dokonanie obrotu dookoła wiązania podwójnego wymaga rozerwania wiązania π , a więc dostarczenia znacznie większej energii (~ 285 kJ/mol) niż tego wymagają przemiany konformacyjne (~ 20 kJ/mol). Z tego powodu but-2-en występuje w postaci dwóch trwałych **diastereoizomerów** (izomerów geometrycznych):

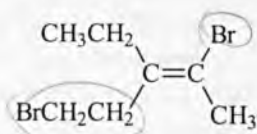


Izomery te różnią się przestrzennym rozmieszczeniem identycznych i identycznie połączonych ze sobą elementów. Alkeny mogą występować w postaci stereoizomerów tylko wtedy, gdy przy każdym z podwójnie związanych atomów węgla

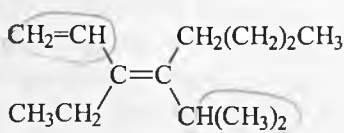
znajdują się dwa różne podstawniki. Przestrzenne rozmieszczenie podstawników nazywamy **konfiguracją**. W celu określenia konfiguracji i zaznaczenia jej w nazwie związku postępuje się w następujący sposób: dla każdego z dwóch atomów węgla tworzących wiązanie podwójne wybiera się, na podstawie **reguł pierwszeństwa** Cahna, Ingolda i Preloga (zob. rozdz. 4.2), **podstawnik preferowany**, a następnie określa się położenie tych podstawników względem siebie. Jeśli wybrana para preferowanych podstawników znajduje się po tej samej stronie wiązania podwójnego, to konfigurację określa się literą *Z* (z niem. *zusammen* – razem), a jeśli po stronach przeciwnych – literą *E* (z niem. *entgegen* – osobno). W przypadku but-2-enu przy każdym alkenowym atomie węgla znajdują się takie same podstawniki, wodór i grupa metylowa. Ponieważ grupa metylowa łączy się z atomem węgla wiązania podwójnego za pośrednictwem atomu węgla (liczba atomowa 6), więc będzie ona podstawnikiem ważniejszym niż wodór (liczba atomowa 1). Zatem izomer, w którym grupy metylowe znajdują się po tej samej stronie wiązania podwójnego nazywa się (*Z*)-but-2-enem, zaś drugi stereoizomer to (*E*)-but-2-en. Przedstawione zasady ustalania konfiguracji zilustrowano poniższymi przykładami:



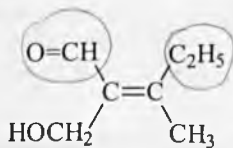
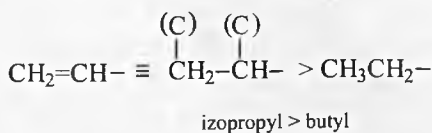
(*Z*)-2-bromobut-2-en



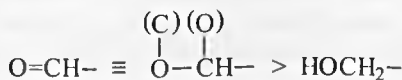
(*E*)-2,5-dibromo-3-etylopent-2-en



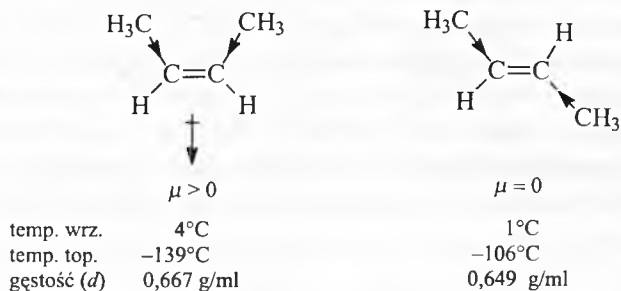
(*E*)-3-etylo-4-izopropylhepta-1,3-dien



(*Z*)-2-(hydroksymetylo)-3-metylopent-2-enal



Izomery geometryczne posiadają odmienne właściwości fizyczne i chemiczne, np.:



Trwałość alkenów zależy od stopnia podstawienia wiązania podwójnego grupami alkilowymi. Stwierdzono to, badając reakcję uwodornienia różnie podstawionych alkenów:



Wartości ciepła uwodornienia kilku alkenów podano w tab. 5.1. Ciepło uwodornienia to ilość energii wydzielającej się w reakcji przyłączenia dwóch atomów wodoru do wiązania podwójnego. W przypadku trzech pierwszych przykładów reakcja ta prowadzi do otrzymania tego samego produktu, butanu. Ilość wydzielonej energii ma zatem związek z energią potencjalną, a więc i trwałością substratów; mniejsza ilość wydzielonej energii świadczy o niższej energii potencjalnej związku, a więc o jego większej trwałości. Podane liczby wskazują, że im większa jest liczba podstawników alkilowych przy wiązaniu C=C, tym alken jest stabilniejszy oraz, że izomery o konfiguracji *Z* są, z powodu naprężeń sterycznych, mniej trwałe od izomerów *E*. Potwierdzają to także dane dla pozostałych związków.

Tabela 5.1. Ciepło uwodornienia wybranych alkenów

Alken	Ciepło uwodornienia [kJ/mol]
But-1-en	126,6
(<i>Z</i>)-But-2-en	119,5
(<i>E</i>)-But-2-en	115,4
2-Metylobut-2-en	112,4
2,3-Dimetylobut-2-en	111,2

5.2. REAKCJE ALKENÓW

Właściwości chemiczne alkenów związane są z obecnością w cząsteczce wiązania podwójnego, w skład którego wchodzi wiązania σ i π . Wiązanie π jest znacznie słabsze od wiązania σ . Ponadto tworzące je elektrony znajdują się w większej odległości od jąder atomów węgla i z tego powodu są podatne na **atak odczynników elektrofilowych** (zob. rozdz. 1.6) i **rodników**. Dlatego reakcją charakterystyczną dla alkenów jest **reakcja addycji** (przyłączenia), która polega na przyłączeniu do atomów tworzących wiązanie podwójne dwóch fragmentów, X i Y:

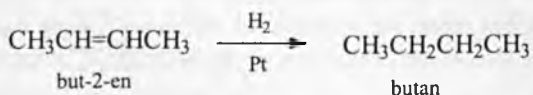


Przyłączane fragmenty mogą pochodzić od tego samego lub od różnych reagentów. W wyniku reakcji powstają dwa nowe wiązania σ kosztem wiązania π . Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na różnicę między reakcją addycji a substytucji. W tym drugim przypadku fragment głównego substratu jest zastępowany innym fragmentem.

Energie aktywacji reakcji addycji są niskie (są one np. o wiele niższe niż energie aktywacji reakcji substytucji rodnikowej). Dlatego reakcje te przebiegają z zadawalającą szybkością w temperaturze pokojowej, a nawet niższej, i tylko nieliczne wymagają łagodnego ogrzewania.

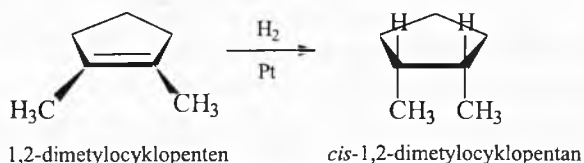
5.2.1. UWODORNIENIE

Przykładem reakcji addycji jest przyłączenie do wiązania podwójnego cząsteczki wodoru:



Proces ten przebiega na powierzchni **katalizatorów**, jakimi są najczęściej metale: platyna, pallad lub nikiel. W pierwszym etapie cząsteczka wodoru adsorbuje się na centrach aktywnych metalu na skutek czego wzrasta jej energia i osłabia się wiązanie H–H. Zbliżenie się cząsteczki alkenu do tak zaktywowanej cząsteczki wodoru powoduje utworzenie dwóch nowych wiązań C–H. Należy zauważyć, że wiązania te będą ulokowane po tej samej stronie płaszczyzny wyznaczonej przez wiązania σ układu olefinowego. Taki mechanizm reakcji nazywa się **syn-addycją**. Jego istotę najlepiej tłumaczy reakcja przebiegająca

z udziałem cykloalkenów. Uwodornienie 1,2-dimetylocyklopentenu daje *cis*-1,2-dimetylocyklopentan:

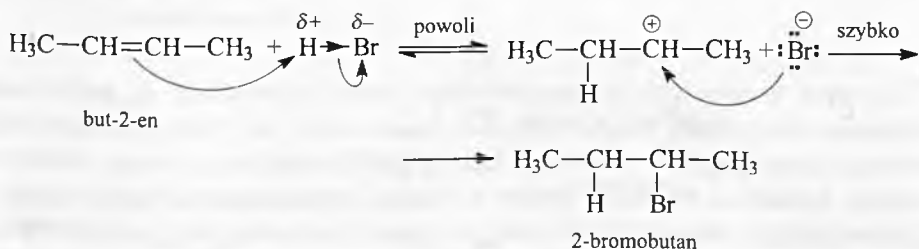


Ponieważ w reakcji tej nie może powstać stereoizomer *trans*, mówi się o niej, że jest **stereoselektywna**.

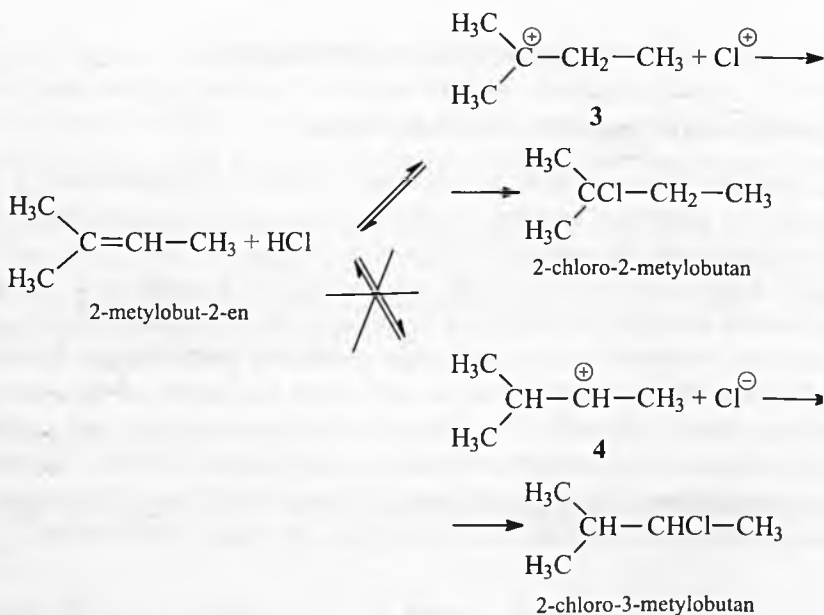
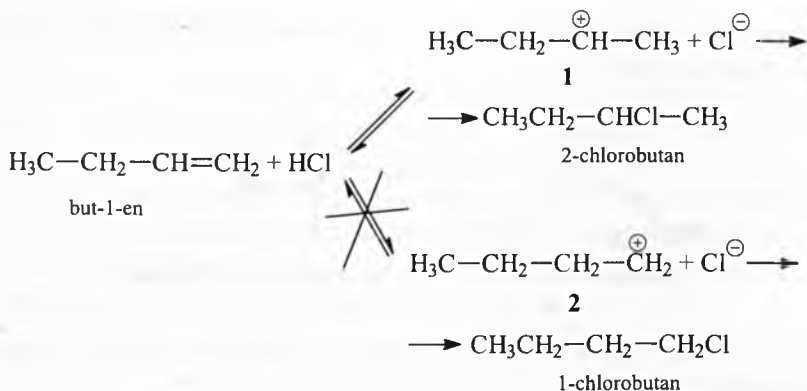
5.2.2. ADDYCJA (PRZYŁĄCZANIE) ELEKTROFILOWA

PRZYŁĄCZANIE HALOGENOWODORÓW I WODY

Drugą, charakterystyczną dla olefin reakcją jest **addycja elektrofilowa**. Łatwo polaryzowalne elektrony wiązania π chętnie oddziałują z elektrofilami, czyli dodatnio naładowanymi jonami lub dodatnimi biegunami dipoli (np. spolaryzowanych wiązań), tworząc nietrwałe połączenia, tzw. **kompleksy π** . To słabe oddziaływanie może się przekształcić w odpowiednich warunkach w wiązanie kowalencyjne. Prowadzi to do powstania **produktu pośredniego, karbokationu**, który w drugim etapie procesu stabilizuje się, przyłączając obecny w środowisku reakcji nukleofil. O szybkości całego procesu decyduje szybkość tworzenia kationu. Klasycznym przykładem addycji elektrofilowej jest reakcja z halogenowodorami, której produktami są halogenki alkilowe. Przeprowadza się ją najczęściej w obojętnym rozpuszczalniku, np. eterze dietylowym:

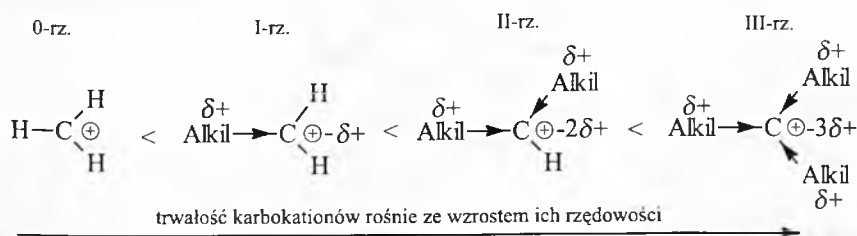


Reakcja addycji HX do wiązania podwójnego jest reakcją **regioselektywną**, co oznacza, że jeden z możliwych izomerów konstytucyjnych powstaje jako jedyny lub w znacznej przewadze (produkt główny). Ilustrują to przedstawione przykłady:

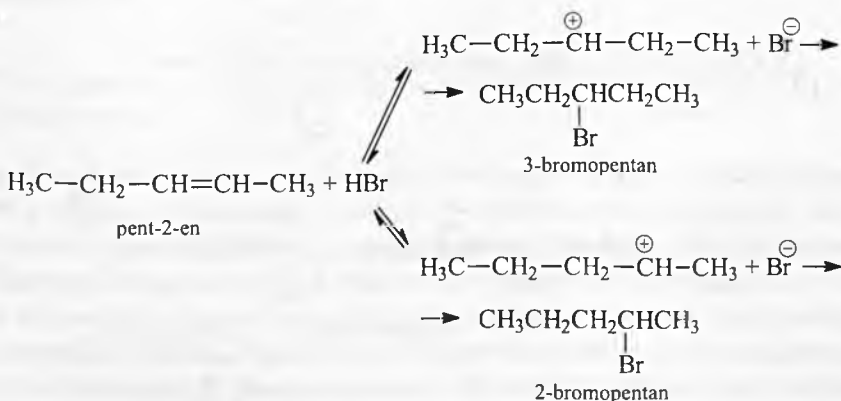


Kierunek przyłączenia halogenowodoru można przewidzieć na podstawie doświadczalnej **reguły Markownikowa**, która mówi, że proton przyłącza się do tego atomu węgla w substracie, przy którym znajduje się więcej atomów wodoru. Zasadność tej reguły można wykazać, przyglądając się bliżej mechanizmowi reakcji. Najwolniejszym etapem reakcji jest utworzenie karbokationu. Jest to proces endotermiczny. Zatem, zgodnie z **postulatem Hammonda**, energia stanu przejściowego jest proporcjonalna do energii produktu pośredniego czyli karbokationu. Z kolei o energii każdego jonu w znacznym stopniu decyduje to, czy ładunek jest skupiony w jednym jego miejscu, czy też może być zdelokalizowany na większą liczbę atomów. Im efektywniejsza jest **delokaliza-**

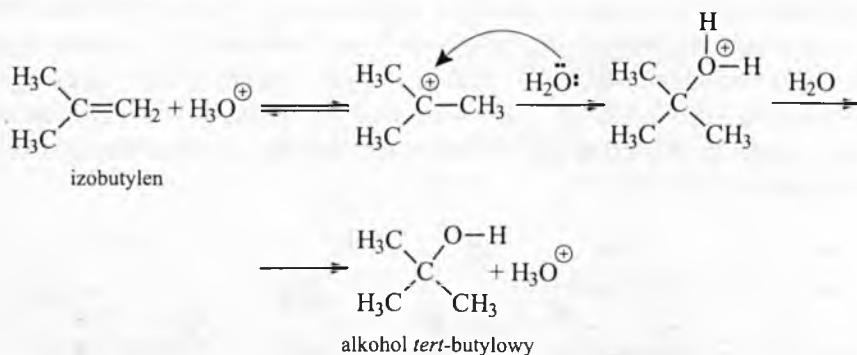
cja ładunku, tym stabilniejszy jest jon. Dodatnio naładowany atom węgla C_{sp^2} jest bardziej elektroujemny od atomu C_{sp^3} . Na skutek tego, elektrony wiązania Alkil- C_{sp^2} są przesunięte w kierunku atomu C_{sp^2} (grupy alkilowe są tu podstawnikami elektronodonorowymi). Dzięki takiemu oddziaływaniu część niedoboru elektronu na tym atomie węgla zostaje przeniesiona na najbliższe mu atomy grup alkilowych. Delokalizacja ładunku, a tym samym trwałość karbokationu, jest tym większa, im więcej grup alkilowych jest związanych z atomem węgla obdarzonym ładunkiem dodatnim. Kationy wyżej rzędowe, czyli posiadające większą liczbę wiązań Alkil- C^+ , są trwalsze od niżej rzędowych. Elektronodonorowy wpływ grup alkilowych zaznacza się strzałką umieszczoną pośrodku tego wiązania, np.:



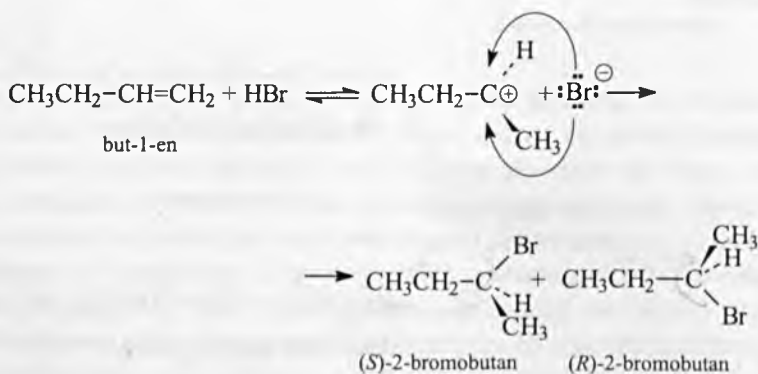
Biorąc pod uwagę powyższe rozważania staje się jasne, że w reakcji but-1-enu z chlorowodorem szybciej będzie się tworzył karbokation **1** (II-rzędowy) niż **2** (I-rzędowy), i że w związku z tym głównym produktem reakcji będzie 2-chlorobutan. Podobnie w reakcji 2-metylobut-2-enu z chlorowodorem szybciej powstaje karbokation trzeciorzędowy **3**, niż drugorzędowy **4**, prowadząc w rezultacie do otrzymania 2-chloro-2-metylobutanu. Łatwo też przewidzieć, że biorąc do reakcji z halogenowodorem alken z wiązaniem podwójnym podstawionym dwiema różnymi grupami alkilowymi, otrzyma się dwa halogenki alkilowe w porównywalnych ilościach:

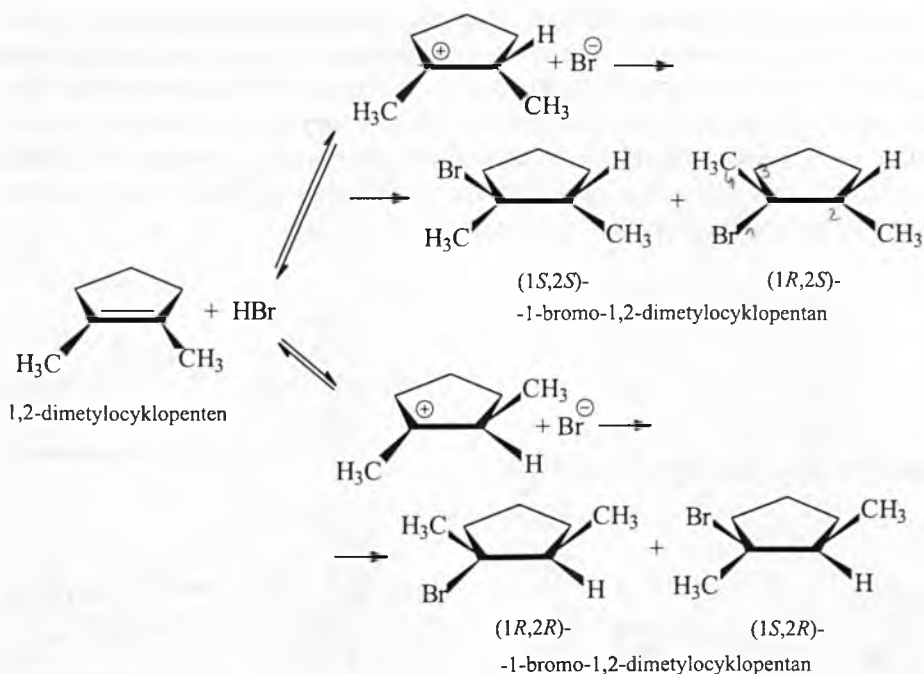


Reakcją przebiegającą według przedstawionego mechanizmu jest także przyłączenie wody do wiązania podwójnego. Katalizatorem reakcji jest kwas mineralny, najczęściej siarkowy, będący źródłem protonu pełniącego rolę elektrofilu:



Ważnym aspektem reakcji addycji elektrofilowej, oprócz omówionej wcześniej regioselektywności, jest jej **przebieg stereochemiczny**. Dodatkowo naładowany atom węgla powstającego w pierwszym etapie karbokationu posiada hybrydyzację sp^2 . W związku z tym wiązania pomiędzy nim a podstawnikami leżą w tej samej płaszczyźnie. W skrócie mówimy, że karbokationy są płaskie. Z tego względu przyłączenie nukleofilu może z równym prawdopodobieństwem nastąpić z jednej, jak i z drugiej strony tej płaszczyzny, co nie zawsze prowadzi do powstania tego samego związku. Ilustrują to podane przykłady:



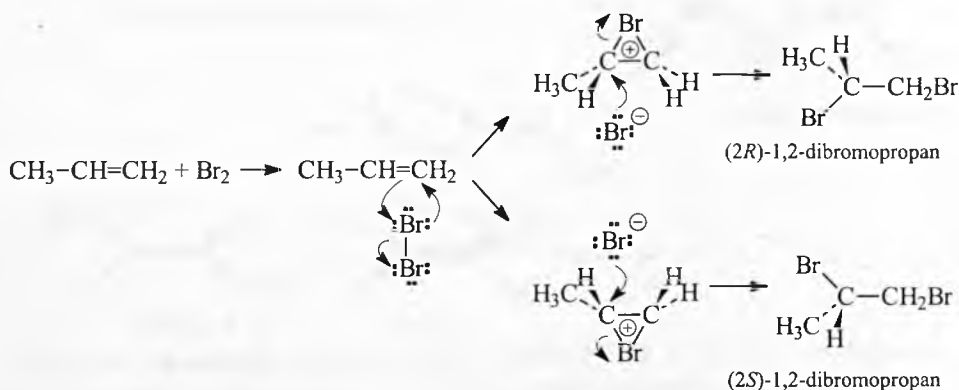


W reakcji but-1-enu z bromowodem powstaje racemiczna mieszanina enancjomerów 2-bromobutanu, natomiast w przypadku 1,2-dimetylocyklopentenu powstają wszystkie możliwe stereoisomery 1-bromo-1,2-dimetylocyklopentanu. Warto zauważyć, że otrzymana mieszanina składa się z dwóch par enancjomerów. W obu zatem przypadkach mieszaniny poreakcyjne **nie wykazują czynności optycznej**. Przedstawione przykłady wskazują, że reakcje addycji halogenowodorów, wody w kwaśnym środowisku oraz inne reakcje addycji, w których produktem pośrednim jest karbokation, **nie są reakcjami stereoselektywnymi**.

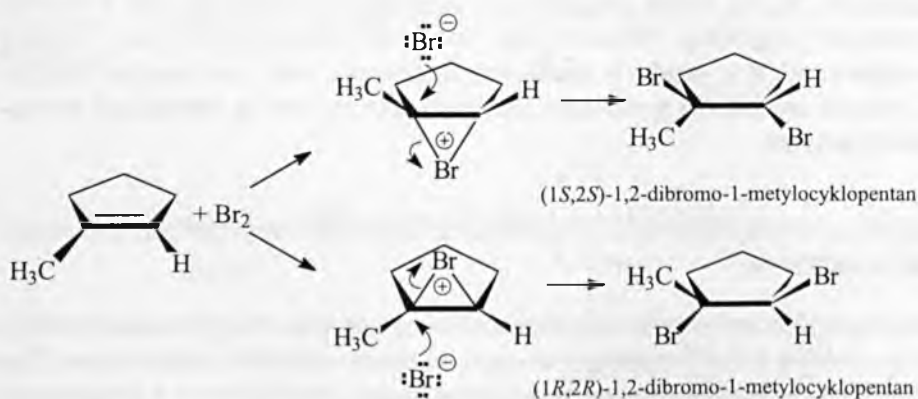
PRZYŁĄCZANIE CHLORU LUB BROMU W OBOJĘTNYM ROZPUSZCZALNIKU ORGANICZNYM

Innym przykładem przyłączenia elektrofilowego do wiązania podwójnego jest reakcja z chlorem lub bromem w obojętnym rozpuszczalniku organicznym. Przy zbliżeniu cząsteczki fluorowca, powiedzmy bromu, do elektronów π wiązania podwójnego następuje polaryzacja wiązania Br-Br, która może w pewnych warunkach doprowadzić do jego heterolitycznego rozpadu. Powstaje anion bromkowy oraz mostkowy kation bromoniowy, w którym atom bromu jest związany z obydwooma atomami węgla. Jedno wiązanie C-Br powstaje kosztem pary elektronów

wiązania π a drugie tworzy jedna z „wolnych” par elektronowych bromu. W następnym etapie do jednego z atomów węgla kationu bromoniowego przyłącza się nukleofil, anion bromkowy. Przyłączenie to następuje do **wyżej rządowego atomu węgla**, jeśli alken był niesymetrycznie podstawiony grupami alkilowymi, i od strony przeciwnej w stosunku do obecnego już w cząsteczce atomu bromu. Mamy tu zatem do czynienia z tzw. **anty addycją**. Mechanizm tej reakcji przedstawiono na przykładzie reakcji propenu z bromem:

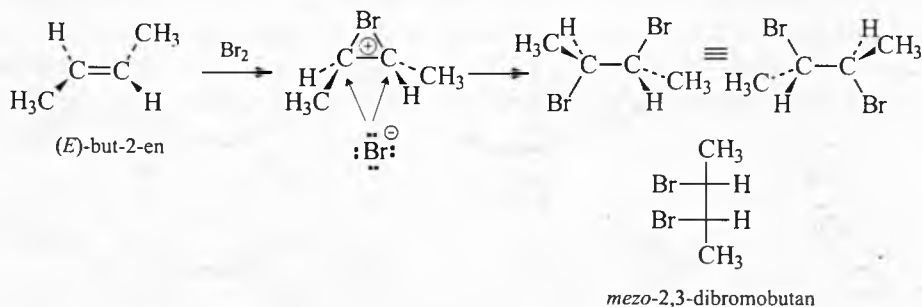
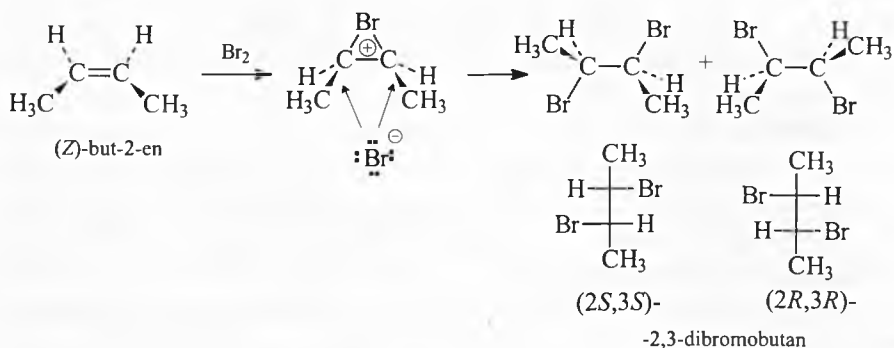


Taki mechanizm przyłączenia bromu lub chloru powoduje, że w przypadku cykloalkenów atomy fluorowca w produkcie znajdują się w konfiguracji *trans*.



Jeśli cykloalken jest niesymetrycznie podstawiony, to powstają tylko dwa z czterech możliwych stereoisomerów. **Reakcja jest więc stereoselektywna.**

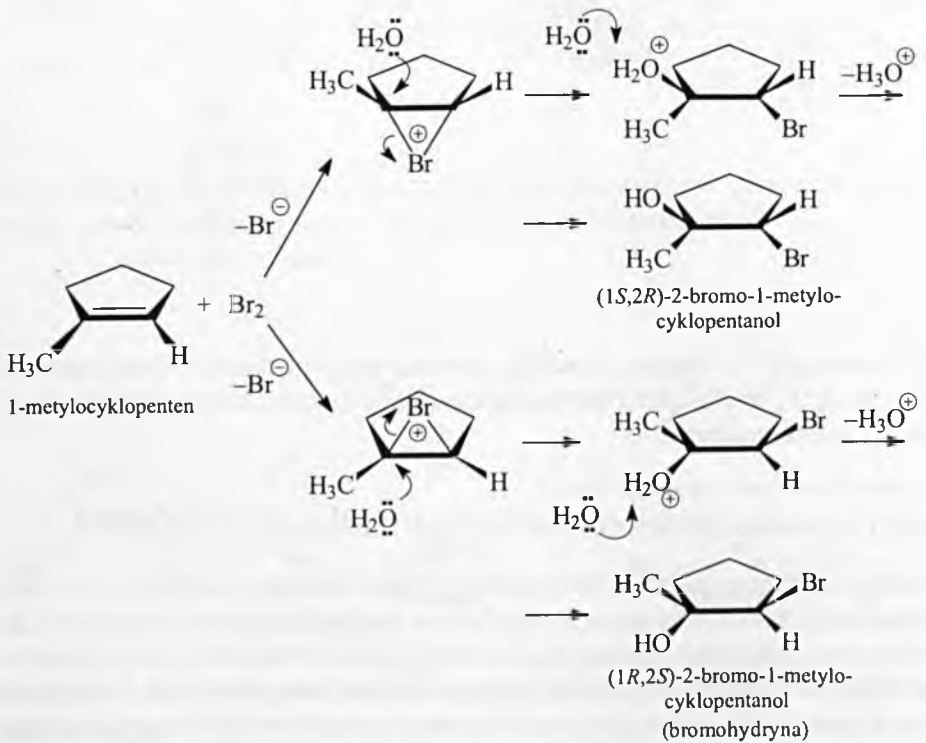
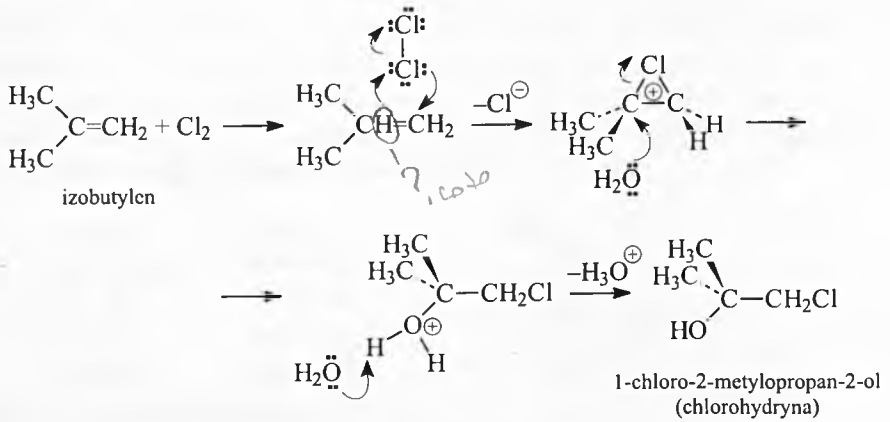
Podobnie można przewidzieć konfiguracje absolutne produktów addycji elektrofilowej bromu do (*Z*)- i (*E*)-but-2-enu:



W pierwszym przypadku powstaje racemiczna mieszanina enancjomerów (*2S,3S*)- i (*2R,3R*)-2,3-dibromobutanu a w drugim optycznie nieczynny związek *meso*-2,3-dibromobutan.

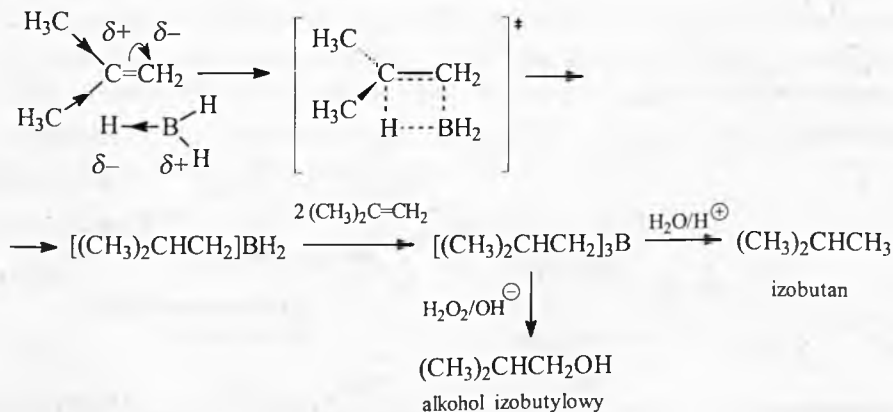
PRZYŁĄCZANIE CHLORU LUB BROMU W ROZTWORZE WODNYM

Według podobnego mechanizmu przebiega reakcja alkenu z wodnym roztworem bromu bądź chloru. W tym przypadku jednak nukleofilem przyłączającym się do kationu halogeniowego jest cząsteczka wody. Dzieje się tak, ponieważ jej stężenie jest nieporównywalnie większe od stężenia anionów halogenkowych. Produktami reakcji są związki posiadające atom fluorowca i grupę hydroksylową przy sąsiednich atomach węgla, tzw. wicynalne halogenohydryny. Jak można wywnioskować na podstawie budowy produktów powstających w podanych przykładach, reakcja jest regio- i stereoselektywna.

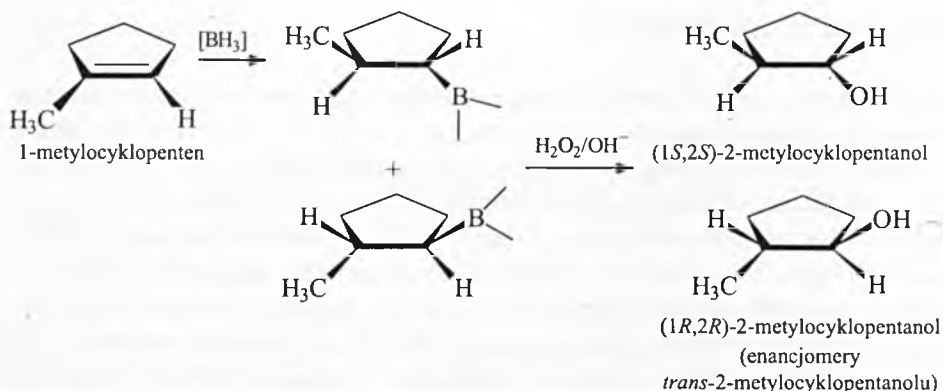


5.2.3. BOROWODOROWANIE

Borowodór występuje w postaci dimeru o wzorze B_2H_6 . W reakcji przyłączenia do wiązania podwójnego związek ten zachowuje się tak, jak gdyby miał budowę monomeryczną i dlatego w schematach reakcji często zaznacza się go jako $[BH_3]$. Na skutek większej elektroujemności wodoru wiązanie B–H jest spolaryzowane w kierunku atomu wodoru. Atom ten wykazuje zatem **charakter anionu wodorkowego**. Jednocześnie **atom boru**, posiadając nieobsadzony elektronami orbital p , ma **właściwości elektrofilowe**. W niesymetrycznie podstawionych alkenach, na skutek wpływu podstawników alkilowych, elektrony wiązania π są spolaryzowane; wiązanie podwójne jest dipolem z ujemnym biegunem na mniej podstawionym atomie węgla. Kierunek przyłączenia cząsteczki borowodoru jest zdeterminowany powyższym rozkładem ładunków. Atom wodoru łączy się z bardziej podstawionym, a atom boru z mniej podstawionym atomem węgla. Przyłączenie to następuje **jednocześnie, z tej samej strony** płaszczyzny wyznaczonej przez wiązania σ podwójnie związanych atomów węgla (**syn addycja**). Jest to więc **reakcja regio- i stereoselektywna**. Produktem przyłączenia jest trialkilboran, który następnie można poddać hydrolizie w środowisku kwaśnym, otrzymując alkan lub utlenić nadtlaniem wodoru w zasadowym środowisku do alkoholu.

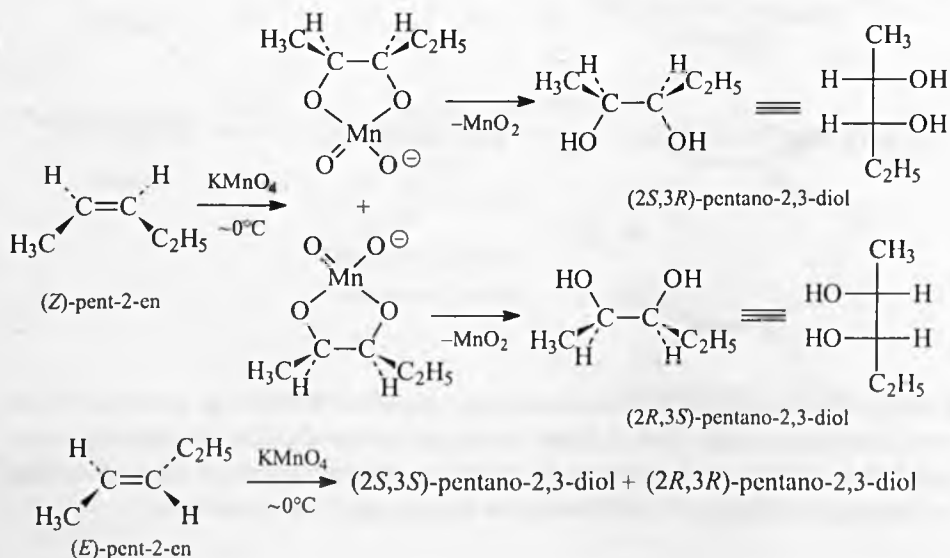


Reakcja utleniania trialkilboranu ma duże znaczenie w syntezie, ponieważ w jej wyniku otrzymuje się alkohol, który formalnie jest produktem niezgodnego z regułą Markownikowa przyłączenia wody do wiązania podwójnego. Etap utleniania nie zmienia istniejącej w trialkilboranie konfiguracji podstawników.

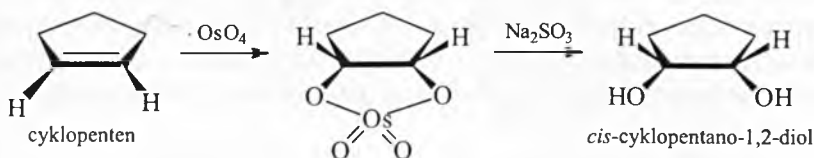


5.2.4. UTLENIANIE WIĄZANIA PODWÓJNEGO

Produkty otrzymywane w reakcji utleniania wiązania podwójnego zależą od rodzaju użytego utleniacza i zastosowanych warunków reakcji. Tanim i skutecznym utleniaczem jest wodny roztwór nadmanganianu potasu. Działanie tym odczynnikiem na alken w temperaturze bliskiej 0°C prowadzi do otrzymania diolu. Reakcja jest **stereoselektywna**. Konfiguracja powstających produktów jest określona przez fakt, że anion nadmanganianowy przyłącza się atomami tlenu jednocześnie do obu atomów węgla (***syn* addycja**). W przypadku cykloalkenów otrzymuje się ***cis*-diol**. Konfiguracja dioli otrzymanych z alkenów łańcuchowych zależy od budowy przestrzennej tych ostatnich. Nadmanganian potasu jest silnym utleniaczem, dlatego reakcje przeprowadza się w niskiej temperaturze, używając jego rozcieńczonych zasadowych roztworów, aby zapobiec dalszemu utlenianiu dioli.

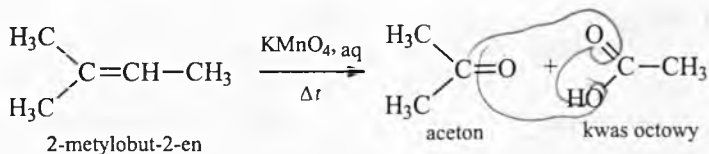


Podobny przebieg ma reakcja utleniania alkenów tetratlenkiem osmu. W przeciwieństwie do nadmanganianu potasu odczynnik ten tworzy trwałe połączenia z alkenami, z których po redukcji siarczynem sodu otrzymuje się diole.

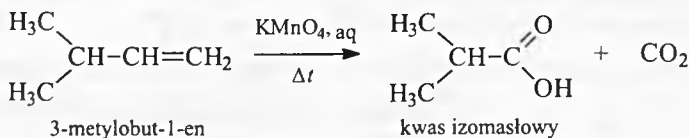


Opracowano także techniki pozwalające na użycie **katalitycznych ilości tetratlenku osmu**. Do mieszaniny reakcyjnej dodaje się utleniacz (np. $K_3Fe(CN)_6$ lub organiczne wodoronadtlenki, ROOH), który przekształca powstający w wyniku utlenienia wiązania podwójnego związek osmu(VI) z powrotem w tetratlenek. Zaletą użycia OsO_4 jest to, że utlenianie zatrzymuje się na etapie diolu, zaś wadą jest wysoki koszt i toksyczność związków osmu.

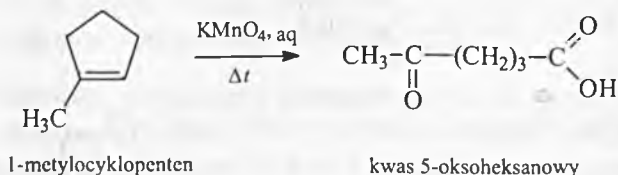
Podczas utleniania alkenów wodnym roztworem nadmanganianu potasu w podwyższonej temperaturze następuje **rozerwanie łańcucha węglowego** w miejscu podwójnego wiązania i, w zależności od liczby podstawników, atomy węgla tworzące to wiązanie są przekształcane w grupy ketonowe lub karboksylowe.



Ugrupowanie CH_2 w alkenach z terminalnym wiązaniem podwójnym jest utleniane w tych warunkach do ditlenku węgla, np.:

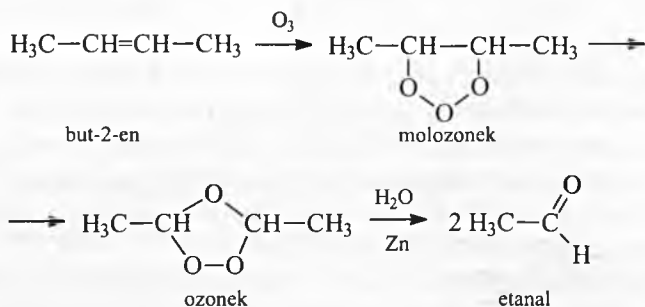


Utlenianie cykloalkenów prowadzi do rozerwania pierścienia i utworzenia łańcuchowego związku dikarbonylowego, np.:

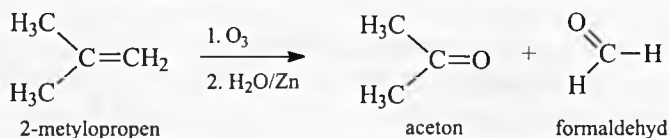


5.2.5. REAKCJA OZONOLIZY

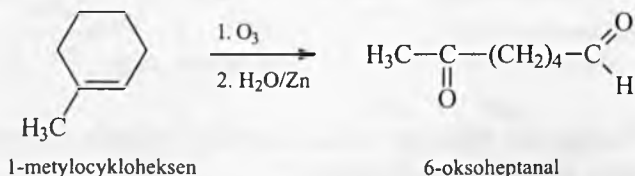
Innym sposobem utleniania wiązania podwójnego prowadzącym do rozpadu łańcucha węglowego jest działanie na alken ozonem. W pierwszym etapie cząsteczka ozonu przyłącza się do wiązania podwójnego, tworząc tzw. molozonek, który następnie ulega przegrupowaniu do ozonku. W wyniku hydrolizy **ozonku**, w zależności od liczby podstawników przy wiązaniu podwójnym, powstają ketony lub aldehydy:



Ugrupowanie $=\text{CH}_2$ alkenów z terminalnym wiązaniem podwójnym przekształca się w formaldehyd (metanal):



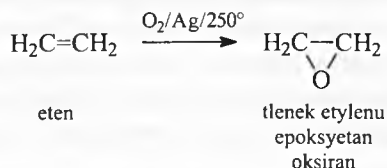
Podczas hydrolizy ozonku powstaje nadtlenek wodoru, związek utleniający aldehydy do kwasów. W celu zapobieżenia tej reakcji hydrolizę ozonku przeprowadza się w obecności reduktora, np. pyłu cynkowego. Produktami ozonolizy cykloalkenów są acykliczne związki dikarbonylowe, np.:



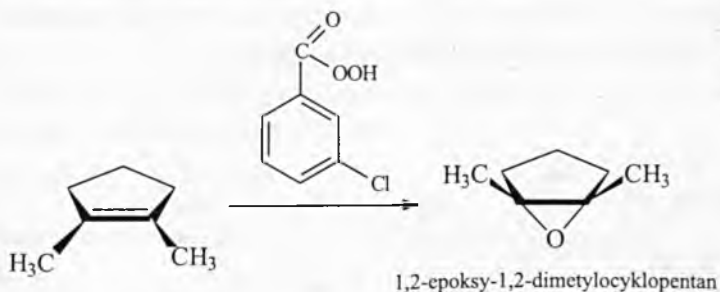
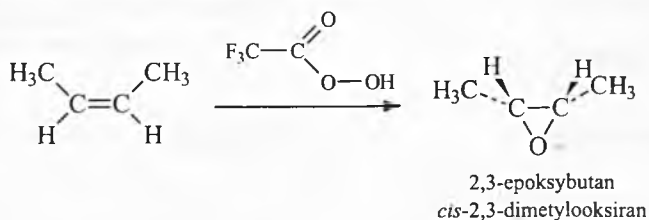
5.2.6. OTRZYMYWANIE OKSIRANÓW

Alkeny można utlenić do epoksyzwiązków (oksiranów). Ich właściwości i znaczenie preparatywne będzie omówione w innej części tego skryptu. Najprostszy przedstawiciel tej grupy związków, **tlenek etylenu**, ze względu na szerokie za-

stosowanie w syntezie, jest produkowany na dużą skalę przez utlenienie etylenu powietrzem w wysokiej temperaturze wobec katalizatora srebrnego

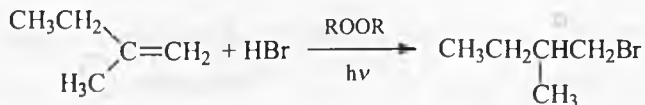


W skali laboratoryjnej oksirany otrzymuje się najczęściej, utleniając alkeny peroksy kwasami, np. peroksyoctowym, trifluoroperoksyoctowym lub *m*-chloroperoksybenzoesowym (MCPBA), np.:

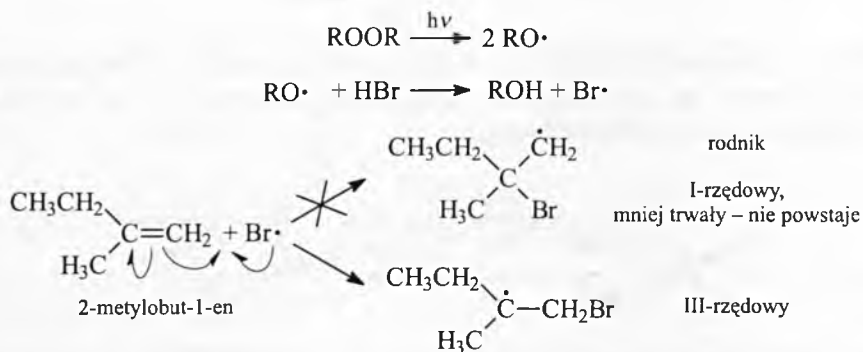


5.2.7. RODNIKOWE PRZYŁĄCZANIE BROMOWODORU DO WIĄZANIA PODWÓJNEGO (REAKCJA KHARASCHA)

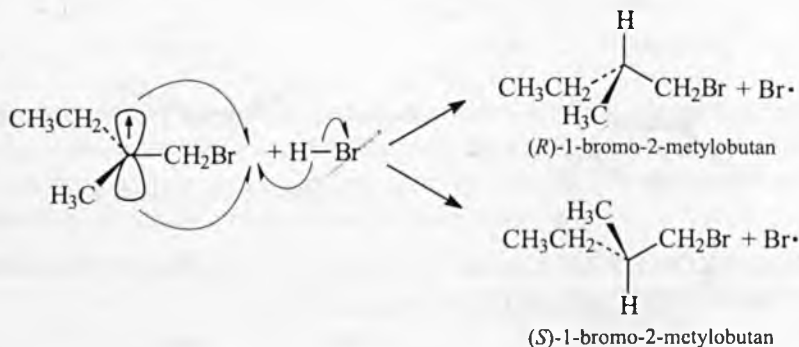
Na początku tego rozdziału przedstawiona była reakcja elektrofilowego przyłączenia halogenowodorów do alkenów, przebiegająca zgodnie z regułą Markownikowa. Jeśli jednak reakcję między alkenem i bromowodorem przeprowadzi się w obecności inicjatorów reakcji rodnikowej, np. nadtlenczków organicznych, ROOR, to przyłączenie nastąpi niezgodnie z tą regułą:



Etapem decydującym o szybkości tej reakcji jest utworzenie wiązania atomu bromu z jednym z podwójnie związanych atomów węgla prowadzące do powstania rodnika. Przy omawianiu rodnikowego halogenowania alkanów zwrócono uwagę, że o szybkości reakcji tego typu można wnioskować, rozpatrując trwałość powstającego w najwolniejszym etapie rodnika. Ta zaś zależy od jego rzędowości – wyżej rzędowe rodniki są trwalsze od niżej rzędowych. Na tej podstawie można wyjaśnić obserwowany kierunek przyłączenia atomu bromu do 2-metylobut-1-enu.

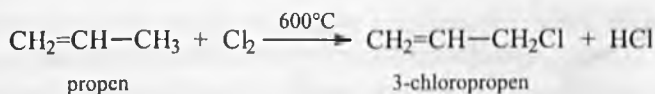


Reakcja ta jest regioselektywna, ale, z powodu płaskiej budowy rodnika, nie jest stereoselektywna. Trzeba pamiętać, że dotyczy ona **tylko przyłączenia bromowodoru** – chlorowodór i jodowodór jej nie ulegają.



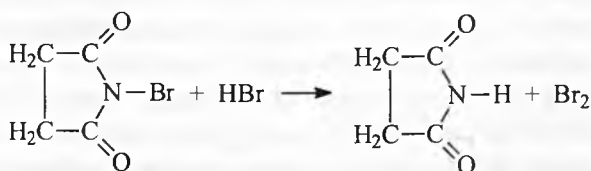
5.2.8. SUBSTYTUCJA RODNIKOWA W POZYCJI ALLILOWEJ

Działanie chlorem na propen w wysokiej temperaturze prowadzi do otrzymania chlorku allilu:



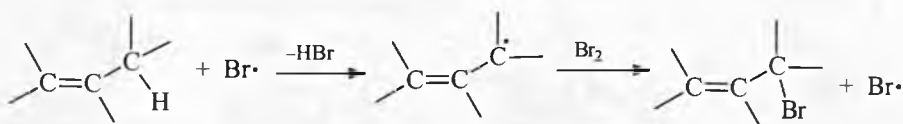
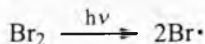
Reakcja, będąca przemysłową metodą otrzymywania wymienionego związku, przebiega według **mechanizmu podstawienia rodnikowego**. Powstawanie chlorku allilu jest uprzywilejowane, ponieważ ewentualny produkt przyłączenia 1,2-dichloropropan jest w wysokiej temperaturze nietrwały.

W reakcji rodnikowego podstawienia atomów wodoru związanych z atomem węgla sąsiadującym z wiązaniem podwójnym (**pozycja allilowa**) można otrzymać również bromopochodne. Najczęściej używanym reagentem, będącym w tych reakcjach źródłem bromu jest *N*-bromoimid kwasu bursztynowego (*N*-bromosukcynoimid; **NBS**). Reakcję prowadzi się w tetrachlorku węgla w obecności światła. W wyniku reakcji NBS z wydzielającym się w trakcie bromowania bromowodorem powstaje brom cząsteczkowy. Taki sposób wytwarzania bromu zapewnia, że jego stężenie jest cały czas małe, a to z kolei powoduje, że reakcja substytucji rodnikowej przeważa nad elektrofilową addycją bromu do wiązania podwójnego.



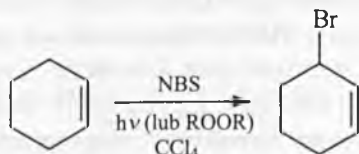
N-bromosukcynoimid = NBS

Pod wpływem światła następuje dysocjacja cząsteczki bromu na atomy, które następnie dokonują oderwania atomu wodoru z pozycji allilowej. Utworzony rodnik reaguje z cząsteczką bromu, dając produkt:

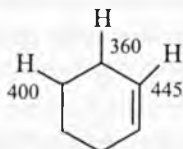


(Bliższe wyjaśnienie mechanizmu tej reakcji można znaleźć w niektórych podręcznikach chemii organicznej).

Regioselektywność reakcji substytucji w pozycji allilowej jest duża. Na przykład, bromowanie cykloheksenu daje 3-bromocykloheksen z wydajnością 85%:

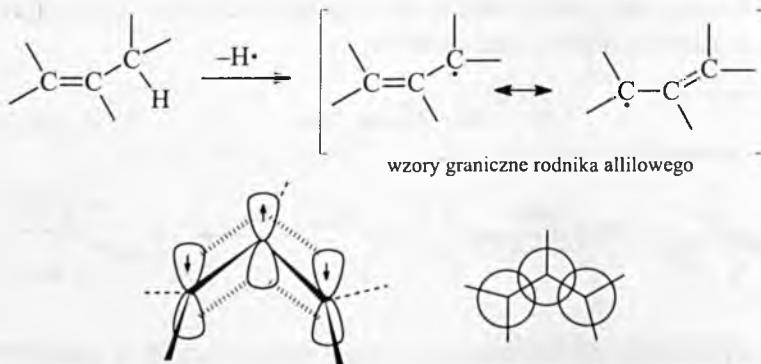


Można to wytłumaczyć, porównując energie homolitycznego rozpadu różnych wiązań C–H w cząsteczce i pamiętając, że trwałość powstających w wyniku tego rodników decyduje o kierunku reakcji. Na rysunku 5.3 podano wartości energii wybranych wiązań C–H w cząsteczce cykloheksenu.



Rys. 5.3. Energie homolitycznego rozpadu wiązań C–H w cykloheksenie [kJ/mol]

Pozostaje jednak wyjaśnić, dlaczego rodnik powstający po oderwaniu atomu wodoru od atomu węgla C4 ma energię wyższą, a więc powstaje wolniej, niż rodnik w pozycji allilowej, C3, chociaż obydwa są tego samego, drugiego rzędu. Różnica bierze się z możliwości korzystnej energetycznie **delokalizacji niesparowanego elektronu** w przypadku **rodnika allilowego**. Po oderwaniu atomu wodoru trzy kolejne atomy węgla (dwa atomy wiązania podwójnego i atom allilowy) mają hybrydyzację sp^2 i formalnie każdy z nich posiada jeden elektron na orbitalu p_z . Orbitale p_z obu skrajnych atomów węgla w równym stopniu pokrywają się z orbitalem atomu środkowego, na skutek czego nie można jednoznacznie określić położenia podwójnego wiązania i lokalizacji niesparowanego elektronu (rys 5.4).

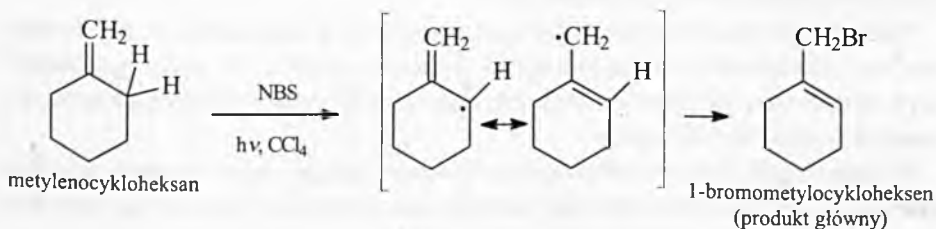
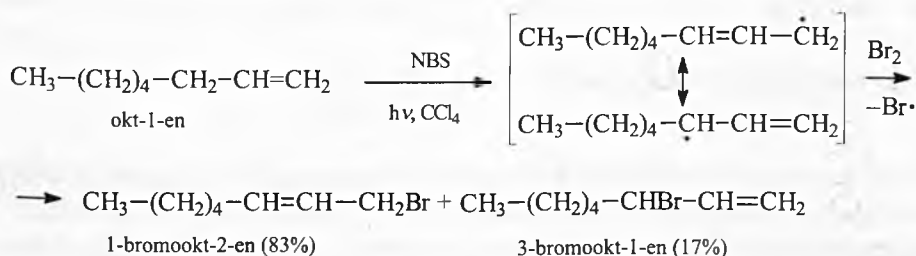


Rys. 5.4. Delokalizacja niesparowanego elektronu i wiązania podwójnego w rodniku allilowym

Trzeba mocno podkreślić, że rozkład gęstości wszystkich trzech elektronów w obrębie omawianego fragmentu cząsteczki jest niezmienny w czasie i identyczny we wszystkich cząsteczkach tak powstałego rodnika. Zapis za pomocą jednego wzoru, który jednoznacznie określałby rozmieszczenie elektronów w takich układach nie jest możliwy. Używa się w takich przypadkach dwóch (lub większej liczby) **wzorów (struktur)** nazywanych **rezonansowymi, gra-**

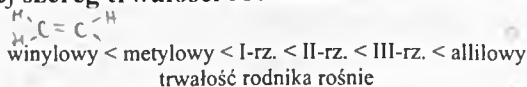
nicznymi lub **mezomerycznymi** (rys. 5.4), różniących się rozmieszczeniem elektronów, z których każdy wnosi mniejszy lub większy udział do opisu rzeczywistego rozkładu gęstości elektronowej. **We wszystkich wzorach granicznych atomy muszą zajmować to samo położenie. Musi też być przestrzegana zasada ich walencyjności.**

W produktach reakcji bromowania pozycji allilowej atom bromu nie zawsze jest związany z tym atomem węgla, od którego w najwolniejszym etapie procesu odrywany jest atom wodoru. To zjawisko, które nazywa się **przegrupowaniem allilowym**, można zrozumieć, biorąc pod uwagę rozkład gęstości niesparowanego elektronu w wolnym rodniku. Nie ma reguł pozwalających przewidzieć, czy i w jakiej ilości otrzyma się produkt „przegrupowany”, wychodząc z danego alkenu. Zwykle w przewadze powstaje produkt mający bardziej podstawione wiązanie podwójne, a więc termodynamicznie trwalszy. Przykładami ilustrującymi to zjawisko są reakcje okt-1-enu i metylenocykloheksanu z NBS, w których w przewadze są produkty „przegrupowane”:



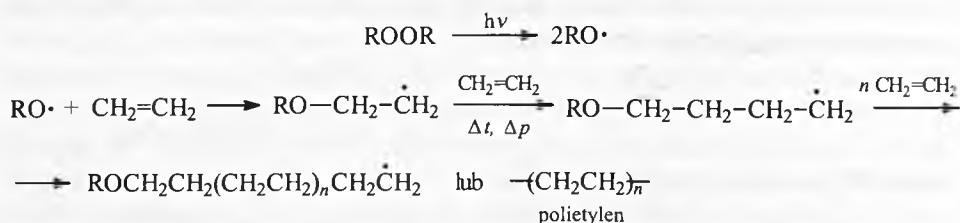
Produktem g\u0142\u00f3wnym w obu reakcjach jest alken trwalszy termodynamicznie, mający większą liczbę podstawników przy wiązaniu podwójnym.

Biorąc pod uwagę dane przedstawione w tym podrozdziale można uzupełnić poznany wcześniej **szereg trwałości rodników**:



5.2.9. POLIMERYZACJA ALKENÓW

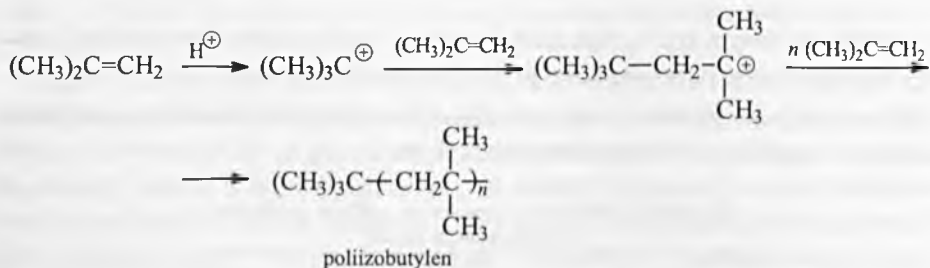
Jednym z ważnych procesów przebiegających wg mechanizmu addycji elektrofilowej lub rodnikowej jest **polimeryzacja alkenów**. W omawianych dotychczas reakcjach alkenów, powstający jako związek przejściowy i posiadający wysoką energię, karbokation lub rodnik stabilizował się w pierwszym przypadku, przyłączając nukleofil, a w drugim przypadku, odrywając rodnik (atom) od znajdującego się w środowisku reakcji reagenta. Jeżeli alken poddamy działaniu katalitycznych ilości kwasu Brønsteda lub Lewisa lub inicjatora reakcji rodnikowej w nieobecności innych reagentów, to nastąpi jego polimeryzacja. Produktem polimeryzacji jest **związek wielkocząsteczkowy**, składający się z połączonych, powtarzających się jednostek, pochodnych alkenu, tzw. **merów**. Rozważmy ten proces na przykładzie polimeryzacji etylenu:



W reakcji etylenu z rodnikiem otrzymanym na drodze rozpadu inicjatora (ROOR) powstaje pierwszorzędowy rodnik alkilowy, który z braku innych możliwości reaguje z cząsteczką etylenu, dając rodnik zawierający cztery atomy węgla. Proces ten powtarza się, aż nastąpi przerwanie łańcucha, np. w wyniku dysproporcjonacji rodnika czy połączenia dwóch rodników.

Według tego mechanizmu otrzymuje się polimery z monopodstawionych alkenów, np. polichlorek winylu, polistyren, polioctan winylu. Polimeryzacja rodnikowa podstawionych alkenów zachodzi dużo łatwiej, ponieważ wtedy tworzą się trwalsze rodniki wyżej rzędowe.

Polimeryzacja alkenów katalizowana kwasami zależy w dużym stopniu od budowy alkenu. Łatwo przebiega dla tych alkenów, które w wyniku addycji protonu, tak jak np. izobutylen, dają trzeciorzędowy karbokation:



W wyniku addycji protonu powstaje karbokation trzeciorzędowy, który wobec braku znaczących ilości innych nukleofilów reaguje z alkenem, dając nowy karbokation zawierający dwukrotną ilość atomów węgla. W tym przypadku zakończenie polimeryzacji następuje w wyniku przyłączenia przypadkowego nukleofilu lub przez oderwanie protonu.

6

ALKINY

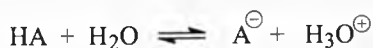
Alkiny są to węglowodory łańcuchowe posiadające jedno **wiązanie potrójne**. Mają one wzór sumaryczny C_nH_{2n-2} . Związki te praktycznie nie występują w przyrodzie. Otrzymuje się je różnymi metodami chemicznymi. Alkinem znajdującym największe zastosowanie w chemii organicznej jest **acetylen** ($H-C\equiv C-H$). Budowę elektronową wiązania potrójnego omówiono w rozdz. 1. Jest to wiązanie krótsze i mocniejsze (dla acetylenu jego długość wynosi 0,120 nm a energia dysocjacji 829 kJ/mol) niż wiązanie podwójne (odpowiednie wartości dla etylenu: 0,133 nm i 682 kJ/mol), a tym bardziej pojedyncze (odpowiednie wartości dla etanu: 0,154 nm i 368 kJ/mol). Pewne właściwości alkinów zależą od tego, czy wiązanie potrójne znajduje się na końcu ($R-C\equiv C-H$; powszechnie nazywa się takie związki alkinami terminalnymi) czy wewnątrz łańcucha ($R-C\equiv C-R^1$).

6.1. KWASOWOŚĆ ALKINÓW TERMINALNYCH. ACETYLENKI

Według teorii kwasowości Brønsteda-Lowry'ego każdy związek posiadający atom wodoru może wykazać właściwości kwasowe, jeśli podziela się na niego odpowiednio mocną zasadą. **Terminalne alkiny** dzięki wiązaniu $\equiv C_{sp}-H$ mają **właściwości kwasowe**. Są one mocniejszymi, tzw. **C-H kwasami**, niż alkeny lub alkany, w których obecne są odpowiednio wiązania $C_{sp^2}-H$ lub $C_{sp^3}-H$. Tłumaczy się to w następujący sposób. Orbitale atomowe $2s$ mają niższą energię i znajdują się bliżej jądra niż orbitale $2p$. Zatem elektrony obsadzające zhybrydowany orbital sp , w którym udział orbitalu s jest największy, mają niższą energię i są zlokalizowane bliżej jądra niż elektrony na orbitalach sp^2 , a tym bardziej sp^3 . Atom węgla C_{sp} jest bardziej elektroujemny niż atomy C_{sp^2} i C_{sp^3} . W związku z tym polaryzacja wiązania $C_{sp}-H$ w alkinach terminalnych jest największa (porównaj podane w tab. 6.1 wartości momentów dipolowych odpowiednich wiązań (C-H), co sprzyja ich heterolitycznemu rozpadowi. Ponadto, w wyniku takiego rozpadu

powstaje karboanion, w którym elektrony stanowiące o jego ładunku znajdują się na orbitalu *sp*. Z powodów podanych powyżej można oczekiwać, że energia anionu $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ będzie niższa niż energia anionów powstałych w wyniku rozpadu odpowiednich wiązań w alkenach, $\text{R}_2\text{C}=\text{C}^-$, i alkanach, $\text{R}_3\text{C}-\text{C}^-$.

Miarą kwasowości związku jest **stała równowagi reakcji**:



$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

gdzie: $[\text{HA}]$ – stężenie równowagowe kwasu,

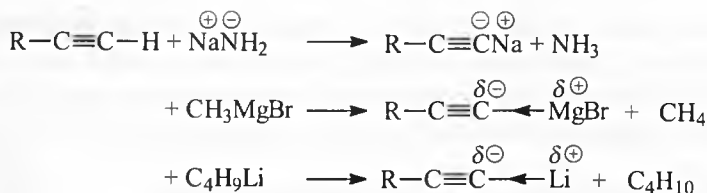
$[\text{A}^-]$ – stężenie anionu powstałego w wyniku dysocjacji wiązania H–A, czyli sprzężonej z kwasem zasady.

Im większa jest wartość K_a , czyli mniejsza wartość $\text{p}K_a$, tym mocniejszy jest kwas (tab. 6.1). Kwasowość **O–H kwasów** można wyznaczać bezpośrednio w roztworach wodnych doświadczalnie. Przybliżone wartości dla bardzo słabych kwasów, takich jak omawiane tu **C–H kwasy**, są szacowane na podstawie ich reakcji z zasadami sprzężonymi kwasów o znanej kwasowości lub na podstawie pewnych pomiarów fizykochemicznych.

Tabela 6.1. Kwasowość wybranych kwasów oraz momenty dipolowe wiązań C–H

	O–H kwasy			C–H kwas	N–H kwas	C–H kwasy	
Kwas	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}$	$\text{HO}-\text{H}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{H}$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$
$\text{p}K_a$	4,75	15,7	16	25	35	44	~60
Moment dipolowy C–H [D]				1,0		0,6	0,3

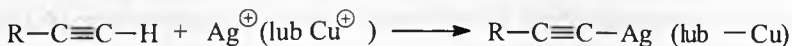
Sól danego kwasu można otrzymać, działając na niego zasadą sprzężoną kwasu słabszego niż on sam. Przedstawione dane w tab. 6.1 wyjaśniają dlaczego do **otrzymywania acetylenków**, czyli soli alkinów terminalnych, używa się najczęściej amidku sodu bądź litu lub związków metaloorganicznych.



Wiązania węgiel-metal są wiązaniami jonowymi (pochodne sodu) lub kowalencyjnymi silnie spolaryzowanymi (pochodne litu i magnezu). Związki te są wrażliwe nawet na słabe kwasy (np. takie O-H kwasy jak H₂O czy alkohole), dlatego ich otrzymywanie i reakcje z ich udziałem muszą być przeprowadzane w **warunkach bezwodnych**. W obecności nawet śladowych ilości wody następuje hydroliza acetylenków metali alkalicznych:



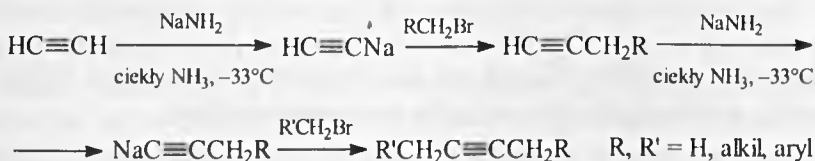
Znane są także **acetylenki metali ciężkich**, np. srebra lub miedzi, w których wiązanie między atomem węgla a metalem jest wiązaniem kowalencyjnym niewrażliwym na działanie słabych kwasów. Dzięki temu można je otrzymywać w środowisku wodnym lub alkoholowym przez działanie na alkin roztworem odpowiedniej soli nieorganicznej.



Acetylenki metali ciężkich rozkładają się pod wpływem silnych kwasów. Związki te mają silne właściwości wybuchowe.



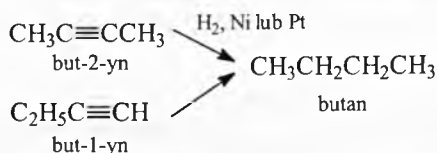
Acetylenki metali alkalicznych wykorzystuje się w syntezie do **tworzenia nowych wiązań między atomami węgla**. Działając na acetylen (lub terminalny alkin) amidkiem sodu, otrzymuje się odpowiednią sól alkinu (alkinylosód), którą następnie poddaje się reakcji z halogenkiem alkilowym (reakcja alkilowania). Ilustruje to poniższy ciąg reakcji:



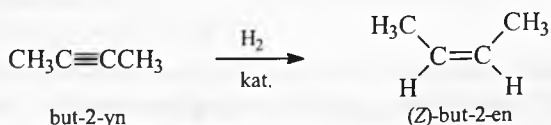
Używane w tej reakcji związki alkilujące muszą być halogenkami pierwszorzędowymi. Wyżej rządowe halogenki ulegają w tych warunkach reakcji eliminacji halogenowodoru (zob. reakcje substytucji nukleofilowej i eliminacji, rozdz. 9).

6.2. UWODORNIE NIE WIĄZANIA POTRÓJNEGO

Uwodornienie alkinów gazowym **wodorem w obecności katalizatorów metalicznych** przebiega bardzo łatwo. Reakcja polega na przyłączeniu (addycji) dwóch cząsteczek wodoru do wiązania potrójnego. Redukując alkiiny wobec platyny, palladu czy niklu, otrzymuje się węglowodory nasycone, np.:

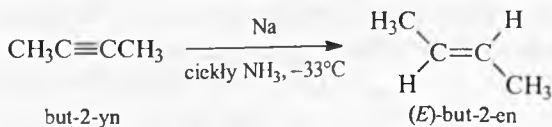


Stosując specjalne **katalizatory o osłabionej aktywności** katalitycznej można redukcję zatrzymać na etapie przyłączenia jednej cząsteczki wodoru. Reakcja przebiega według mechanizmu **syn-addycji**, co prowadzi do otrzymania (**Z**)-alkenu. Produktem reakcji but-2-ynu jest w tych warunkach (**Z**)-but-2-en:



kat. = np. katalizator Lindlara – Pd/CaCO₃/octan ołowiu
lub katalizator Browna – B-Ni (tzw. P2)

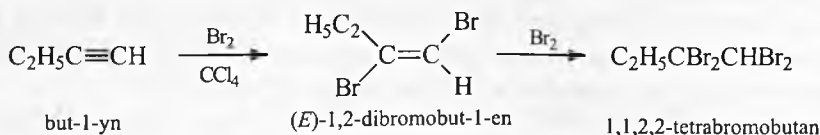
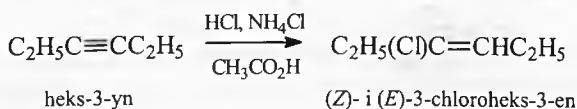
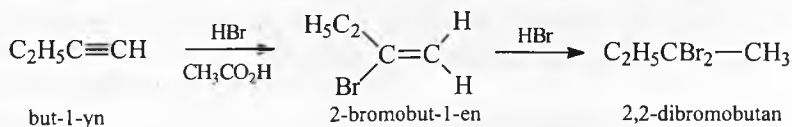
Komplementarny sposób **redukcji wiązania potrójnego** prowadzący do (**E**)-alkenu polega na działaniu sodem lub litem w ciekłym amoniaku. W ten sposób z but-2-ynu otrzymuje się (**E**)-but-2-en:



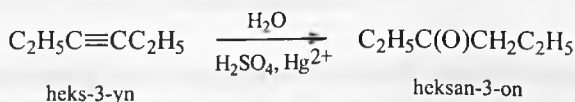
Tej metody redukcji nie można stosować do alkinów terminalnych, które w tych warunkach dają sól nieulegającą pożądanej reakcji.

6.3. ADDYCJA ELEKTROFILOWA

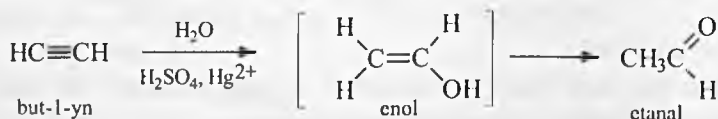
Alkiny podobnie jak alkeny ulegają **reakcji przyłączenia elektrofilowego** z chlo- ro- i bromowodorem (reakcja przebiega zgodnie z regułą Markownikowa) oraz z chlorem i bromem. Produkty reakcji wskazują, że jest to najczęściej (choć nie zawsze) przyłączenie **anty**. Stosując równomolowe ilości alkinu i reagenta przy- łączającego się, otrzymuje się odpowiednią pochodną alkinu, która może przy- łączyć kolejną cząsteczkę reagentu, dając produkt nasycony. Podane przykłady stanowią ilustrację tych reakcji:



Również **przyłączenie wody** do wiązania potrójnego w środowisku kwaśnym, katalizowane jonami Hg^{2+} , przebiega zgodnie z regułą Markownikowa. W wyni- ku tej reakcji powstają ketony:

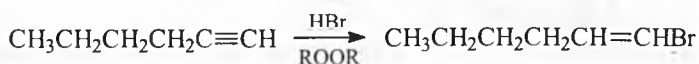


W przypadku niesymetrycznie podstawionych alkinów z wewnętrznym wią- zaniem potrójnym otrzymuje się mieszaninę produktów. Wyjątkiem jest acetylen, który w tych warunkach daje etanal (aldehyd octowy):



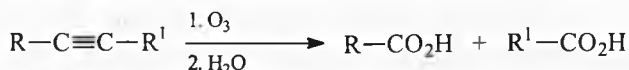
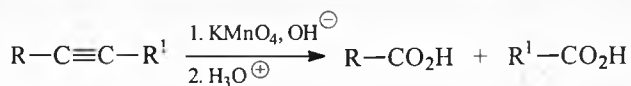
6.4. ADDYCJA RODNIKOWA BROMOWODORU

Podobnie jak w przypadku alkenów, bromowódor w obecności nadtlenu przyłącza się do terminalnego wiązania potrójnego **niezgodnie z regułą Markownikowa**. Reakcja przebiega według mechanizmu rodnikowego:



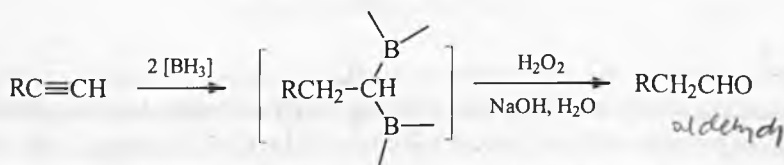
6.5. UTLENIANIE

Pod wpływem takich środków utleniających jak nadmanganian potasu czy ozon wiązanie potrójne ulega rozerwaniu. Produktami reakcji są odpowiednie kwasy karboksylowe, np.:

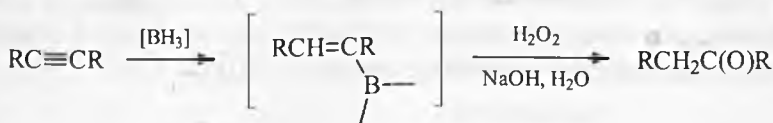


6.6. BOROWODOROWANIE

Alkiny reagują z borowodorem. Alkiny terminalne przyłączają dwie cząsteczki a pozostałe, z powodów sterycznych, jedną cząsteczkę BH_3 . Utlenienie powstałych adduktów nadtlenkiem wodoru w środowisku zasadowym prowadzi do powstania aldehydu (z alkinu terminalnego)



lub ketonu (z alkinu nieterminalnego)



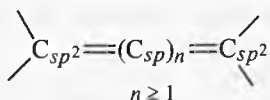
7

ALKADIENY

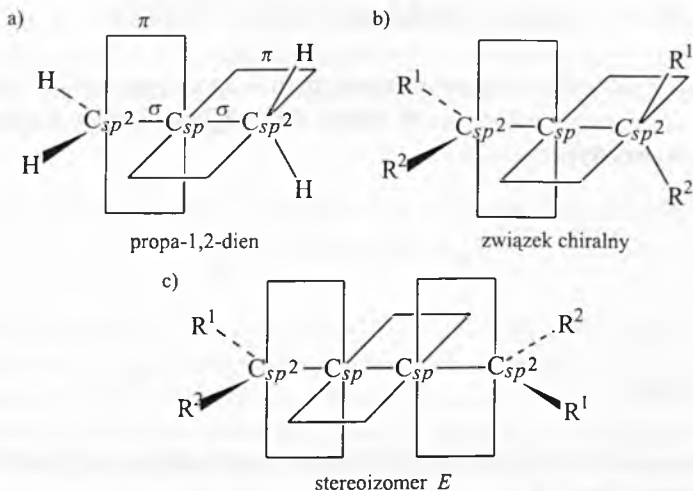
Związki posiadające więcej niż jedno wiązanie podwójne w cząsteczce nazywają się, w zależności od liczby tych wiązań, **dienami**, **trienami**, **tetraenami** itd. Właściwości chemiczne polienów zależą od usytuowania wiązań podwójnych względem siebie.

7.1. SKUMULOWANY UKŁAD WIĄZAŃ PODWÓJNYCH

Jeżeli w cząsteczce występują co najmniej dwa sąsiadujące ze sobą wiązania podwójne, to taki układ nazywa się skumulowanym układem wiązań podwójnych. W układzie skumulowanym krańcowe atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 , a środkowe – hybrydyzację sp :



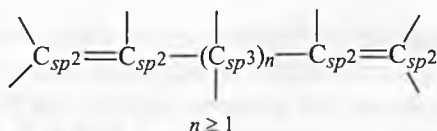
Związki o takiej budowie nazywa się **allenami** albo **kumulenami**. Najprostszym przykładem jest propa-1,2-dien ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) (rys. 7.1a). Jak wynika z budowy tego związku, jego odpowiednio podstawione pochodne, jak i analogiczne pochodne o parzystej liczbie sąsiadujących wiązań podwójnych, mogą występować w postaci enancjomerów (rys. 7.1b). Natomiast w przypadku związków posiadających nieparzystą liczbę skumulowanych wiązań podwójnych można mieć do czynienia z izomerią *E/Z* (rys. 7.1c).



Rys. 7.1. Skumulowane układy wiązań podwójnych: a) propa-1,2-dien, b) chiralna cząsteczka pochodnej propa-1,2-dieniu, c) stereoisomer (*E*) pochodnej buta-1,2,3-trieniu

7.2. IZOLOWANY UKŁAD WIĄZAŃ PODWÓJNYCH

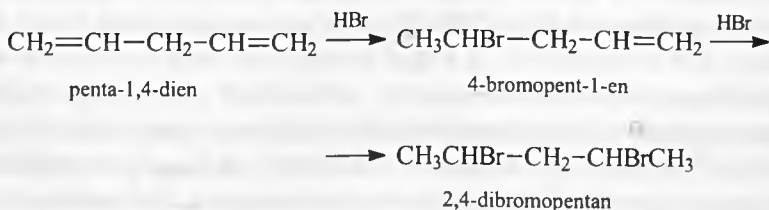
Układ wiązań podwójnych oddzielonych od siebie co najmniej jednym atomem węgla o hybrydyzacji sp^3 nazywany jest izolowanym układem wiązań podwójnych:



Przykładem dienu z izolowanym układem wiązań jest penta-1,4-dien

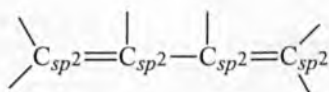


Właściwości chemiczne takich związków są identyczne jak prostych alkenów; każde z wiązań podwójnych reaguje niezależnie. Przykładem jest reakcja addycji bromowodoru do penta-1,4-dieniu:



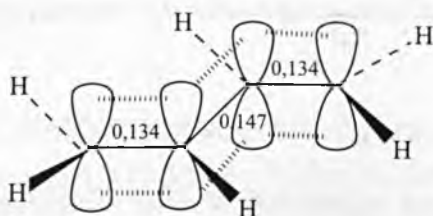
7.3. SPRZĘŻONY UKŁAD WIĄZAŃ PODWÓJNYCH

Układ wiązań, w którym występują na przemian wiązania podwójne i pojedyncze nazywa się układem sprzężonym. **W dienie sprzężonym cztery kolejne atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 :**



7.3.1. BUDOWA

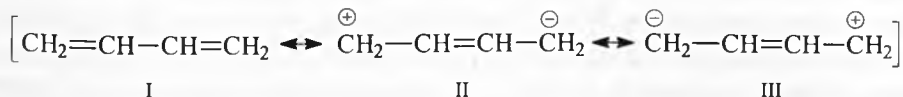
Budowę buta-1,3-dienu ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), najprostszego sprzężonego dienu, przedstawiono na rys. 7.2.



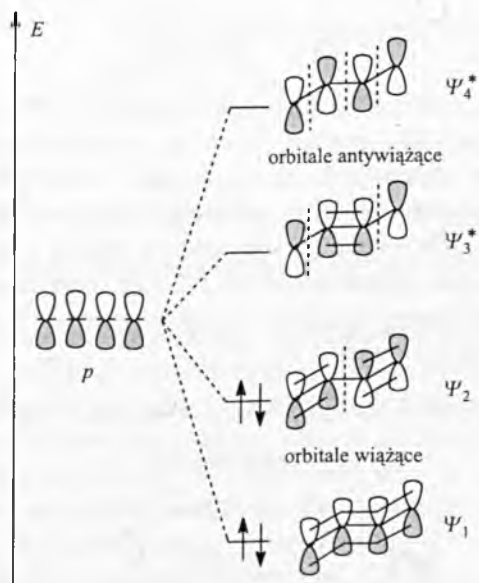
Rys. 7.2. Budowa przestrzenna i elektronowa buta-1,3-dienu

Właściwości dienów sprzężonych różnią się od właściwości zwykłych alkenów i dienów innego typu. Dla zrozumienia tej odrębności warto porównać następujące dane. Długość wiązania między atomami węgla C1 i C2 oraz C3 i C4 wynosi 0,134 nm i jest nieco większa niż długość wiązania $\text{C}=\text{C}$ w etylenie (0,133 nm). Natomiast wiązanie $\text{C}2-\text{C}3$ (0,147 nm) jest krótsze niż wiązanie pojedyncze w etanie (0,154 nm). Wynika to nie tylko z innej niż w etanie hybrydyzacji atomów C2 i C3 (można oczekiwać, że z racji większego udziału orbitali s w orbitalach atomowych tworzących wiązanie $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ będzie ono krótsze niż wiązanie $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$), ale także z powodu oddziaływania między orbitalami p tych atomów, które wzmacnia wiązanie $\text{C}2-\text{C}3$ kosztem mocy pozostałych wiązań $\text{C}=\text{C}$. Ciepło uwodornienia penta-1,4-dienu wynosi -253 kJ/mol i ma prawie dokładnie dwa razy większą wartość od ciepła uwodornienia but-1-enu (-126 kJ/mol). Ciepło uwodornienia buta-1,3-dienu ma wartość -236 kJ/mol czyli o 16 kJ/mol mniejszą niż wartość obliczona na podstawie ciepła uwodornienia but-1-enu ($2 \times -126 \text{ kJ/mol} = -252 \text{ kJ/mol}$). Oznacza to, że **sprzężony układ wiązań podwójnych stabilizuje cząsteczkę**. Wielkość tej stabilizacji, $-252 \text{ kJ/mol} - (-236 \text{ kJ/mol}) = 16 \text{ kJ/mol}$, nazywa się **energią rezonansu**. Stabilizacja cząsteczki dienu sprzężonego jest związana z delokalizacją elektro-

nów tworzących wiązania π . Dzięki tej delokalizacji wiązania C1–C2 i C3–C4 są „mniej”, a wiązanie C2–C3 „bardziej” podwójne niżby to wynikało z zapisu wzoru strukturalnego cząsteczki buta-1,3-dienu ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Ilustrują to poniższe **struktury mezomeryczne II i III**:



Należy jednak zauważyć, że struktury II i III mają charakter dipoli. Taki rozkład elektronów nie jest korzystny energetycznie i dlatego udział tych struktur w opisie rzeczywistego rozkładu elektronów w cząsteczce butadienu jest mały; stąd energia rezonansu jest niewielka. Te same wnioski wynikają z obliczeń wykonanych z wykorzystaniem teorii orbitali molekularnych. Liniowa kombinacja czterech orbitali atomowych p daje **cztery orbitale cząsteczkowe, dwa wiążące i dwa antywiązące**, których symetrię, względne energie i obsadzenie elektronami przedstawiono na rys. 7.3.

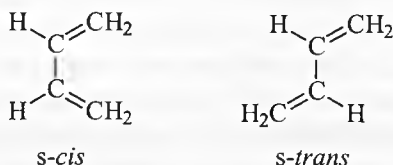


Rys. 7.3. Cztery orbitale cząsteczkowe π w buta-1,3-dienie

Orbital cząsteczkowy Ψ_1 nie ma płaszczyzn węzłowych (czyli takich, na których prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest zerowe) prostopadłych do płaszczyzny wyznaczonej przez atomy węgla, co oznacza, że znajdujące się na nim dwa elektrony są równomiernie rozmieszczone w obrębie całego układu

sprężonego. Dzięki temu cząsteczka dienu sprężonego ma niższą energię od energii cząsteczki dienu izolowanego, w której każda para elektronów π jest zlokalizowana pomiędzy dwoma atomami węgla.

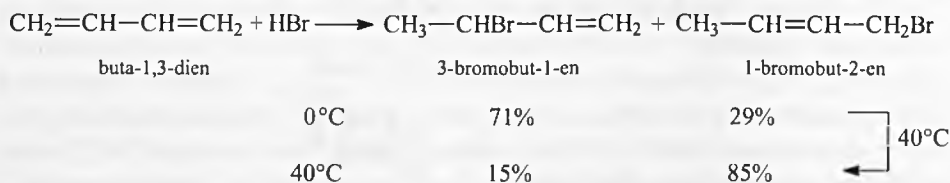
Stabilizujące cząsteczkę dienu sprężonego oddziaływania między orbitalami π mogą występować tylko wtedy, gdy **wszystkie atomy węgla układu sprężonego leżą w jednej płaszczyźnie**. Biorąc to pod uwagę, przy rozważaniu obrotu dookoła wiązania pojedynczego można wyróżnić dwie trwałe konformacje, w których wiązania podwójne znajdują się po tej samej lub po przeciwnych stronach wiązania pojedynczego. Pierwszy typ konformacji nazywa się *s-cis* a drugi *s-trans*:



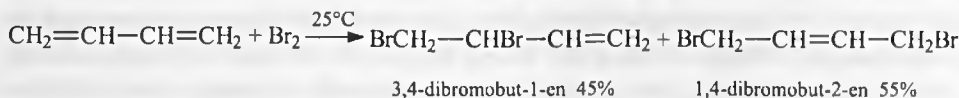
Budowa elektronowa dienów sprężonych wpływa na ich pewne charakterystyczne właściwości chemiczne.

7.3.2. REAKCJE ADDYCJI ELEKTROFILOWEJ

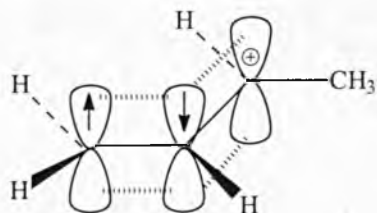
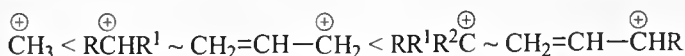
Stwierdzono doświadczalnie, że reakcja równomolowych ilości bromowodoru i buta-1,3-dienu daje dwa produkty, które są wynikiem przyłączenia protonu i anionu bromkowego odpowiednio do pierwszego i drugiego (**addycja 1,2**) lub pierwszego i czwartego atomu węgla (**addycja 1,4**) układu sprężonego. Stosunek ilości obu produktów zależy od temperatury reakcji – w temperaturze niższej otrzymuje się więcej produktu addycji 1,2. Ogrzanie mieszaniny produktów otrzymanych w niskiej temperaturze powoduje zmianę ich względnych ilości, co świadczy o odwracalności reakcji.



Analogiczna mieszanina produktów przyłączenia 1,2 i 1,4 powstaje w reakcji dienu z bromem.

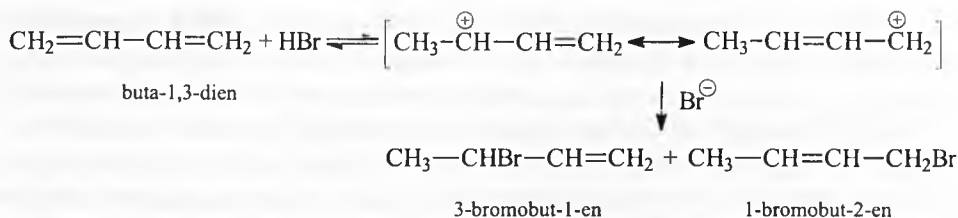


Są to reakcje przyłączenia elektrofilowego. W przypadku addycji bromowodoru o szybkości reakcji decyduje etap utworzenia wiązania σ między protonem a skrajnym atomem węgla układu sprzężonego kosztem jednej pary elektronów π . Powstaje karbokation, w którym formalnie atom węgla w położeniu allilowym posiada nieobsadzony elektronami orbital p . Tego typu jony nazywamy karbokationami **allilowymi**. W rzeczywistości, na skutek oddziaływania tego orbitalu z sąsiadującym orbitalem π , dwa elektrony π ulegają delokalizacji w obrębie trzech atomów węgla (rys.7.4). Dzięki tej delokalizacji **kationy allilowe są stabilniejsze** niż karbokationy alkilowe o analogicznej rzędowości. (Warto w tym miejscu przypomnieć sobie przyczynę znacznej trwałości rodników allilowych). **Szereg trwałości karbokationów** jest zatem następujący:

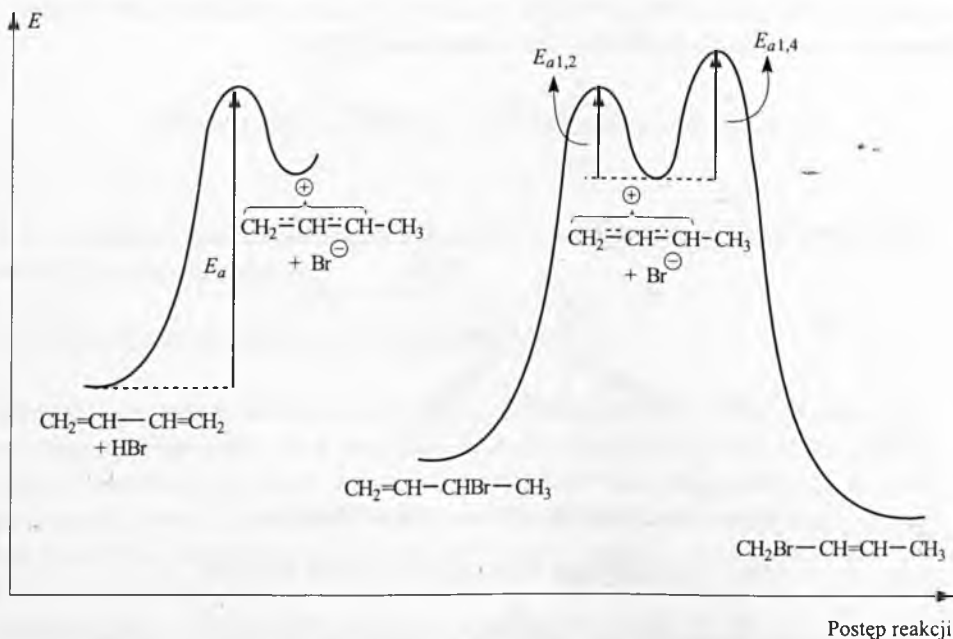


Rys. 7.4. Delokalizacja elektronów π w kationie allilowym

Delokalizacja powoduje, że niedobór elektronów nie dotyczy jednego tylko atomu węgla. Ponieważ zapisanie tego faktu za pomocą jednego wzoru jest trudne, używa się do tego celu tzw. **wzorów granicznych** (inaczej mezo-merzycznych lub rezonansowych). Należy mocno podkreślić, że żaden z tych wzorów samodzielnie nie opisuje rozkładu elektronów w cząsteczce. Rozkład ten jest wypadkową wszystkich możliwych do napisania struktur granicznych z uwzględnieniem prawdopodobieństwa udziału każdej z nich. Trzeba też pamiętać, że rozkład elektronów jest identyczny w każdej cząsteczce i jest niezmienny w czasie. Biorąc to pod uwagę, można wyjaśnić przebieg elektrofilowej addycji do sprzężonego układu wiązań podwójnych. W drugim etapie tej reakcji anion bromkowy może przyłączyć się do mezo-merzycznego kationu allilowego w miejscach z niedoborem elektronów, czyli do C1 lub do C4, co w efekcie daje dwa produkty reakcji:



Zmiany energii reagującego układu przedstawiono schematycznie na rys. 7.5.



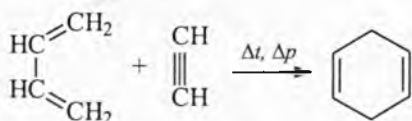
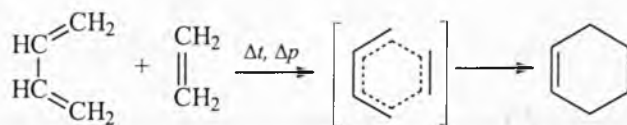
Rys. 7.5. Diagram energetyczny reakcji addycji HBr do buta-1,3-dienu

O szybkości całej reakcji decyduje etap przyłączenia protonu. Po przekroczeniu bariery energetycznej E_a , powstaje, jako **związek przejściowy**, stabilizowany rezonansem **karbokation allilowy**. Przyłączenie do niego nukleofilu wymaga dostarczenia pewnej energii, większej, aby powstał produkt addycji 1,4 i mniejszej dla utworzenia produktu addycji 1,2. Energia produktów jest mniejsza niż substratów, przy czym produkt addycji 1,4 jest termodynamicznie trwalszy. W niskiej temperaturze pokonywane są bariery energetyczne E_a , $E_{a1,2}$ i $E_{a1,4}$, natomiast niemożliwe jest przekształcenie któregośkolwiek z produktów z powrotem w kation allilowy. O kierunku reakcji, a więc o szybkości powstawania każdego z produktów decydują wartości $E_{a1,2}$ i $E_{a1,4}$. Ponieważ $E_{a1,2} < E_{a1,4}$, to produktu przyłączenia 1,2 powstaje więcej. Mówimy, że **reakcja jest kontrolowana ki-**

netycznie. W wyższej temperaturze zachodzą w produktach reakcje rozpadu heterolitycznego wiązań C–Br, dzięki czemu może się ustalić równowaga między obydwojma produktami a o ilości każdego z nich decyduje różnica ich trwałości termodynamicznych. W tych warunkach mamy do czynienia z **reakcją kontrolowaną termodynamicznie**.

7.3.3. REAKCJA DIELSA-ALDERA (DIENOWA)

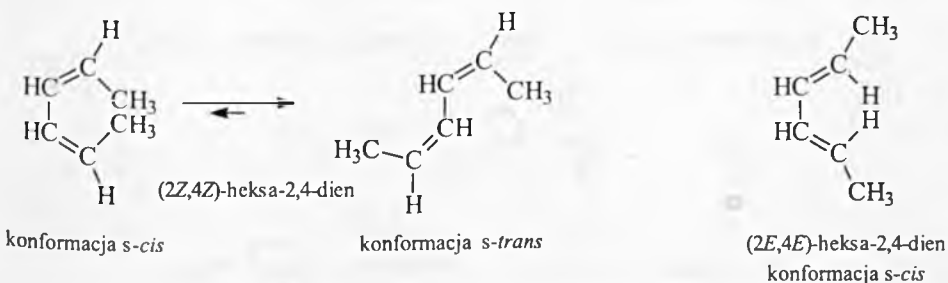
W klasycznej wersji tej reakcji biorą udział **dien sprzężony** i związek posiadający wiązanie wielokrotne między atomami węgla, tzw. **dienofil**. Bardzo często reakcja jest spontaniczna; w innych przypadkach wymaga zastosowania podwyższonego ciśnienia i temperatury. Jej produktami są pochodne cykloheksenu lub cykloheksa-1,4-dienu:



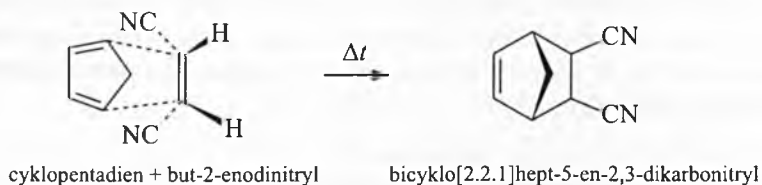
O szybkości reakcji decydują niektóre czynniki strukturalne reagentów.

Reaktywność dienu zwiększa:

- Obecność podstawników elektronodonorowych, np. grup alkilowych.
- Brak przeszkód do przyjęcia konformacji *s-cis*. (2*Z*,4*Z*)-Heksa-2,4-dien reaguje wolniej niż stereoisomer (2*E*,4*E*), ponieważ w pierwszym przypadku przyjęcie niezbędnej do zajścia reakcji konformacji *s-cis* jest utrudnione wskutek naprężeń sterycznych między grupami metylowymi.

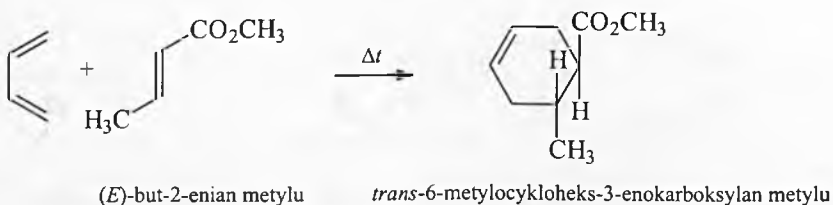
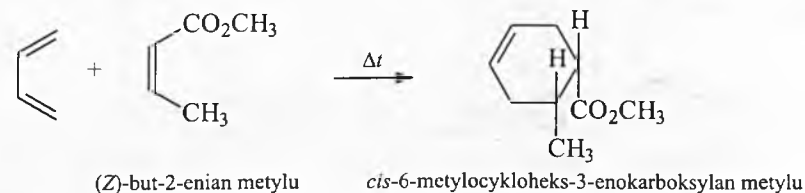


– Wymuszona konformacja *s-cis*, tak jak to ma miejsce, np. w cyklopentadienie.

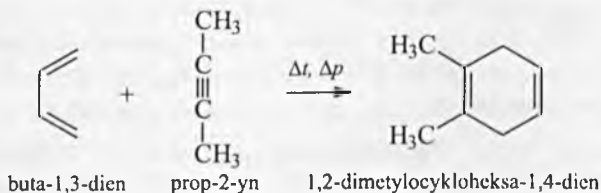
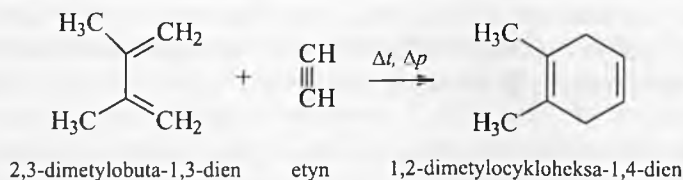


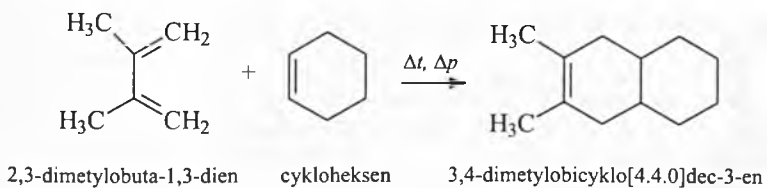
Reaktywność dienofilu zwiększa obecność podstawników elektroakceptorych, np. $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{COR}$.

Konfiguracja podstawników w dienofilu determinuje **konfigurację produktu**. Z (*Z*)-alkenu otrzymuje się *cis*-, a z (*E*)-alkenu *trans*-podstawiony cykloheksen:



Podane niżej przykłady ilustrują różnorodność reagentów, jakie można użyć w reakcji cykloaddycji.





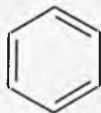
8

WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

Już w początkowym okresie rozwoju chemii organicznej wyodrębniane z organizmów zwierzęcych lub roślinnych związki chemiczne podzielono na dwie, różniące się właściwościami grupy. Jedną grupę związków, otrzymywanych głównie z tłuszczu, nazwano związkami alifatycznymi, a drugą grupę związków pochodzących z wonnych produktów naturalnych jak żywice, balsamy czy olejki eteryczne – związkami aromatycznymi. Chociaż określenia te dawno straciły swe pierwotne znaczenie, to nadal są powszechnie stosowane w klasyfikacji związków organicznych.

8.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI BENZENU

Najbardziej reprezentatywnym, odkrytym już w 1825 roku przedstawicielem związków aromatycznych, jest **benzen**. Wzór sumaryczny benzenu, C_6H_6 , był znany już w pierwszej połowie XIX wieku, ale jego struktura była przez długi czas przedmiotem licznych dociekań. Znacznego postępu w określeniu budowy benzenu dokonał **Kekulé**, który w 1865 roku zaproponował cykliczną budowę molekuly przedstawioną wzorem I. Struktura Kekulego zakładała istnienie na przemian położonych trzech wiązań pojedynczych i trzech podwójnych, a więc



I

sugerowała nienasycony charakter związku. Pozostawało to jednak w sprzeczności z danymi doświadczalnymi. Benzen, w odróżnieniu od alkenów, nie ulega utlenieniu wodnym roztworem manganian(VII) potasu, a jego katalityczne uwodornienie przebiega w znacznie ostrzejszych warunkach (zob. tab. 8.1).

Tabela 8.1. Porównanie właściwości chemicznych cykloheksenu i benzenu

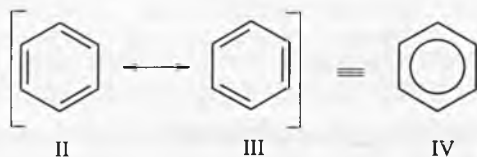
Odczynnik	Cykloheksen	Benzen
Wodny roztwór KMnO_4	Utlenienie do <i>cis</i> -cykloheksano-1,2-diolu w niskiej temperaturze	Reakcja nie zachodzi
Roztwór bromu w polarnym rozpuszczalniku	Natychmiastowe, elektrofilowe przyłączenie cząsteczki bromu. Powstaje <i>trans</i> -1,2-dibromocykloheksan	Reakcja nie zachodzi
Bromowodór	Szybkie przyłączenie z utworzeniem bromocykloheksanu	Reakcja nie zachodzi
Wodór + metal przejściowy jako katalizator	Ni, małe nadciśnienie, temperatura pokojowa; powstaje cykloheksan	Ni, 150–250°C, 2,5 MPa (150 atm); powstaje cykloheksan

Łatwo natomiast ulega reakcjom podstawienia (substytucji), w których atom wodoru zostaje zastąpiony innym atomem lub grupą, np.:



Przytoczone obserwacje wskazują na dużą trwałość wiązań między atomami węgla. Innym na to dowodem jest wartość ciepła uwodornienia benzenu. Przeprowadźmy następujące rozumowanie. Ciepło uwodornienia cykloheksenu wynosi 119,7 kJ/mol (28,6 kcal/mol). Zakładając istnienie trzech wiązań podwójnych w cząsteczce benzenu, tak jak to sugeruje wzór Kekulego, należałoby oczekiwać, że przy uwodornieniu jednego mola tego związku uwolniona energia powinna wynieść 359,1 kJ (85,8 kcal). Rzeczywiste, wyznaczone doświadczalnie ciepło uwodornienia benzenu ma wartość 208,5 kJ (49,8 kcal). Można zatem powiedzieć, że z jakichś powodów cząsteczka benzenu jest o 150,6 kJ/mol (36 kcal/mol) trwalsza niż cząsteczka hipotetycznego, przedstawionego wzorem Kekulego cykloheksatrienu. Spróbujmy wyjaśnić to zagadnienie, korzystając ze współczesnej wiedzy na temat budowy cząsteczki benzenu. Pomiar rentgenostrukturalne wskazują, że atomy węgla tworzą pierścień o kształcie sześciokąta foremnego. Długości wszystkich wiązań C–C są jednakowe i wynoszą 0,139 nm. Są one dłuższe niż alkenowe wiązanie C=C (0,133 nm) i krótsze niż, np. wiązanie C2–C3 w buta-1,3-dienie (0,147 nm). Również wszystkie wiązania C–H mają jednakową długość równą 0,109 nm. Zhybrydyzowane orbitale sp^2 każdego atomu węgla tworzą trzy wiązania σ , dwa z sąsiednimi atomami węgla i jedno z atomem wodoru. Zatem wszystkie wiązania σ , a co za tym idzie wszystkie atomy, zarówno węgla, jak i wodoru, wchodzące w skład cząsteczki, leżą w tej samej płaszczyźnie. Każdy

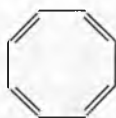
atom węgla posiada ponadto niezhybrydyzowany, obsadzony jednym elektronem orbital p , którego oś jest prostopadła do płaszczyzny cząsteczki. Takie przestrzenne usytuowanie orbitalu p umożliwia jego boczne nakładanie się z takimi samymi orbitalami sąsiednich atomów węgla. Można więc przyjąć, że dystrybucja elektronów tworzących wiązania π jest identyczna w obrębie każdego wiązania między atomami węgla. Budowę benzenu można przedstawić, korzystając z teorii rezonansu. Rzeczywisty rozkład elektronów w cząsteczce benzenu jest hybrydą rezonansową dwóch **równoważnych struktur granicznych** (mezomerycznych) II i III. Taki opis tłumaczy dlaczego wszystkie wiązania między atomami węgla pierścienia mają taką samą długość.



Chociaż każda z tych struktur jest identyczna ze wzorem Kekulego (I), to znaczenie użytych tu znaków graficznych jest całkowicie odmienne. Wzór Kekulego jednoznacznie wskazywał na istnienie zlokalizowanych wiązań pojedynczych i podwójnych między konkretnymi atomami węgla. W przypadku wzorów granicznych żaden z nich nie może być rozpatrywany w oderwaniu od drugiego, gdyż żaden z nich nie odzwierciedla rzeczywistego rozmieszczenia elektronów π . Dopiero wspólnie wskazują na równomierną delokalizację tych elektronów. Należy przypomnieć, że łącząca wzory mezomeryczne strzałka, \longleftrightarrow , nie ma nic wspólnego ze znakiem równowagi, a rozkład elektronów π jest identyczny dla każdej cząsteczki benzenu i nie ulega zmianie w czasie. Równoważnym dla wzorów II i III i często używanym symbolem benzenu jest wzór IV. Kółko rysowane wewnątrz sześciokąta foremnego symbolizuje sześć zdelokalizowanych elektronów na wiążących orbitalach cząsteczkowych typu π . To właśnie dzięki delokalizacji elektronów cząsteczka benzenu ma energię niższą od energii hipotetycznego cykloheksatrienu o wartość równą energii rezonansu, czyli o 150,6 kJ/mol (36 kcal/mol).

8.2. AROMATYCZNOŚĆ. REGUŁA HÜCKLA

Postawmy teraz pytanie, czy wszystkie cykliczne polieny o sprzężonym układzie wiązań podwójnych mają właściwości związków aromatycznych? W wyniku cyklooligomeryzacji acetylenu otrzymuje się z dobrą wydajnością **cyklooktatetraen**:



cyklooktatraen



Dla tego związku można formalnie napisać dwie struktury graniczne sugerujące delokalizację ośmiu elektronów w obrębie całego pierścienia. Jednak właściwości chemiczne tego związku, takie jak szybkie przyłączanie bromu i bromowodoru czy łatwe utlenianie, wskazują, że mamy do czynienia ze związkiem o charakterze alkenu. Potwierdzają to badania rentgenograficzne, które ujawniają obecność zlokalizowanych przemiennie czterech wiązań pojedynczych (0,148 nm) i czterech podwójnych (0,134 nm). Ponadto okazuje się, że cząsteczka cyklooktatraenu nie jest płaska, co uniemożliwia utworzenie sprzężonego układu wiązań podwójnych.

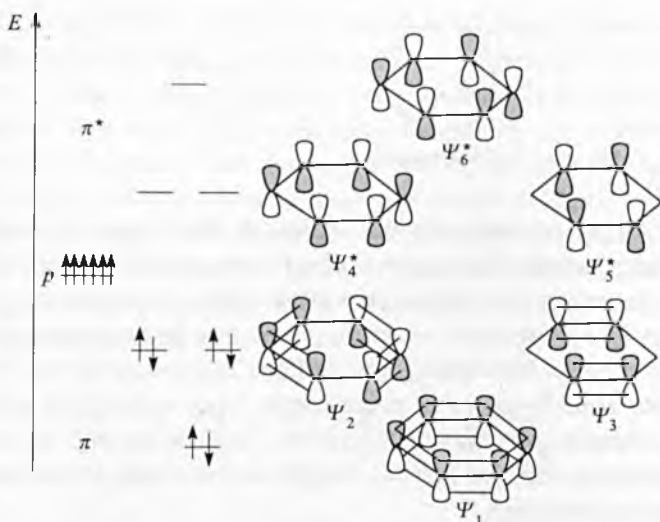
Czy ten czynnik geometryczny jest przyczyną braku aromatyczności omawianego związku? Zanim odpowiemy na to pytanie rozważmy następny przykład. W latach sześćdziesiątych XX wieku, próbowano zsyntetyzować **cyklobutadien**. Należało oczekiwać płaskiej budowy cząsteczki tego związku i przemiennie usytuowanych wiązań pojedynczych i podwójnych. Okazało się, że związek ten jest wyjątkowo nietrwały. Nie udało się go wyodrębnić, gdyż już w temperaturze -78°C ulega reakcji dienowej wg poniższego równania, dając dimer:



Dlatego nie można go zaliczyć do związków aromatycznych charakteryzujących się dużą stabilnością.

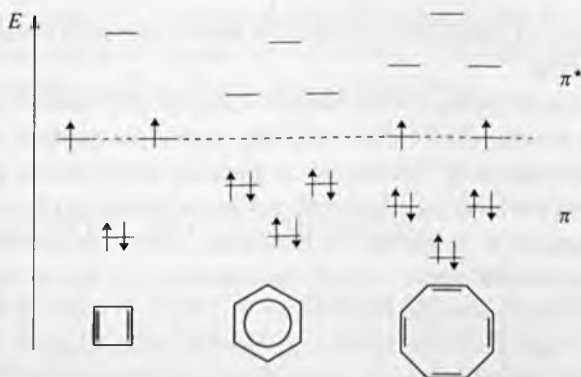
Z przedstawionych tutaj, a także innych znanych przykładów, wynika, że nie każdy cykliczny polien, dla którego możemy formalnie napisać wzory graniczne sugerujące delokalizację elektronów π , posiada właściwości aromatyczne.

Poprawny opis budowy cyklicznych polienów dostarcza teoria orbitali molekularnych. Zgodnie z tą teorią dla benzenu, z sześciu orbitali atomowych $2p_z$ można skonstruować sześć orbitali molekularnych: trzy orbitale wiążące o energiach niższych niż energia orbitalu p (Ψ_1 , Ψ_2 i Ψ_3 ; rys. 8.1) i trzy orbitale antywiązące o energiach wyższych od energii orbitalu p (Ψ_4^* , Ψ_5^* i Ψ_6^*). Dwie pary orbitali molekularnych benzenu są zdegenerowane, tzn. mają identyczną energię. Są to orbitale wiążące Ψ_2 i Ψ_3 oraz antywiązące Ψ_4^* i Ψ_5^* .



Rys. 8.1. Poziomy energetyczne sześciu orbitali molekularnych benzenu

Dla zapewnienia maksymalnej trwałości cząsteczki wszystkie orbitale wiążące powinny być podwójnie obsadzone elektronami. Liczbę niezbędnych do tego celu elektronów określa wyprowadzony przez Hückla na podstawie rozważań teoretycznych wzór $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) znany pod nazwą **reguły Hückla**. Reguła Hückla jest związana ze sposobem obsadzania elektronami orbitali cząsteczkowych. Elektrony obsadzają orbitale cząsteczkowe począwszy od orbitalu o najniższej energii. Zgodnie z zakazem Pauliego na każdym orbitalu mogą się znajdować tylko dwa elektrony różniące się kwantową liczbą spinową (spinem). **Orbitale zdegenerowane** są obsadzane w pierwszej kolejności pojedynczymi elektronami o takich samych spinach (**reguła Hunda**). Rozmieszczenie elektronów na poszczególnych orbitalach dla omawianych poprzednio związków: cyklobutadienu, benzenu i cyklooktateenu przedstawiono na rys. 8.2.

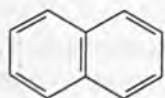


Rys. 8.2. Rozmieszczenie elektronów na orbitalach molekularnych cyklobutadienu, benzenu i cyklooktateenu

Z diagramu tego wynika, że tylko dla sprzężonego polieniu o sześciu elektronach (spełniona reguła Hückla; $n = 1$) wszystkie orbitale wiążące są wypełnione parami elektronów, co zapewnia cząsteczce wyjątkową trwałość. Cyklobutadien a także cyklooktateetraen (przy założeniu płaskiej budowy jego cząsteczki, co w rzeczywistości nie ma miejsca) musiałyby istnieć w postaci dwurodników, cząstek znanych z wysokiej reaktywności. Niekorzystny energetycznie rozkład elektronów tłumaczy, dlaczego cząsteczki cyklobutadienu i cyklooktateetraenu nie stabilizują się przez utworzenie sprzężonego układu wiązań podwójnych tylko, w pierwszym przypadku przez dimeryzację lub otwarcie pierścienia prowadzące do butadienu, a w drugim przypadku przez utratę koplanarności i lokalizację wiązań podwójnych.

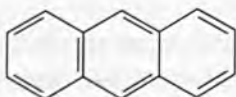
8.3. INNE ZWIĄZKI AROMATYCZNE

Do klasy arenów, obok benzenu i jego pochodnych należą pokrewne im związki o skondensowanych pierścieniach sześcioczłonowych. Przykładami tego typu węglowodorów aromatycznych są **naftalen**, **antracen** i **fenantren**:



naftalen

10 elektronów π , $n = 2$



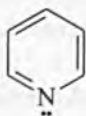
antracen

14 elektronów π , $n = 3$



fenantren

Charakter aromatyczny posiada także szereg **związków heterocyklicznych**, czyli takich, w których oprócz atomów węgla występują atomy innych pierwiastków mogące dostarczać elektronów p do tworzenia molekularnych orbitali π , np.:



pirydyna



furan



pirol

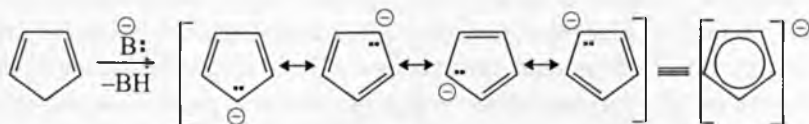


tiofen

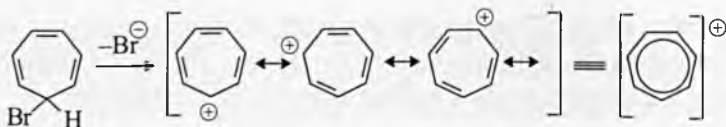
6 elektronów π , $n = 2$

Innymi przykładami cząsteczek wykazujących właściwości aromatyczne i posiadających sześć elektronów π , a nie będących pochodnymi benzenu, są: **anion cyklopentadienyłowy** i **kation tropyliowy** (cykloheptatrienyłowy). Pierwszy

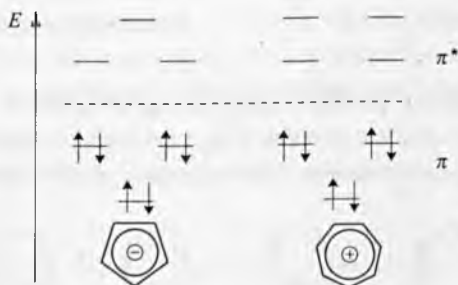
z wymienionych jonów powstaje w wyniku reakcji cyklopentadienu z zasadą. Należy zwrócić uwagę na wysoką, jak dla C–H kwasu, stałą $pK_a \approx 15$, porównywalną ze stałą kwasowości wody (15,73). Przyczyną tak łatwej dysocjacji wiązania C–H jest powstawanie wysoce stabilnego, bo spełniającego warunki aromaticzności anionu



Podobnie można wytłumaczyć małą trwałość wiązania C–Br w 7-bromocykloheptatrienie. Skutkiem heterolitycznego rozpadu tego wiązania jest powstanie stabilnego, aromaticznego **karbokationu cykloheptatrienyłowego**. Podobnie jak w anionie cyklopentadienyłowym, sześć elektronów π jest tu równomiernie zdelokalizowanych wokół płaskiego siedmioczłonowego pierścienia węglowego



Jeśli przyjrzymy się rozkładowi elektronów na orbitalach cząsteczkowych w omawianych jonach, to stwierdzimy, że są one takie same jak dla benzenu – wszystkie orbitale wiążące są obsadzone parami elektronów (rys. 8.3).



Rys. 8.3. Rozkład elektronów na orbitalach molekularnych anionu cyklopentadienyłowego i kationu cykloheptatrienyłowego

W podsumowaniu zestawmy **kryteria**, które musi spełniać związek, aby można go było zaliczyć do związków aromaticznych:

1. **Budowa.** Cząsteczka związku organicznego jest płaskim, jedno- lub wielopierścieniowym polienem, w którym $4n + 2$ elektronów może utworzyć system zdelokalizowanych wiązań π . Delokalizacja elektronów π jest powodem

większej stabilności cząsteczki w porównaniu z odpowiednim hipotetycznym polienem cyklicznym, dla którego założyłoby się istnienie zlokalizowanych naprzemiennie wiązań pojedynczych i podwójnych.

2. **Reaktywność.** Związki aromatyczne nie ulegają, charakterystycznej dla olefin, reakcji addycji elektrofilowej. Łatwo natomiast biorą udział w reakcjach substytucji elektrofilowej, w której powstający produkt zachowuje aromatyczność.
3. **Właściwości magnetyczne.** To kryterium wymaga posiadania wiedzy na temat magnetycznego rezonansu jądrowego i nie będzie tutaj omawiane.

8.4. ŹRÓDŁA POCHODZENIA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH

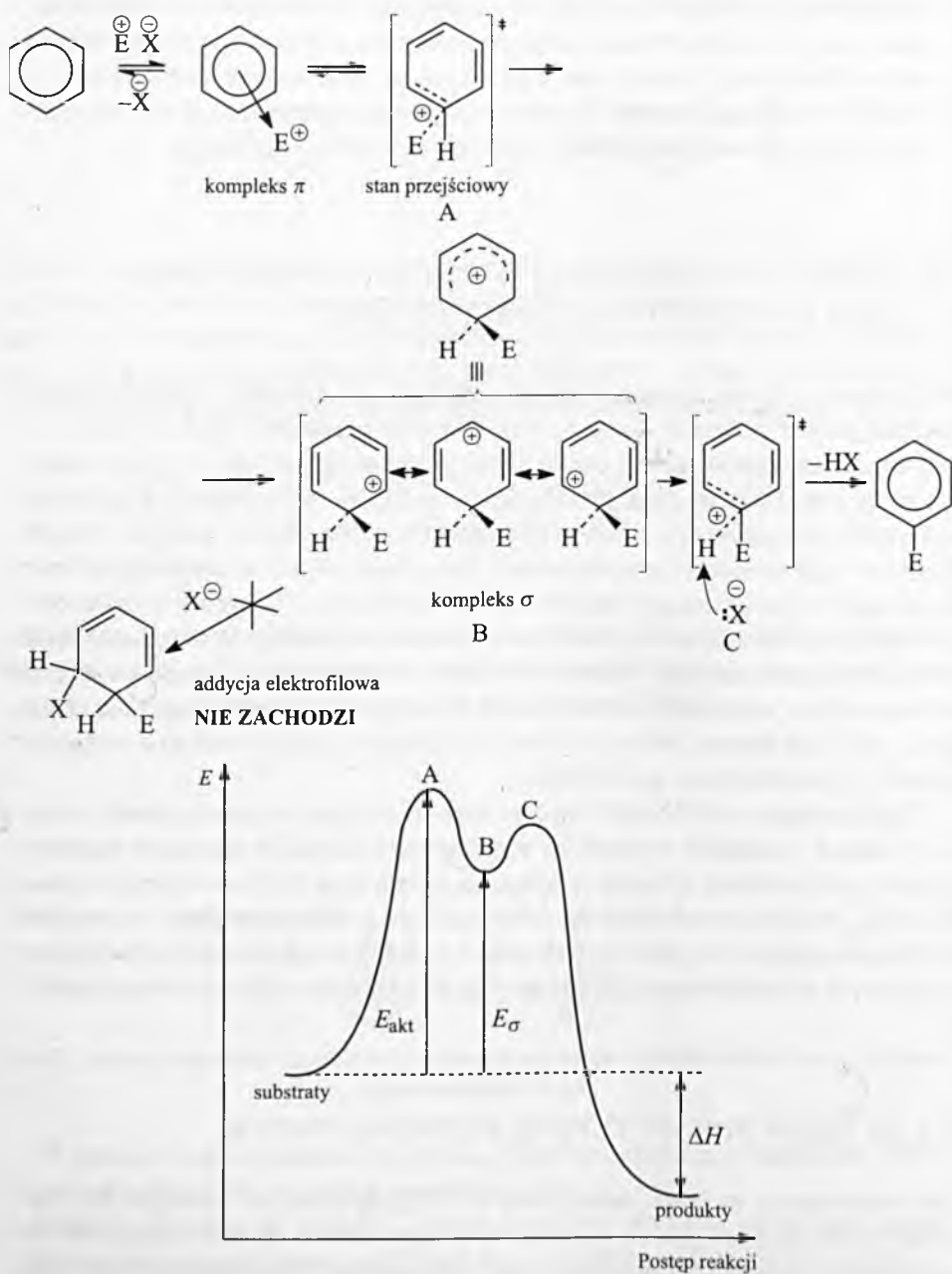
Podstawowe układy aromatyczne otrzymywane są głównie z dwóch źródeł. Pierwszym jest przemysł koksowniczy. Przez wygrzewanie węgla w beztlenowej atmosferze oprócz koksu i gazu koksowniczego otrzymuje się smołę węglową (pogazową) zawierającą pewne ilości związków aromatycznych, głównie: benzen, toluen, ksyleny, naftalen, antracen, fenantren, fenol i krezole. Drugim źródłem węglowodorów aromatycznych jest przemysł petrochemiczny. Jednym z procesów tu stosowanych jest reforming katalityczny. Nasycone węglowodory cykliczne i łańcuchowe poddane temu procesowi (560°C, 20 atm, katalizator: tlenki molibdenu, chromu i wanadu osadzone na tlenku glinu) ulegają reakcjom odwodornienia, cyklizacji i izomeryzacji, w wyniku których otrzymuje się proste areny, takie jak benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen, a także związki o wyższych masach cząsteczkowych, np. naftalen.

Najistotniejsze właściwości fizyczne arenów to ich nierozpuszczalność w wodzie i **niska polarność** wynikająca z polaryzacji wiązań σ (moment dipolowy toluenu jest związany głównie z polaryzacją wiązania $\text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5$ i wynosi 0,36 D). Związki aromatyczne są natomiast łatwo **polaryzowalne**, tzn. rozkład elektronów (dotyczy to głównie elektronów π) łatwo ulega zmianie pod wpływem związanych z pierścieniem grup funkcyjnych, a także czynników zewnętrznych.

8.5. REAKCJA SUBSTYTUCJI ELEKTROFILOWEJ, S_E

Jak wspomniano, związki aromatyczne nie ulegają reakcjom typowym dla alkenów. Niemniej, duża gęstość elektronów π czyni z nich obiekty podatne na oddziaływanie z cząsteczkami obdarzonymi całkowitym lub cząstkowym ładunkiem dodatnim, czyli z elektrofilami. Jest to przyczyną zachodzenia charakterystycznej

dla związków aromatycznych reakcji, zwanej reakcją podstawienia elektrofilowego. Ogólny **mechanizm reakcji** przedstawiono na poniższym schemacie, zaś zmiany energii reagującego układu zilustrowano na rys. 8.4.



Rys. 8.4. Wykres zmian energii układu w trakcie przebiegu reakcji substytucji elektrofilowej

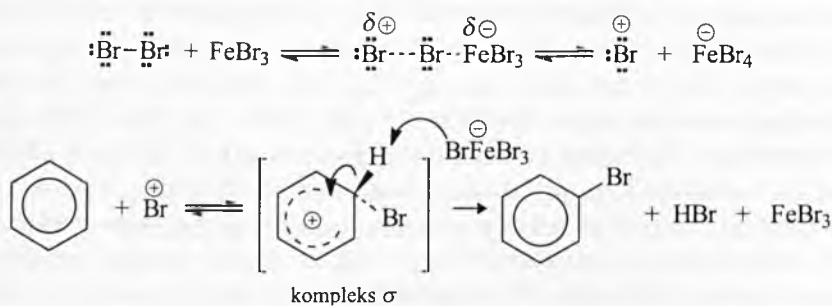
W pierwszej fazie reakcji elektrofil oddziałuje z elektronami π arenu, tworząc niestabilny związek zwany **kompleksem π** . Jeśli do układu dostarczy się dostateczną ilość energii, to słabe oddziaływanie może przekształcić się w oddziaływanie z udziałem jednej z par układu π elektronowego i po przekroczeniu bariery energetycznej, jaką jest energia aktywacji E_{akt} (A), elektrofil zostaje związany z konkretnym atomem węgla wiązaniem σ (stąd nazwa produktu pośredniego B – **kompleks σ**). Ponieważ ładunek dodatni w powstałym jonie jest zdelokalizowany, co obrazują struktury mezomeryczne, zatem układ osiąga pewien stopień stabilizacji. Zasadniczo ten etap jest analogiczny do pierwszego etapu reakcji addycji elektrofilowej z udziałem alkenów. Jednak dalszy przebieg reakcji jest w obu przypadkach odmienny. W reakcji addycji elektrofilowej następuje przyłączenie nukleofilu do powstałego karbokationu. Taki przebieg reakcji prowadziłyby do otrzymania pochodnej cykloheksadienu. Zamiast tego następuje oderwanie protonu, co prowadzi do powstania produktu aromatycznego, a więc trwalszego (o niższej energii) niż pochodna cykloheksadienu. W tym należy upatrywać różnicy w przebiegu addycji i substytucji elektrofilowej.

Etapem decydującym o szybkości całego procesu jest etap tworzenia kompleksu σ . Zatem **energia aktywacji** jest równa różnicy pomiędzy energią stanu przejściowego A a energią substratów. Drugi etap reakcji, z wyjątkiem alkilowania acylowania i sulfonowania, jest nieodwracalny. Wytworzenie dostatecznie reaktywnego elektrofilu wymaga najczęściej użycia odpowiedniego katalizatora. **Rola katalizatora** w generowaniu elektrofila została przedstawiona przy omawianiu przykładów poszczególnych reakcji przebiegających według mechanizmu S_E .

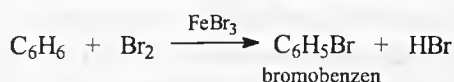
8.5.1. REAKCJA HALOGENOWANIA

Katalizatorem halogenowania (chlorowania lub bromowania) jest **halogenek żelaza(III)**. W praktyce do reaktora dodaje się pył żelaza (np. żelazo zredukowane), który w reakcji z halogenem daje potrzebny halogenek. Atom żelaza w halogenku żelaza(III) posiada lukę elektronową, jest więc kwasem Lewisa. Natomiast cząsteczka halogenu dzięki posiadanym parom elektronowym ma właściwości zasady Lewisa. Związki te łączą się za pomocą jednej z par elektronowych halogenu, na skutek czego wiązanie pomiędzy dwoma atomami halogenu ulega rozluźnieniu. W części cząsteczek rozluźnienie to polega na polaryzacji wiązania X–X z wytworzeniem dipola z biegunem dodatnim na krańcowym atomie halogenu, zaś w innej części – na całkowitym zjonizowaniu tego wiązania, przy czym powstałe jony mogą być ze sobą związane, tworząc tzw. pary jonowe lub być od siebie niezależne (tzw. wolne jony). Wszystkie te formy związku $X_2 \cdot FeX_3$ są ze sobą w równowadze i wszystkie mają właściwości elektrofilowe, a więc mogą brać udział w reakcji S_E . Oczywiście najbardziej

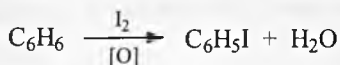
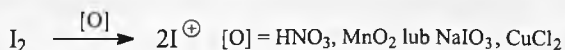
reaktywnym jest wolny jon halogeniowy. Przebieg reakcji halogenowania ilustruje bromowanie benzenu:



Sumaryczne równanie reakcji ma postać:

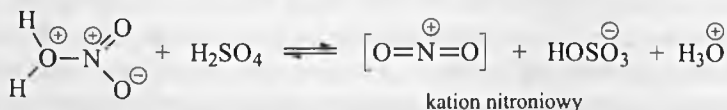


Analogicznie przebiega reakcja chlorowania. W przypadku reakcji jodowania elektrofili, czyli kation jodoniowy, powstaje w wyniku utlenienia jodu cząsteczkowego, np. kwasem azotowym, ditlenkiem manganu lub jodanem sodu. Kation jodoniowy reaguje z arenem według mechanizmu substytucji elektrofilowej, np.:

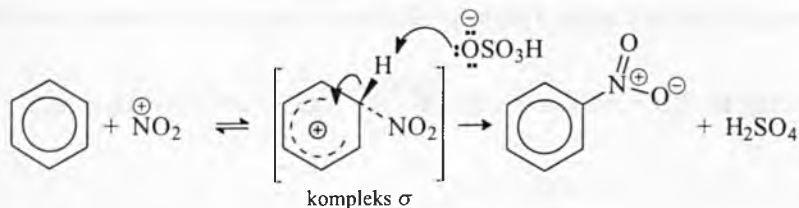
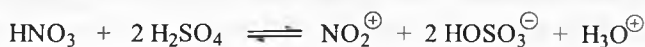


8.5.2. REAKCJA NITROWANIA

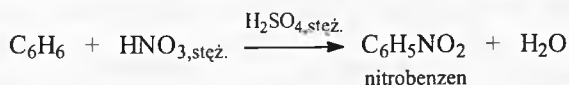
Związkiem będącym źródłem elektrofili w reakcji nitrowania jest, w zależności od reaktywności arenu, stężony (65-proc.) lub dymiący (> 95-proc.) kwas azotowy. Reakcję katalizuje stężony kwas siarkowy. Jego działanie polega na ułatwieniu powstawania elektrofili, **jonu nitroniowego**



sumarycznie:

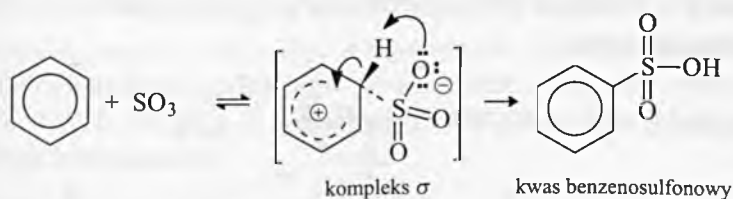


Sumaryczne równanie reakcji ma postać:



8.5.3. REAKCJA SULFONOWANIA

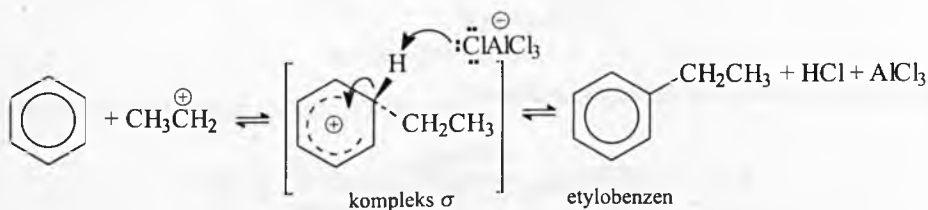
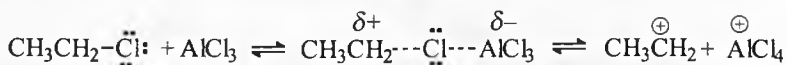
Do sulfonowania używa się stężonego (> 95-proc.) lub dymiącego kwasu siarkowego. Dymiący kwas siarkowy czyli tzw. oleum, to roztwór **tritlenku siarki** w 100-proc. kwasie siarkowym o różnym, zależnym od potrzeb, stężeniu. Elektrofilem w tej reakcji jest tritlenek siarki. Elektrofilowy charakter atomu siarki w tym związku wynika z silnej polaryzacji trzech wiązań S=O. Przebieg reakcji ilustruje sulfonowanie benzenu:



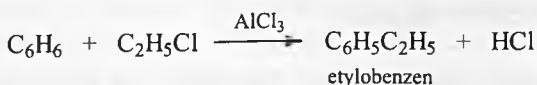
8.5.4. REAKCJA ALKILOWANIA FRIEDLA-CRAFTSA

Reakcja alkilowania Friedla-Craftsa jest katalizowana kwasami Lewisa, np. AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , BF_3 . Halogenek alkilowy w związku z obecnością par elektronowych na atomie chlorowca ma charakter zasady Lewisa. W wyniku reakcji z katalizatorem powstają kompleksy typu kwas–zasada, w których wiązanie węgiel–fluorowiec, w zależności od użytych reagentów, jest w większym lub mniej-

szym stopniu spolaryzowane. Pewne fakty wskazują (zob. niżej), że elektrofilem w tej reakcji są **karbokationy**. Zazwyczaj ilość użytego w tej reakcji katalizatora wynosi 0,1–0,2 mola na 1 mol halogenku alkilowego. Reaktywność halogenków maleje w szeregu: jodki > bromki > chlorki. Fluorki są niereaktywne i nie stosuje się ich w reakcji Friedla-Craftsa. Przebieg alkilowania ilustruje etylowanie benzenu:

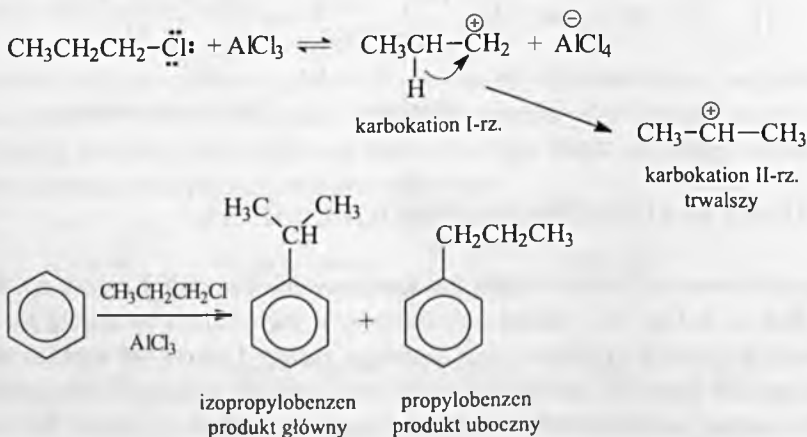


Sumaryczne równanie reakcji ma postać:

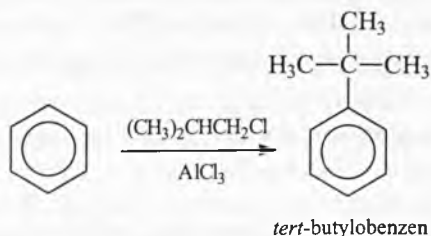


Reakcja alkilowania ma pewne **ograniczenia**. Najważniejsze z nich to:

- Izomeryzacja elektrofilu.** Na przykład, powstający w reakcji chlorku propylu z chlorkiem glinu pierwszorzędowy karbokation propylowy ulega na skutek przeniesienia anionu wodorkowego od atomu C2 do C1 przekształceniu w trwalszy, drugorzędowy karbokation izopropylowy. Z tego powodu w reakcji benzenu z chlorkiem propylu głównym produktem jest izopropylbenzen a nie propylbenzen:

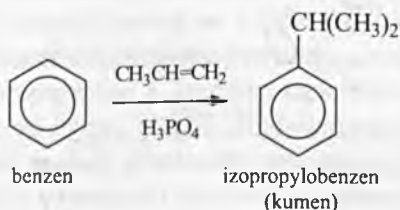
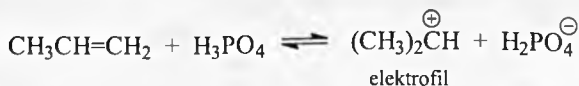


Z tego samego powodu w reakcji benzenu z chlorkiem izobutyłu powstaje *tert*-butylobenzen:



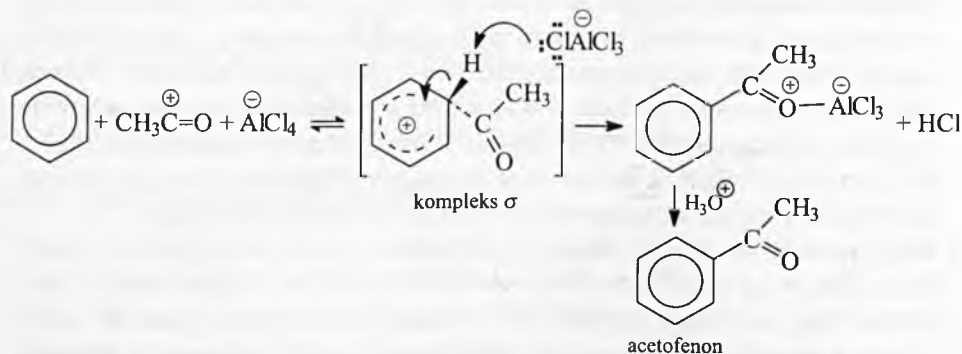
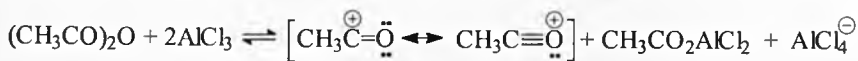
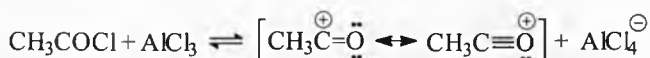
2. **Polialkilowanie.** Ze względu na elektronodonorowy charakter grup alkilowych wprowadzenie pierwszego podstawnika do pierścienia aromatycznego zwiększa jego podatność na podstawienie elektrofilowe w porównaniu z benzenem. Prowadzi to do powstawania istotnych ilości związków podstawionych dwiema, trzema i większą liczbą grup alkilowych. Sprzyja temu wysoka temperatura i przedłużony czas reakcji. Polialkilowanie można w znacznym stopniu ograniczyć, stosując duży molowy nadmiar benzenu w stosunku do halogenku alkilowego.
3. **Reaktywność pierścienia** arenu. Ponieważ kompleksy halogenków z chlorkiem glinu mają słabe właściwości elektrofilowe, więc do zajścia reakcji niezbędne jest, aby drugi reagent, czyli związek aromatyczny, posiadał zadowalającą gęstość elektronów π . Z tego powodu areny podstawione grupami elektronoakceptorowymi, takimi jak NO_2 , SO_3H , CN , COR , CO_2H itp., nie ulegają alkilowaniu. Nie prowadzi się również reakcji alkilowania aniliny i jej *N*-alkilo i *N,N*-dialkilo pochodnych. Związki te są silnymi zasadami Lewisa i tworzą z katalizatorem trwałe kompleksy. Areny podstawione fluorowcami, alkilami lub grupą alkoksylową ($\text{RO}-$) ulegają reakcji Friedla-Craftsa.

Alkilowanie arenów można także przeprowadzić, używając zamiast halogenków alkilowych **alkoholi** lub **alkenów** i stosując jako katalizatory kwasy mineralne: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF . W tych warunkach z alkoholu lub alkenu generowane są odpowiednie karbokationy.

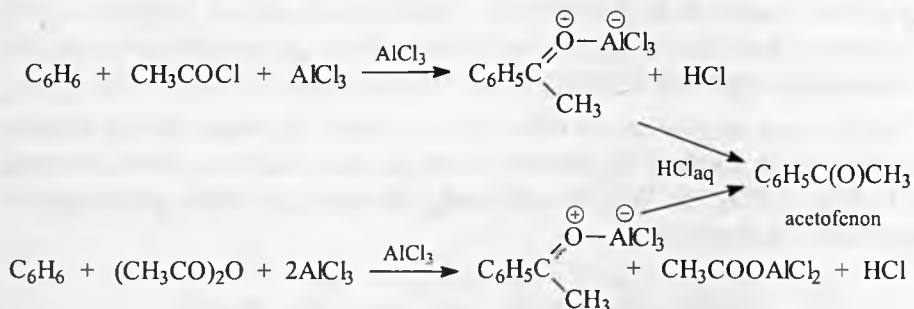


8.5.5. REAKCJA ACYLOWANIA FRIEDLA-CRAFTSA

W bardzo podobnych warunkach w jakich przeprowadza się reakcję alkirowania zachodzi acylowanie związków aromatycznych. Źródłem elektrofilu, **kationu acyliowego**, jest w tym przypadku bezwodnik lub chlorek kwasowy, np.:



Sumaryczne równania reakcji ma postać:



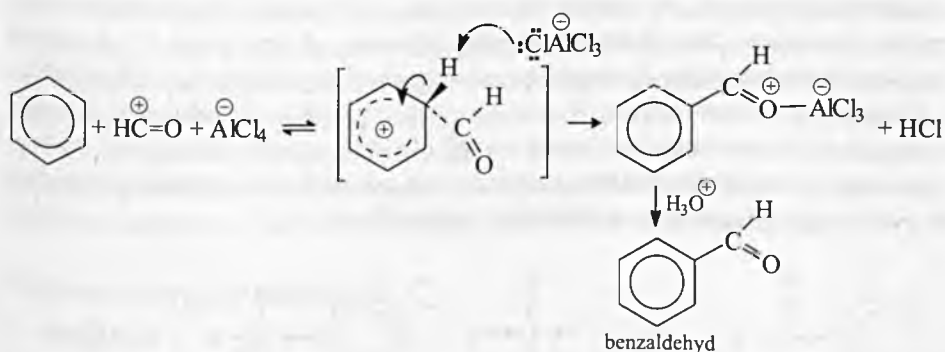
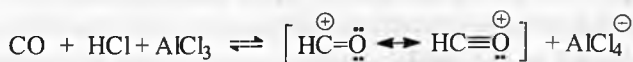
Chlorek kwasowy ma właściwości zasady Lewisa dzięki obecności niezaangażowanych w wiązania elektronów *p* na atomach tlenu i chloru. Oddziaływanie kwasu Lewisa, chlorku glinu, z którymkolwiek z tych atomów prowadzi do zwiększenia polaryzacji odpowiedniego wiązania, a tym samym zwiększenia elektrofilowości karbonylowego atomu węgla. Należy zatem oczekiwać, że kompleksy tego typu, chociaż mniej reaktywne od wolnego jonu acyliowego, mogą również pełnić rolę elektrofilu w reakcji acylowania. Odmienne niż w reakcji alkirowania,

chlorek glinu jest nie tylko katalizatorem, lecz także reagentem, ponieważ tworzy trwałe kompleksy z powstałym produktem. Z tego powodu do reakcji acylowania używa się **1,1 mol AlCl_3** na 1 mol chlorku kwasowego lub **2,1 mol AlCl_3** na 1 mol bezwodnika.

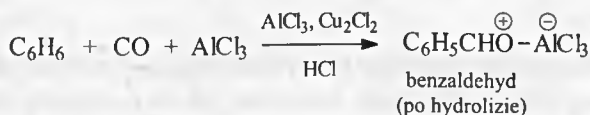
Wprowadzenie pierwszej grupy acylowej, w związku z jej elektronoakceptorowym charakterem, powoduje zmniejszenie gęstości elektronów w obrębie pierścienia aromatycznego i na skutek tego uniemożliwia wprowadzenie drugiej grupy acylowej. Inną różnicą między reakcjami alkilowania i acylowania metodą Friedla-Craftsa jest to, że jony acyliowe (czy inne związki będące elektrofiliami w reakcji acylowania) nie ulegają przegrupowaniu; w produkcie, pierścień aromatyczny jest zawsze związany z karbonylowym atomem węgla. Podobnie natomiast jak przy alkilowaniu, acylowanie zachodzi tylko z arenami nieposiadającymi podstawników elektronoakceptorowych (z wyjątkiem fluorowców).

8.5.6. REAKCJA FORMYLOWANIA

Areny formyluje się, czyli wprowadza do nich **grupę aldehydową**, działając tlenkiem węgla i chlorowodorem w obecności chlorku glinu i chlorku miedzi(I). Jeśli reakcję przeprowadza się pod normalnym ciśnieniem, to niezbędny jest także udział chlorku miedziawego jako katalizatora. Reakcja przebiega podobnie jak acylowanie Friedla-Craftsa, np.:



Sumaryczne równanie reakcji ma postać:

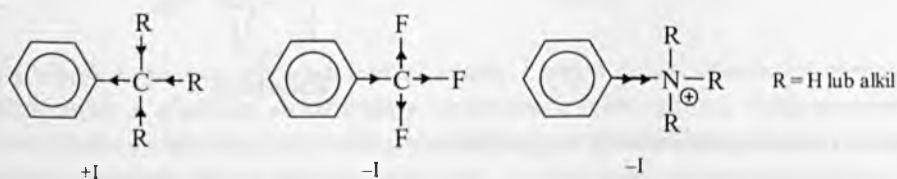


Stosuje się ją do formylowania benzenu i jego alkilowych i alkoksyłowych pochodnych, natomiast nie nadaje się do formylowania fenoli i amin aromatycznych, które tworzą z chlorkiem glinu trwałe kompleksy.

8.5.7. WPŁYW PODSTAWNIKÓW NA SZYBKOŚĆ I REGIOSELEKTYWNOŚĆ SUBSTYTUCJI ELEKTROFILOWEJ

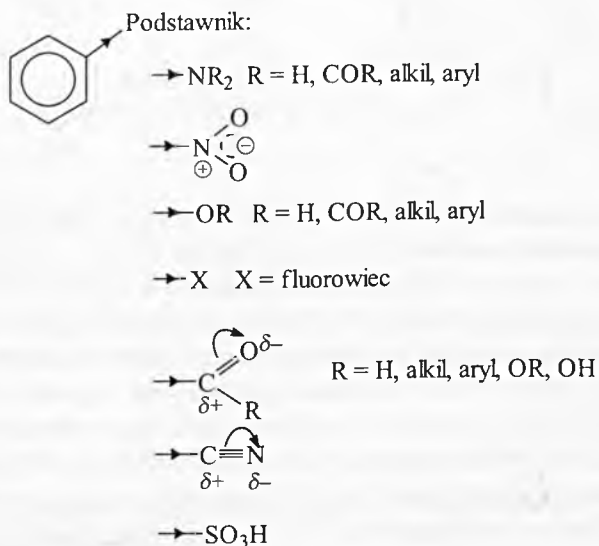
Szybkość reakcji podstawienia elektrofilowego zależy od rodzaju podstawnika obecnego w podstawianym związku aromatycznym i może być większa lub mniejsza od szybkości danej reakcji z udziałem benzenu. Również miejsce podstawienia elektrofilu w stosunku do obecnej już w związku grupy, czyli **regioselektywność reakcji**, zależy od budowy elektronowej tej grupy. Podstawnik wpływa na zmianę całkowitej gęstości elektronowej, a także na jej dystrybucję w obrębie pierścienia aromatycznego poprzez dwa mechanizmy. Pierwszy nazywa się efektem indukcyjnym i wynika z różnicy elektroujemności między związanymi ze sobą atomami węgla pierścienia aromatycznego i pierwiastka wchodzącego w skład podstawnika. Wywołuje on zmiany gęstości głównie poprzez polaryzację wiązań σ . Podstawnikami oddziałującymi prawie wyłącznie za pomocą tego efektu są, np. grupy alkilowe czy amoniowe.

Związany z pierścieniem atom węgla w stanie hybrydyzacji sp^3 , podstawiony atomami wodoru lub grupami alkilowymi, jest mniej elektroujemny niż atom węgla w stanie hybrydyzacji sp^2 . Powoduje to polaryzację wiązania aren-alkil w kierunku pierścienia aromatycznego. Grupa taka wywiera **efekt indukcyjny dodatni, +I**. Jednak w przypadku, kiedy do tego atomu przyłączone są grupy elektronoakceptorowe, np. atomy fluorowców, efekt całego podstawnika może zostać odwrócony, tzw. **efekt indukcyjny ujemny, -I** (np. grupa CF_3). Innym przykładem podstawnika działającego za pomocą silnego ujemnego efektu indukcyjnego jest grupa amoniowa. W tym przypadku wynika on zarówno z większej od węgla elektroujemności atomu azotu jak i (a może przede wszystkim) z obecności ładunku dodatniego na tym atomie. Na przedstawionych wzorach zaznaczono polaryzację wiązań σ w omawianych przypadkach:



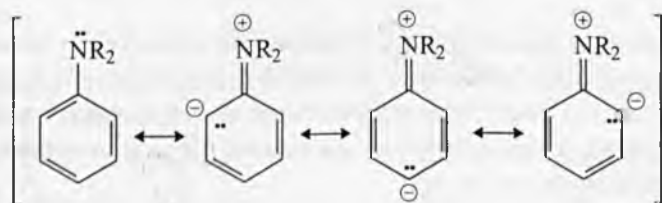
Poza grupami alkilowymi wszystkie inne podstawniki wywierają na pierścień aromatyczny ujemny efekt indukcyjny. Związane jest to z większą elektroujemnością

cią atomu, za pośrednictwem którego podstawnik jest połączony z pierścieniem aromatycznym, od elektroujemności atomu węgla pierścienia. Efekt indukcyjny ujemny będą zatem wywierały następujące podstawniki:

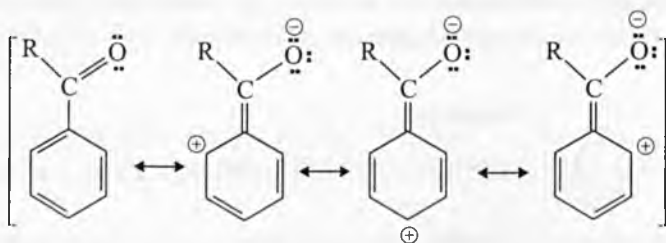


Drugim czynnikiem wpływającym na gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym jest **efekt mezomeryczny** podstawnika. Jest on związany z obecnością elektronów p na atomie, za pośrednictwem którego podstawnik łączy się z pierścieniem lub bezpośrednim sąsiedztwem układu π elektronowego podstawnika i pierścienia. W takich przypadkach ma miejsce tzw. **sprzężenie $p-\pi$ lub $\pi-\pi$** , polegające na powstaniu wspólnych dla podstawnika i pierścienia, orbitali cząsteczkowych. Delokalizację elektronów w obrębie sprzężonego układu wiązań można przedstawić za pomocą struktur mezomerycznych. Należy przy tym pamiętać, że najniższą energię ma struktura, w której zachowany jest aromatyczny charakter pierścienia i to ona wnosi największy udział do opisu rzeczywistego rozkładu elektronów. Udział pozostałych struktur jest znacznie mniejszy.

Efekt mezomeryczny dodatni +M:



Efekt mezomeryczny ujemny –M:



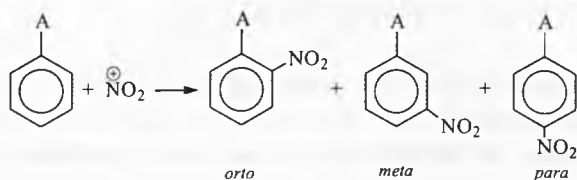
W pierwszym przedstawionym przykładzie mamy do czynienia z podstawnikiem, którego efekt mezomeryczny jest dodatni (+M) – gęstość elektronowa w pierścieniu aromatycznym jest zwiększona w porównaniu z pierścieniem benzenu niepodstawionego. W drugim przypadku gęstość elektronowa w pierścieniu aromatycznym jest zmniejszona – podstawnik wywiera efekt mezomeryczny ujemny (–M). O ostatecznej zmianie gęstości elektronowej decyduje suma obydwu efektów, indukcyjnego i mezomerycznego. Należy zwrócić uwagę, że kierunki działania tych efektów dla różnych podstawników mogą być zgodne lub przeciwne. Grupy OH czy NH₂, mimo że charakteryzują się ujemnym efektem indukcyjnym, to, dzięki silnemu, dodatniemu efektowi mezomerycznemu, są podstawnikami silnie **elektronodonorowymi**. W przypadku grup NO₂ czy C(O)R obydwa efekty są ujemne – podstawniki te są podstawnikami **elektronoakceptorowymi**. Odrębną grupę stanowią fluorowce. Podobnie jak dla podstawników OH czy NH₂ oba efekty są tu przeciwstawne, ale tym razem silniejszym jest efekt indukcyjny, na skutek czego fluorowce są w stosunku do pierścienia aromatycznego podstawnikami elektronoakceptorowymi.

Podsumowując można stwierdzić, że podstawniki zwiększające gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym, a więc podstawniki elektronodonorowe, ułatwiają zajście reakcji w porównaniu z tą samą reakcją dla benzenu, a podstawniki elektronoakceptorowe – utrudniają zajście tej reakcji.

8.5.8. REGIOSELEKTYWNOŚĆ REAKCJI SUBSTYTUCJI ELEKTROFILOWEJ

Obecny przy pierścieniu aromatycznym podstawnik wpływa nie tylko na szybkość reakcji podstawienia elektrofilowego, lecz także decyduje, przy którym z atomów węgla reakcja zajdzie. Podstawnik wpływa zatem na **regioselektywność** omawianej reakcji. Ilustrują to dane dotyczące nitrowania różnych monopodstawionych benzenów (tab. 8.2).

Tabela 8.2. Regioselektywność nitrowania wybranych mono podstawionych pochodnych benzenu



A	Względna ilość danego izomeru [%]			Podstawniki
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
NO ₂	7	91	2	elektronoakceptorowe, kierujące w pozycję <i>meta</i>
[⊕] N(CH ₃) ₃	0	89	11	
C≡N	17	81	2	
CO ₂ Et	24	72	4	elektronodonorowe kierujące w pozycję <i>orto</i> i <i>para</i>
CH ₃	63	3	34	
NHCOCH ₃	19	2	79	
Cl	35	1	64	elektronoakceptorowy, kierujący w pozycję <i>orto</i> i <i>para</i>

Podstawniki możemy podzielić na trzy grupy, biorąc pod uwagę ich wpływ na reakcję substytucji elektrofilowej:

1. Podstawniki **elektronoakceptorowe** – **deaktywujące** pierścień na podstawienie elektrofilowe i kierujące atak elektrofilu głównie w **pozycję *meta***.
2. Podstawniki **elektronodonorowe** – **aktywujące** pierścień na podstawienie elektrofilowe i kierujące atak elektrofilu głównie w **pozycję *para* i *orto***.
3. Fluorowce – będące podstawnikami **slabo elektronoakceptorowymi**, ale kierującymi elektrofil w **pozycję *orto* i *para***.

Klasyfikację najbardziej typowych podstawników przedstawiono w tab. 8.3.

Tabela 8.3. Wpływ podstawników na szybkość i kierunek podstawienia elektrofilowego

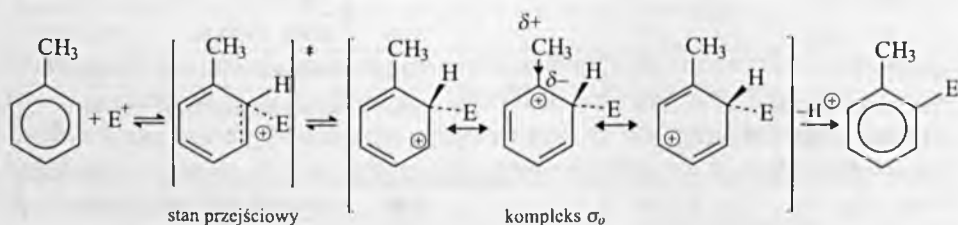
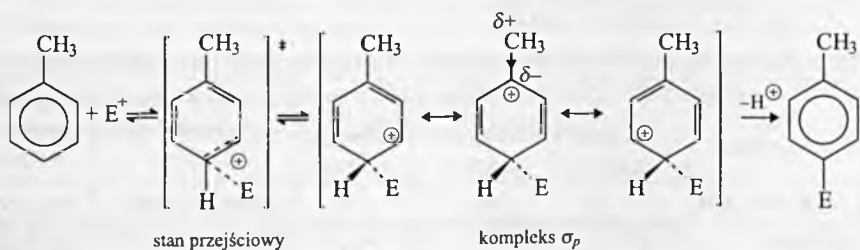
Wzór podstawnika	Efekty			Szybkość reakcji S _E w stosunku do benzenu	Kierunek podstawienia
	Indukcyjny	Porównanie efektów	Mezomeryczny		
NH ₂ , NHR, NR ₂ , OH	-I	<<	+M	znacznie większa	<i>orto, para</i>
OR, OC(O)R, NH-C(O)-alkil	-I	<	+M	większa	<i>orto, para</i>
CH ₃ , inne alkile	+I		brak	trochę większa	<i>orto, para</i>
F, Cl, Br, I	-I	>	+M	mniejsza	<i>orto, para</i>
C(O)NH ₂ , C(O)OR, C(O)OH, C(O)R, C(O)H, NO ₂ , SO ₃ H, C≡N	-I		-M	znacznie mniejsza	<i>meta</i>
⁺ NR ₃ , CCl ₃ , CF ₃	-I		brak	znacznie mniejsza	<i>meta</i>

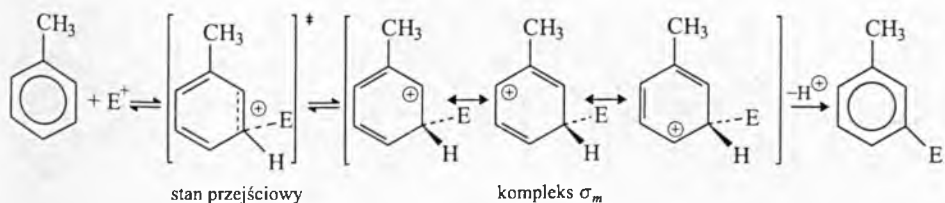
8.5.9. WPŁYW RÓŻNEGO TYPU PODSTAWNIKÓW NA REGIOSELEKTYWNOŚĆ REAKCJI S_E

Wpływ podstawników na kierunek substytucji elektrofilowej najlepiej wyjaśnia dyskusja mechanizmu reakcji. Jak wspomniano wcześniej, szybkość podstawienia elektrofilowego zależy od **energii wewnętrznej stanu przejściowego**, w którym elektrofil znajduje się w dostatecznie bliskiej odległości od konkretnego atomu węgla pierścienia aromatycznego, aby powstało między nimi wiązanie. Oszacowanie energii stanu przejściowego jest trudne. Możliwe jest natomiast **porównywanie względnych energii** powstających **produktów pośrednich**, czyli **kompleksów σ_{ortho} , σ_{meta} i σ_{para}** . Ponieważ tworzenie kompleksu σ jest reakcją endotermiczną, to, zgodnie z **postulatem Hammonda**, energia stanu przejściowego, która w tym przypadku jest równa energii aktywacji całej reakcji S_E, jest proporcjonalna do energii tego kompleksu. Kompleks σ jest karbokationem i o jego energii w znacznym stopniu decyduje efektywność delokalizacji ładunku dodatniego. W dalszej części niniejszego rozdziału na przykładach wyjaśniono wpływ niektórych podstawników na stabilizację kompleksu σ w reakcjach przebiegających w pozycjach *meta* i *para*. (Wnioski dotyczące podstawienia w pozycji *ortho* są identyczne jak dla pozycji *para*). W zapisach przedstawionych dalej mechanizmów pominięte zostały etapy powstawania kompleksów π i stanów przejściowych drugich etapów reakcji związanych z odrywaniem protonu od kompleksów σ (por. z pełną ilustracją mechanizmu reakcji S_E przedstawioną na początku rozdz. 8.5).

WPŁYW DODATNIEGO EFEKTU INDUKCYJNEGO +I PODSTAWNIKA
(np. GRUP ALKILOWYCH) NA REGIOSELEKTYWNOŚĆ REAKCJI S_E

Reakcje podstawienia elektrofilowego z udziałem toluenu:





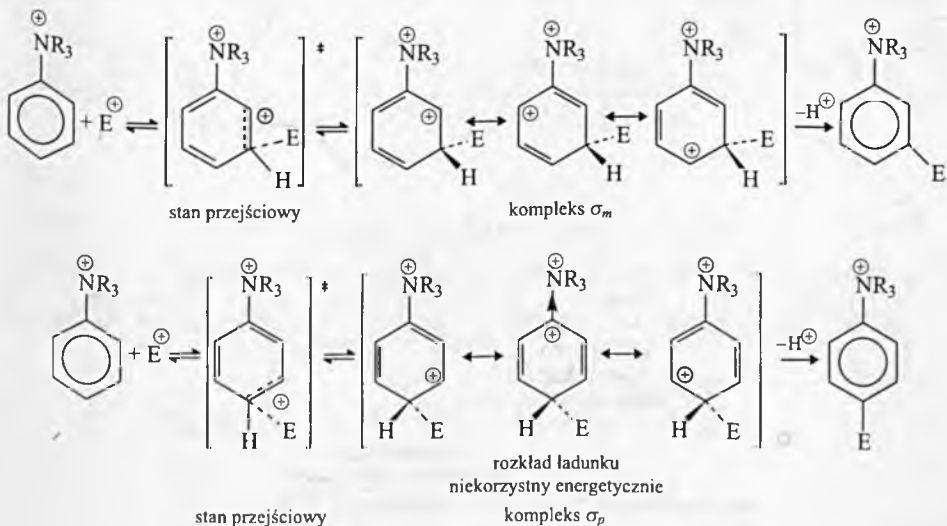
Dla reakcji podstawienia toluenu w pozycję *para* (lub *orto*) druga ze struktur granicznych opisujących rozkład ładunku dodatniego w kompleksie σ wskazuje, że dzięki dodatniemu efektowi indukcyjnemu, grupa CH_3 bierze udział w delokalizacji tego ładunku. Nie dzieje się tak w przypadku reakcji przebiegającej w pozycji *meta*. Lepsza delokalizacja ładunku dodatniego oznacza niższą energię produktu pośredniego, E_{σ} . Na tej podstawie możemy wnioskować, że i energia stanu przejściowego, E^{\ddagger} , dla podstawienia w pozycję *para* będzie niższa:

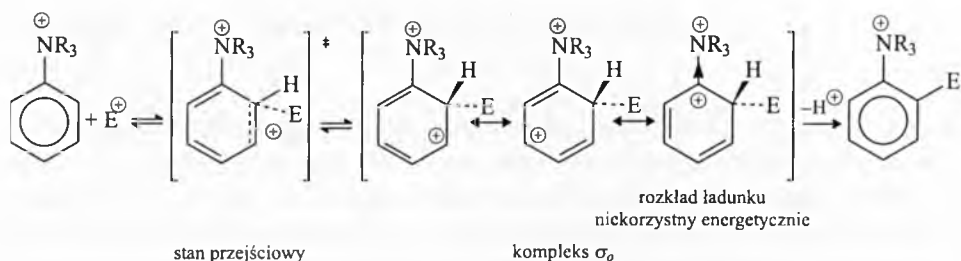
$$E_{\sigma_p} \sim E_{\sigma_o} < E_{\sigma_m} \implies E_p^{\ddagger} \sim E_o^{\ddagger} < E_m^{\ddagger}$$

Reakcja będzie zatem przebiegała szybciej w kierunku utworzenia *para* (i *orto*) podstawionego produktu.

WPLYW UJEMNEGO EFEKTU INDUKCYJNEGO PODSTAWNIKA –I (np. GRUPY AMONIOWEJ) ORAZ UJEMNEGO EFEKTU INDUKCYJNEGO –I i MEZOMERYCZNEGO –M PODSTAWNIKA (np. GRUPY NITROWEJ i KARBONYLOWEJ) NA REGIOSELEKTYWNOŚĆ REAKCJI S_E

Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem soli amoniowej:



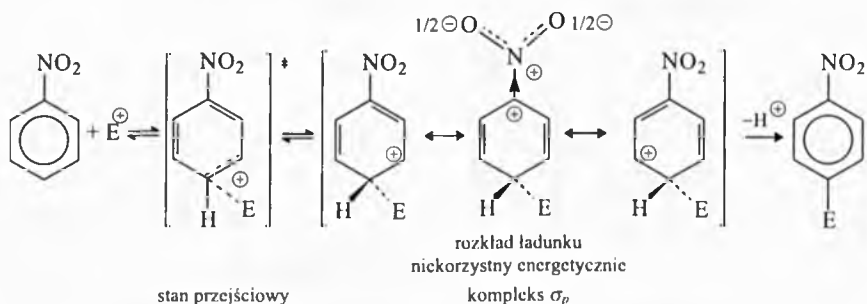
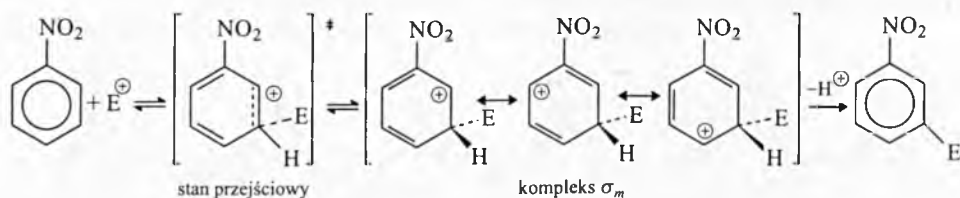


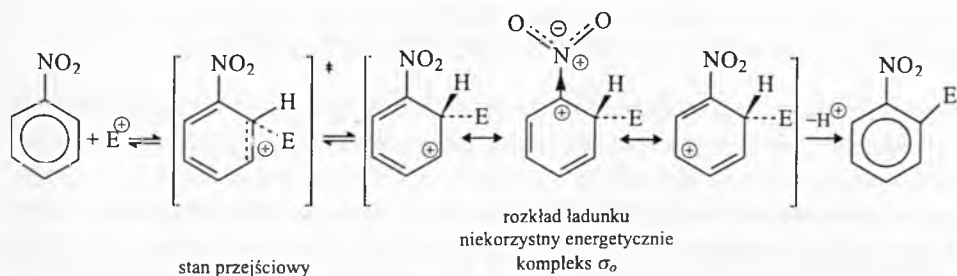
Przy podstawieniu soli amoniowej w pozycji *para* należy oczekiwać, że druga ze struktur granicznych kompleksu σ ma mały udział w opisie delokalizacji ładunku, ponieważ ładunek dodatni na atomie węgla musiałby sąsiadować z takim samym ładunkiem na atomie azotu. Z tego powodu efektywniejsza jest stabilizacja kompleksu σ dla podstawienia w pozycję *meta*, co jest równoznaczne z niższą energią tego kompleksu E_σ . To z kolei oznacza niższą energię aktywacji dla tego kierunku reakcji, E^\ddagger :

$$E_{\sigma_m} < E_{\sigma_p} \sim E_{\sigma_o} \implies E_m^\ddagger < E_p^\ddagger \sim E_o^\ddagger$$

Podobny komentarz i wnioski można przedstawić dla reakcji podstawienia elektrofilowego z udziałem nitrobenzenu i pochodnych benzenu podstawionych grupą $-C(O)R$.

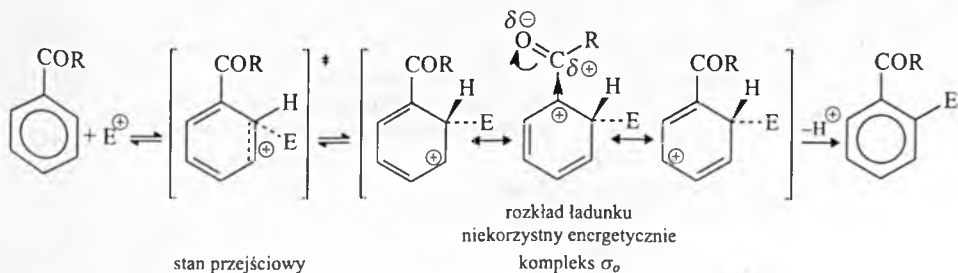
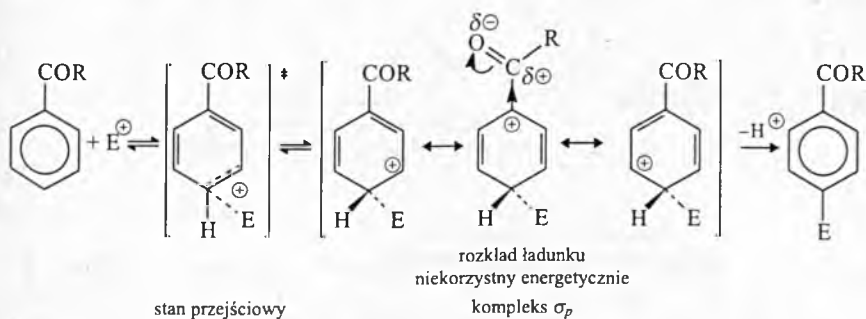
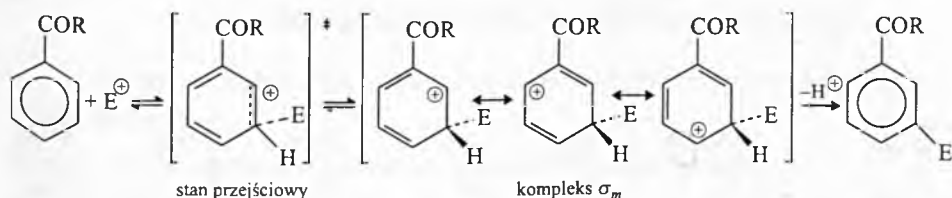
Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem nitrobenzenu:





$$E_{\sigma_m} < E_{\sigma_p} \sim E_{\sigma_o} \implies E_m^\ddagger < E_p^\ddagger \sim E_o^\ddagger$$

Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem pochodnych benzenu podstawionych grupą $-C(O)R$, $R = \text{alkil, aryl, OH, OR, NH}_2$:

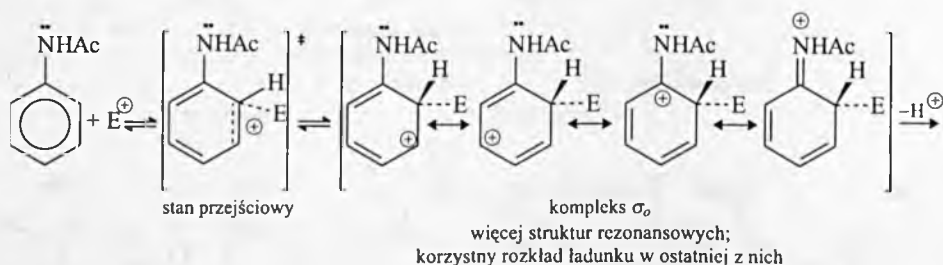
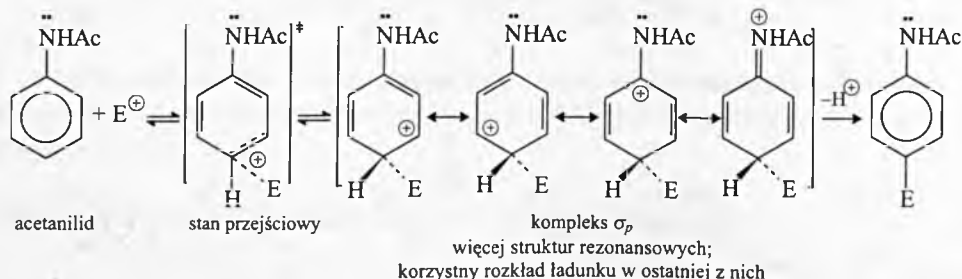


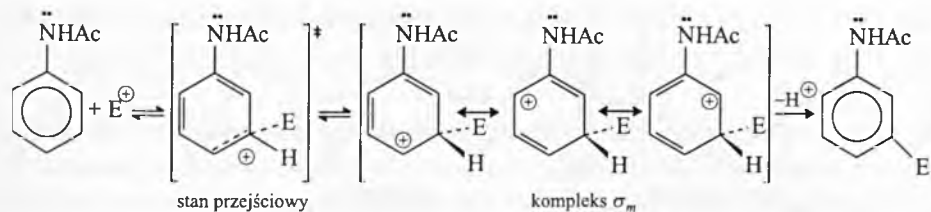
$$E_{\sigma_m} < E_{\sigma_p} \sim E_{\sigma_o} \implies E_m^\ddagger < E_p^\ddagger \sim E_o^\ddagger$$

WPLYW DODATNIEGO EFEKTU MEZOMERYCZNEGO +M PODSTAWNIKA
(np. GRUPY AMINOWEJ) NA REGIOSELEKTYWNOŚĆ REAKCJI S_E

Tego typu efekt jest charakterystyczny dla podstawników, których atom związany z pierścieniem aromatycznym ma wolną parę elektronową. Rozpatrując regioselectywność reakcji S_E dla aniliny i jej pochodnych, należy zauważyć, że w przypadku podstawienia pozycji *para* w delokalizacji ładunku dodatniego kompleksu σ biorą udział elektrony *p* atomu azotu (dodatni efekt mezomeryczny, +M). Taka delokalizacja nie jest możliwa, gdy reakcja zachodzi w pozycji *meta*. Ostatecznym rezultatem tego stanu rzeczy jest znacznie większa szybkość reakcji w pozycji *para* (i *orto*) niż *meta*. Należy pamiętać, że dzieje się tak pomimo ujemnego efektu indukcyjnego grupy NR_2 . Oznacza to, że w przypadku grupy aminowej (a także grupy hydroksylowej oraz pochodnych obu tych grup) efekt mezomeryczny znacznie przeważa nad efektem indukcyjnym.

Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem acetanilidu:



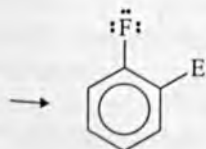
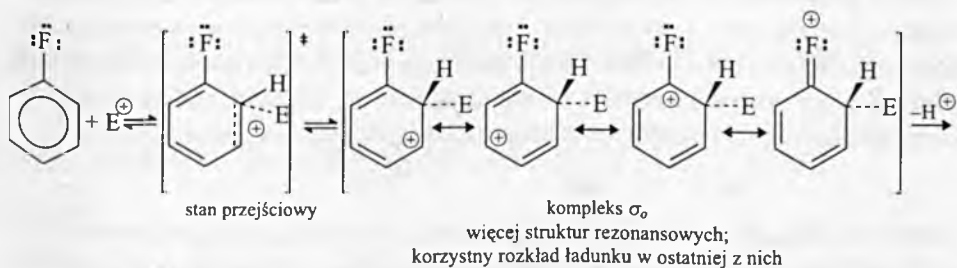
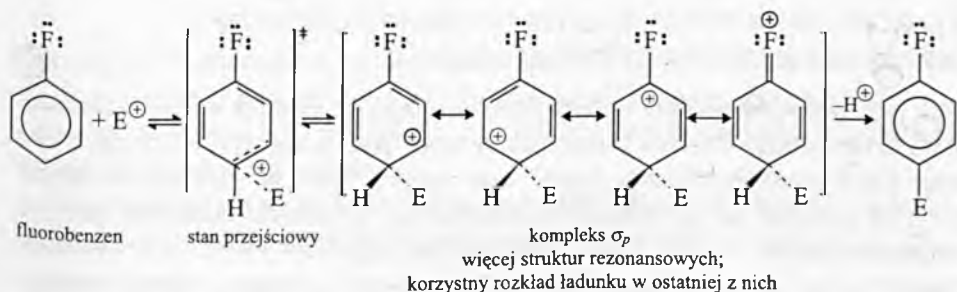


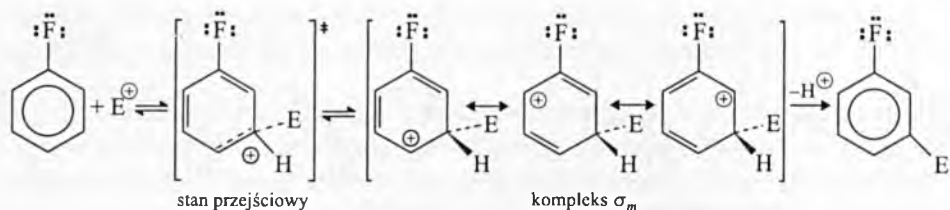
Dla reakcji podstawienia acetanilidu w pozycję *para* (lub *orto*) rozkład elektronów w kompleksie σ opisują cztery, a nie trzy, jak przy podstawieniu w pozycję *meta*, struktury rezonansowe. Ponadto w czwartej z tych struktur wszystkie atomy posiadają oktet elektronowy, co jest korzystne energetycznie. Dlatego energia kompleksu σ , E_{σ} , a stąd także energia aktywacji, E^\ddagger , dla podstawienia w pozycję *para* (lub *orto*) jest niższa:

$$E_{\sigma_p} \sim E_{\sigma_o} < E_{\sigma_m} \implies E_p^\ddagger \sim E_o^\ddagger < E_m^\ddagger$$

W podobny sposób można wytłumaczyć wpływ fluorowców, np. fluoru na kierunek reakcji S_E .

Reakcja podstawienia elektrofilowego z udziałem fluorobenzenu:





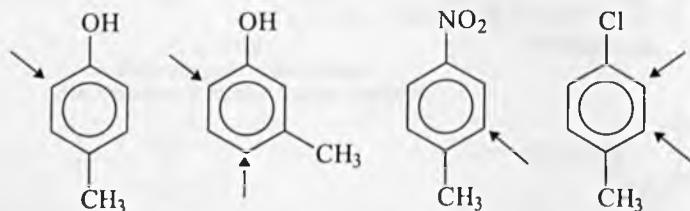
Wpływ fluoru na kierunek reakcji można wyjaśnić podobnie jak wpływ grupy acetamidowej przy podstawieniu acetanilidu. Również tutaj energia kompleksu σ , E_{σ} , a stąd także energia aktywacji, E^{\ddagger} , dla podstawienia w pozycję *para* (lub *orto*) jest niższa niż dla podstawienia w pozycję *meta*:

$$E_{\sigma_p} \sim E_{\sigma_o} < E_{\sigma_m} \implies E_p^{\ddagger} \sim E_o^{\ddagger} < E_m^{\ddagger}$$

Różnica między wpływem na reakcję substytucji fluorowców a wpływem podstawników, takich jak np. grupa aminowa czy hydroksylowa, polega na tym, że w przypadku fluorowców ujemny efekt indukcyjny przeważa nad dodatnim efektem mezomerycznym (zob. tab. 8.3). Na skutek tego fluorowce zmniejszają gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym – reakcje S_E fluorowcobenzenów przebiegają wolniej niż reakcje benzenu niepodstawionego.

REAKCJE PODSTAWIENIA ELEKTROFILOWEGO Z UDZIAŁEM DIPODSTAWIONYCH POCHODNYCH BENZENU

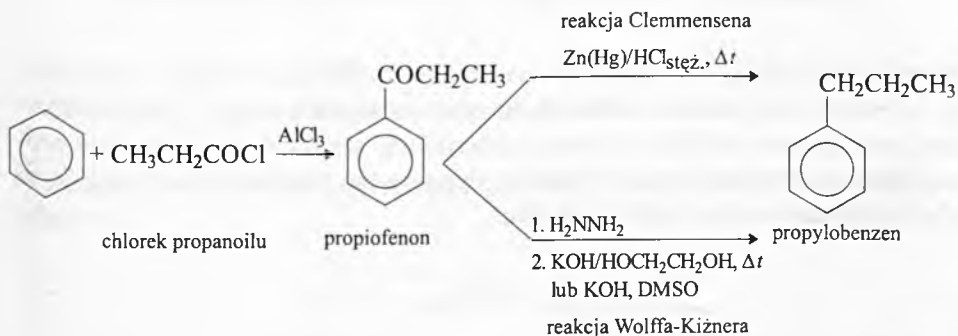
Jeśli przy pierścieniu podstawianego arenu znajdują się dwa lub więcej podstawników, to rozważając kierunek reakcji należy wziąć pod uwagę wpływ kierujący każdego z nich z uwzględnieniem „mocy” tego wpływu. Jeżeli przy pierścieniu aromatycznym znajduje się podstawnik charakteryzujący się silnym **dodatnim efektem mezomerycznym**, to jego wpływ przeważa nad wpływem innych podstawników. Należy dodać, że oprócz czynników elektronowych o kierunku reakcji decydują czynniki **przestrzenne**. Na przykład, dla pierścienia podstawionego dużą grupą kierującą w pozycje *orto* i *para* w reakcji z dużym elektrofilem możemy się spodziewać większej ilości produktu podstawienia w pozycję *para*. Czynniki steryczne odgrywają większą rolę w przypadku arenów wielopodstawionych. Kierunek podstawienia trzeciego podstawnika dla niektórych arenów dipodstawionych pokazano na rys. 8.5.



Rys. 8.5. Kierunek podstawienia elektrofilowego dla niektórych dipodstawionych pochodnych benzenu

8.6. WPROWADZANIE PROSTYCH ŁAŃCUCHÓW ALIFATYCZNYCH DO PIERŚCIENI AROMATYCZNYCH

Najprostszym sposobem alkilowania arenów jest metoda Friedla-Craftsa. Jednak, jak wspomniano, na skutek izomeryzacji powstającego jako elektrofil karbokationu, nie jest możliwe otrzymanie tą drogą *n*-alkiloarenu zawierającego więcej niż dwa atomy węgla w łańcuchu bocznym. Związki tego typu otrzymuje się zwykle według schematu:



Pierwszym etapem reakcji jest acylowanie metodą Friedla-Craftsa, a następnym redukcja wiązania podwójnego C=O do grupy metylenowej. Przy wyborze metody redukcji należy brać pod uwagę, czy związek redukowany jest wrażliwy na środowisko kwaśne czy zasadowe.

Inne sposoby syntezy *n*-alkiloarenów, np. **reakcja Wurtza-Fittiga** czy z zastosowaniem **dialkilomiedzianów litu**, zostały opisane odpowiednio w rozdz. 10.1 i 10.3.

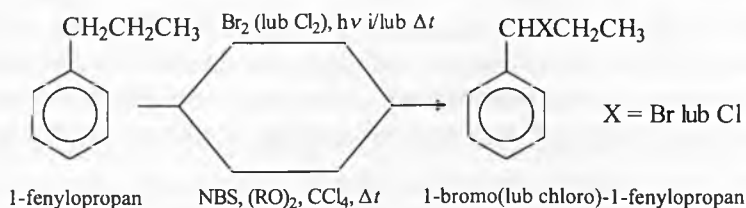
8.7. REAKCJE ZACHODZĄCE W ŁAŃCUCHACH BOCZNYCH

8.7.1. SUBSTYTUCJA RODNIKOWA W POZYCJI BENZYLOWEJ

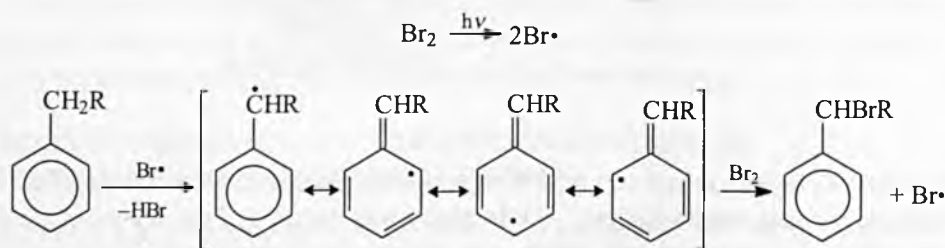
O podstawnikach związanych z pierwszym atomem węgla łańcucha bocznego mówimy, że znajdują się w **pozycji benzylovej**. Ze względu na sąsiedztwo pierścienia aromatycznego właściwości chemiczne tych podstawników są różne od podstawników znajdujących się przy dalszych atomach węgla, których właściwości nie różnią się zasadniczo od analogicznie podstawionych alkanów.

Przykładem może być chlorowanie i bromowanie wolnorodnikowe alkiloare-

nów, które z dużą **regioselektywnością** prowadzi do podstawienia atomu wodoru w pozycji benzylowej, np.:



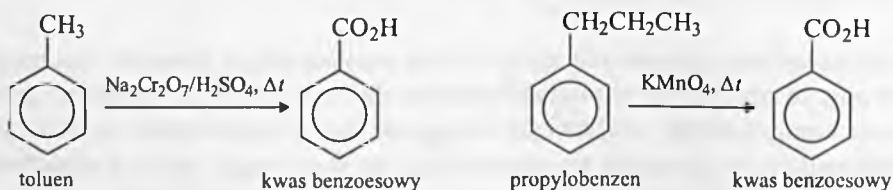
Wysoka regioselektywność reakcji wynika z dużej trwałości rodnika benzylowego, w którym niesparowany elektron ma możliwość delokalizacji, a jak wiadomo etap powstawania rodnika alkilowego determinuje szybkość całego procesu podstawienia wolnorodnikowego. Przebieg tego procesu przedstawiono na ogólnym przykładzie bromowania alkilobenzenu:



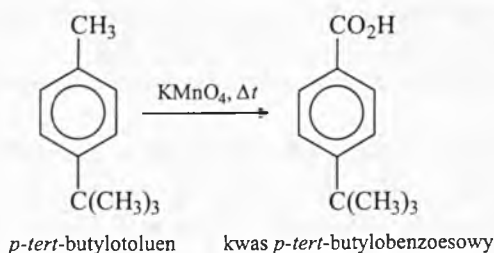
Warto w tym miejscu przypomnieć, że z podobnych powodów zwiększona jest podatność na podstawienie rodnikowe atomów wodoru w pozycji allilowej.

8.7.2. UTLENIANIE ŁAŃCUCHÓW BOCZNYCH

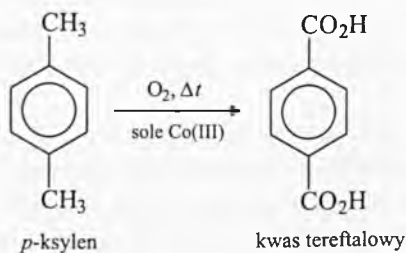
Alkile łańcuchy boczne można utleniać wodnym roztworem nadmanganianu potasu lub mieszaniną chromową w podwyższonej temperaturze:



W wyniku utlenienia atom węgla w pozycji benzylovej przekształca się w grupę karboksylową, a pozostała część łańcucha ulega utlenieniu do ditlenku węgla. Utlenieniu nie ulegają te podstawniki alkilowe, których atom węgla w pozycji benzylovej nie jest związany z atomem wodoru (czwartorzędowy):

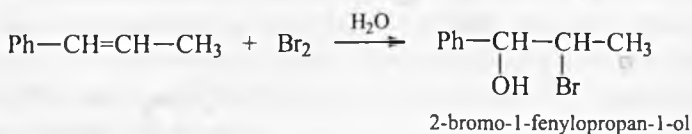
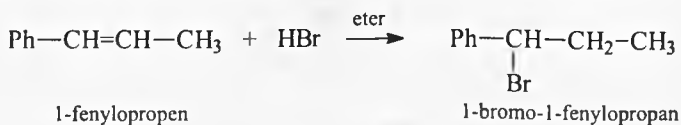


W metodzie przemysłowej utleniaczem jest powietrze a katalizatorem jony kobaltowe:

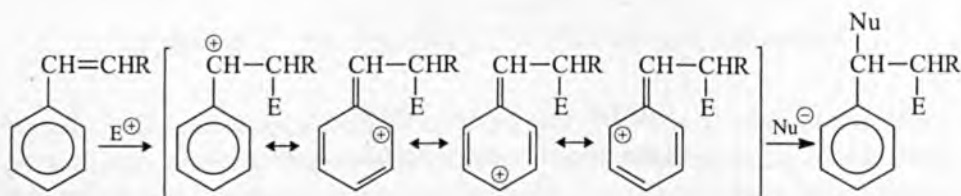


8.7.3. ADDYCJA ELEKTROFILOWA W ARYLOALKENACH

Obecność podstawnika arylovego przy wiązaniu podwójnym C=C w istotny sposób wpływa na **regioselektywność** reakcji addycji elektrofilowej. Ilustrują to podane przykłady:



Należy wyjaśnić, dlaczego przyłączenie elektrofilu następuje do atomu C2 a nie C1, chociaż w obu przypadkach produktem byłby karbokation drugorzędowy. Powodem tego jest znacznie większa **trwałość karbokationu** z ładunkiem dodatnim na benzylovym atomie węgla. Stabilizacja tego typu karbokationów wynika z możliwości delokalizacji ładunku w obrębie pierścienia fenylowego, co przedstawiono na schemacie przebiegu addycji elektrofilowej dla pochodnych styrenu:

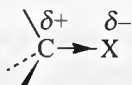


9.1. PODZIAŁ I WŁAŚCIWOŚCI

Właściwości chemiczne halogenopochodnych są związane z właściwościami wiązania między atomami węgla i fluorowca, które z kolei zależą od rodzaju fluorowca oraz od budowy fragmentu organicznego cząsteczki. Fluorowcozwiązki, w których atom fluorowca jest związany z atomem węgla o hybrydyzacji sp^3 nazywa się halogenkami alkilowymi. Biorąc pod uwagę budowę fragmentu alkilowego, dzieli się je na:

- a) pierwszorzędowe, np. 1-chlorobutan (chlorek butylu);
- b) drugorzędowe, np. 2-bromopropan (bromek izopropylu);
- c) trzeciorzędowe, np. 2-jodo-2-metylopropan (jodek *tert*-butylu);
- d) benzytowe (pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe), np. chlorek benzylu, 1-bromo-1-fenylometan;
- e) alilowe (pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe), np. chlorek alilu, 3-bromobut-1-en.

Na skutek różnej elektroujemności atomów węgla i fluorowca, wiązanie $C_{sp^3}-X$ (X = atom fluorowca) jest wiązaniem spolaryzowanym, co sprzyja jego heterolitycznemu rozpadowi oraz powoduje, że atom węgla obdarzony cząstkowym ładunkiem dodatnim staje się podatny na atak nukleofilu.



Reaktywność halogenków zależy od rodzaju fluorowca oraz typu halogenopochodnej. Z danych przedstawionych w tab. 9.1 wynika, że najstabszym wiązaniem jest wiązanie C-I i rzeczywiście jodki są najbardziej reaktywnymi halogenkami alkilowymi. Wysoka wartość energii dysocjacji wiązania C-F powoduje, że fluoroki alkilowe są bierne chemicznie.

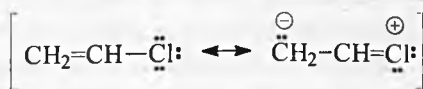
Tabela 9.1. Charakterystyka wiązań C–X oraz momenty dipolowe halogenków metylu

CH ₃ –X	Długość wiązania C–X [nm]	Energia dysocjacji [kJ/mol]	Moment dipolowy [D]
CH ₃ –F	0,139	452	1,85
CH ₃ –Cl	0,178	351	1,87
CH ₃ –Br	0,193	293	1,81
CH ₃ –I	0,214	234	1,62

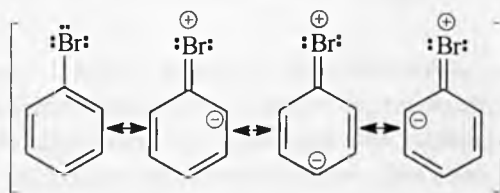
Związki, w których atom fluorowca jest związany z atomem węgla o hybrydyzacji sp^2 dzieli się na dwie grupy: $CH_2=CHX$

- halogenki winylowe, np. chlorek winylu, 2-bromopropen;
- halogenki aryłowe, np. chlorobenzen, *p*-bromotoluen.

W przypadku tego typu związków wiązanie $C_{sp^2}-X$ jest słabiej spolaryzowane niż wiązanie $C_{sp^3}-X$ w halogenkach alkilowych. Jest to związane po pierwsze z bardziej elektroujemnym charakterem atomu C_{sp^2} , a po drugie z efektem sprzężenia orbitali *p* fluorowca z sąsiednim układem elektronów π , działającym w przeciwnym kierunku do efektu indukcyjnego. Halogenki winylowe (np. chlorek winylu) i aryłowe (np. bromobenzen) są związkami niereaktywnymi. W przypadku tych halogenków efektowi indukcyjnemu –I, który powoduje polaryzację wiązania σ_{C-X} w kierunku fluorowca, przeciwstawia się efekt sprzężenia orbitali *p* atomu fluorowca z sąsiednim układem orbitali π (efekt +M). Poniżej podano wzory opisujące efekt sprzężenia +M na przykładzie chlorku winylu i bromobenzenu:



chlorek winylu



bromobenzen

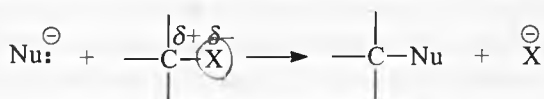
Przedstawione wzory wskazują, że wiązanie C–X w halogenkach winylowych i fenyłowych ma częściowo podwójny charakter i jego rozerwanie może nastąpić tylko w specyficznych warunkach.

9.2. REAKCJE SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ I ELIMINACJI

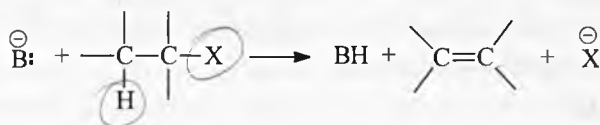
Halogenki alkilowe ulegają jednym z najczęściej wykorzystywanych w syntezie organicznej reakcjom: **substytucji** pod wpływem nukleofilu i **eliminacji** pod

wpływem zasady. **Nukleofilami** nazywamy cząsteczki (obojętne lub ujemnie naładowane) posiadające wolne pary elektronowe p i dzięki temu mogące tworzyć wiązania z atomem węgla, który jest obdarzony, całkowitym lub cząstkowym, ładunkiem dodatnim. Nukleofile mają również właściwości zasadowe przejawiające się zdolnością do odrywania protonów od innych cząsteczek. Właściwości nukleofilowe i zasadowe zależą od budowy cząsteczki. Im większa jest zasadowość, tym większa nukleofilowość. Odwrotne twierdzenie nie zawsze jest prawdziwe, gdyż istnieją cząsteczki, np. R_3P , I^- , RS^- posiadające dobre właściwości nukleofilowe a będące słabymi zasadami. Ponieważ najczęściej cząsteczki o właściwościach nukleofilowych są jednocześnie zasadami, zatem reakcji substytucji zawsze towarzyszy reakcja eliminacji. Często jednak, stosując odpowiednie warunki, można spowodować, aby jedna z nich przeważała.

SUBSTYTUCJA



ELIMINACJA



Zarówno substytucja jak i eliminacja mogą przebiegać według różnych mechanizmów. Zależy to przede wszystkim od budowy organicznego fragmentu halogenopochodnej.

9.2.1. SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA DWUCZĄSTECZKOWA JEDNOETAPOWA S_N2

MECHANIZM REAKCJI S_N2

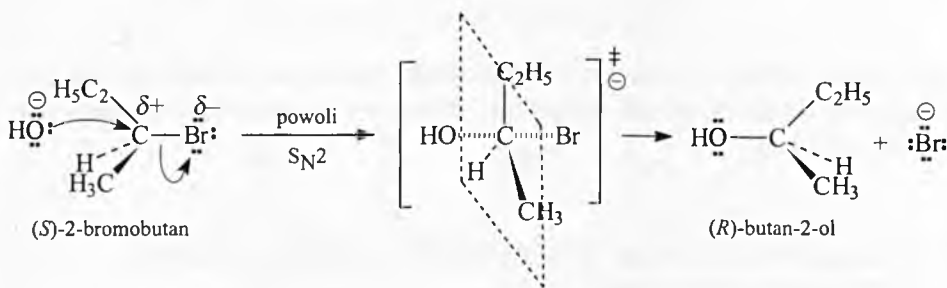
Badając kinetykę reakcji halogenków metylu, a także różnych halogenków alkilowych pierwszorzędowych, z wodnym roztworem wodorotlenku sodu, zaobserwowano, że szybkość reakcji, mierzona na przykład szybkością ubywania substratu, zależy od stężenia zarówno halogenku jak i zasady. Znaczy to, że w etapie decydującym o szybkości całego procesu biorą udział oba reagenty. Reakcję tę nazywa się **substytucją nukleofilową dwucząsteczkową** i oznacza symbolem S_N2 . Zaproponowano dla niej następujący mechanizm:

$$\text{Szybkość } S_{N2} = k[\text{RX}][\text{Nu}^{\ominus}]$$

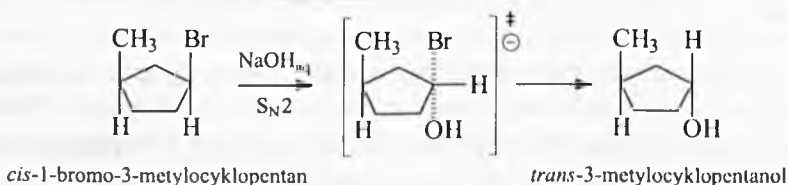


Reakcja dwucząsteczkowa jednoetapowa

Nukleofil zbliża się do atomu węgla obdarzonego cząstkowym ładunkiem dodatnim od strony przeciwnej do wiązania C–X. W stanie przejściowym, którego energia decyduje o szybkości procesu, zaatakowany atom węgla jest związany jednocześnie z nukleofilem i z halogenem (**grupą odchodzącą**). Pozostałe wiązania tego atomu (ma on w tym momencie hybrydyzację sp^2) leżą w tej samej, prostopadłej do osi Nu–C–X, płaszczyźnie. Po przekroczeniu bariery energetycznej, jaką jest energia aktywacji, następuje powstanie nowego wiązania Nu–C z równoczesnym rozpadem wiązania C–X. Reakcja przebiega w **jednym etapie**. Dowodami potwierdzającymi powyższy mechanizm jest na przykład wynik reakcji z udziałem łańcuchowych halogenków chiralnych lub odpowiednio podstawionych halogenocykloalkanów. W pierwszym przypadku otrzymuje się produkt o przeciwnej, w stosunku do substratu, konfiguracji absolutnej (mówimy, że reakcja przebiega z **inwersją konfiguracji**).



W drugim przypadku zmiana konfiguracji pociąga za sobą zmianę położenia podstawnika względem płaszczyzny pierścienia. Podstawnik Nu^- w produkcie znajduje się po przeciwnej stronie tej płaszczyzny niż grupa odchodząca w substracie.



ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI REAKCJI S_N2 OD BUDOWY GRUPY ALKILOWEJ

Przebieg reakcji S_N2 zależy od wielu czynników. Jednym z najważniejszych jest czynnik steryczny, który jest ściśle związany z budową grupy alkiłowej. Stwierdzono, że względne szybkości reakcji



zależą od budowy grupy alkiłowej (tab. 9.2).

Tabela 9.2. Względna reaktywność różnych bromków alkiłowych z Nu[⊖]

R	CH ₃	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ CCH ₂	(CH ₃) ₃ C
Względna szybkość	2 000 000	40 000	500	1	< 1

Wynika stąd, że reakcje S_N2 przebiegają szybko z halogenkami pierwszorzędowymi, powoli z drugorzędowymi, a w przypadku halogenków trzeciorzędowych nie mają praktycznego znaczenia – trzy grupy alkiłowe utrudniają dostęp nukleofilowi do podstawionego fluorowcem atomu węgla. Znaczenie czynnika sterycznego potwierdza także mała szybkość reakcji bromku 2,2-dimetylopropylu. Choć jest to halogenek pierwszorzędowy, to obecność rozgałęzionego łańcucha powoduje, że szybkość jego reakcji jest porównywalna z szybkością reakcji halogenków trzeciorzędowych.

ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI REAKCJI S_N2 OD RODZAJU NUKLEOFILU

O szybkości reakcji S_N2 decyduje także rodzaj nukleofilu. Najczęściej spotykane nukleofile oraz rodzaje związków, jakie z ich udziałem można otrzymać w reakcji z halogenkami alkilu, są przedstawione w tab. 9.3. Wyniki przedstawione w tej tabeli odnoszą się do reakcji:



Tabela 9.3. Przykłady reakcji bromku metylu z różnymi nukleofilami

Nukleofil		Produkt	
Wzór	Nazwa	Wzór	Nazwa
CH ₃ C≡C [⊖]	prop-1-yn-1-id	CH ₃ C≡CCH ₃	but-2-yn
HO [⊖]	wodorotlenkowy	CH ₃ OH	metanol
HS [⊖]	hydrosulfidowy	CH ₃ SH	metanotiol
N≡C [⊖]	cyjankowy	CH ₃ CN	etanonitryl
I [⊖]	jodkowy	CH ₃ I	jodometan
CH ₃ O [⊖]	metanolanowy	CH ₃ OCH ₃	eter dimetylowy
CH ₃ CO ₂ [⊖]	octanowy	CH ₃ CO ₂ CH ₃	octan metylu (ester)
[⊖] N=N [⊕] =N [⊖]	azydkowy	CH ₃ N ₃	azydometan
NH ₃	amoniak	CH ₃ NH ₂	metyloamina

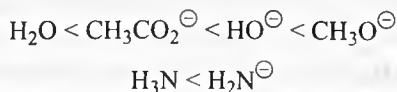
Niektóre nukleofile są bardziej a inne mniej reaktywne. Ich względne reaktywności zależą często od konkretnego halogenku i warunków reakcji. Na przykład, dla reakcji bromku metylu w roztworze wodno-alkoholowym względne reaktywności niektórych nukleofilu przedstawiono w tab. 9.4.

Tabela 9.4. Względne reaktywności wybranych nukleofilu w reakcji z CH_3Br

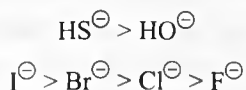
Nu^\ominus	HS^\ominus	NC^\ominus	I^\ominus	$\text{CH}_3\text{O}^\ominus$	HO^\ominus	H_3N	H_2O
Względna reaktywność	125 000	125 000	100 000	25 000	16 000	700	1

Chociaż nie można podać uniwersalnego szeregu reaktywności nukleofilu, to jednak udało się ustalić pewne ogólne prawidłowości.

1. Porównując nukleofilowość atomów tego samego pierwiastka w różnych związkach, można zauważyć, że jest ona zgodna z jego zasadowością:

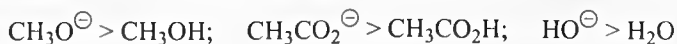


2. Nukleofilowość anionów jest tym większa, im niżej jest położony w układzie okresowym atom, który decyduje o nukleofilowym charakterze danego anionu:



Ostatni szereg odnosi się do reakcji przeprowadzanych w rozpuszczalnikach protonowych. W innych rozpuszczalnikach ta zależność może być odwrotna.

3. Nukleofilowość anionu jest większa niż nukleofilowość sprzężonego z nim kwasu (o ile ten w ogóle jest nukleofilem):



ZALEŻNOŚĆ SZYBKości REAKCJI $\text{S}_{\text{N}}2$ OD RODZAJU GRUPY ODCHODZĄCEJ

Następnym czynnikiem wpływającym na szybkość reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ jest rodzaj grupy odchodzącej (podstawianej). Należy w tym miejscu zaznaczyć, że reakcja $\text{S}_{\text{N}}2$ nie odnosi się tylko do halogenków alkilowych, lecz także mogą w niej brać udział inne pochodne alkanów. Dlatego w zestawieniu podanym w tab. 9.5 obok anionów halogenkowych podano przykład grupy bardzo łatwo odchodzącej (tosylanowej) oraz grup, których bez odpowiedniego przekształcenia nie można podstawić w reakcji substytucji. W stanie przejściowym grupa odchodząca ma częściowo

charakter anionu. Jeśli ładunek ujemny zlokalizowany na grupie odchodzącej jest lepiej stabilizowany, to energia stanu przejściowego, a więc energia aktywacji reakcji jest niższa.

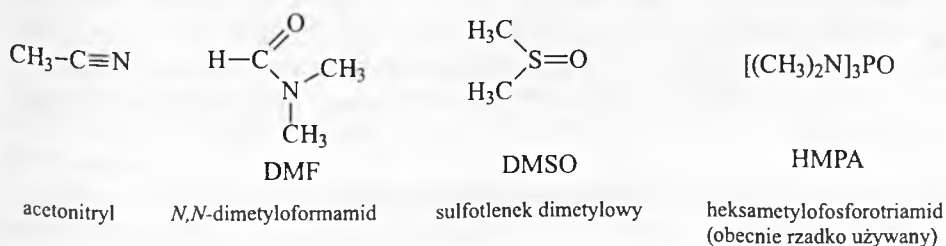
Tabela 9.5. Względne reaktywności różnych grup odchodzących

Grupa odchodząca (Y [⊖])	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ [⊖] (anion <i>p</i> -tolueno-sulfonianowy)	I [⊖]	Br [⊖]	Cl [⊖]	F [⊖]	Grupy nieulegające podstawieniu: HO [⊖] , H ₂ N [⊖] , RO [⊖]
Względna reaktywność R-Y	60 000	30 000	10 000	200	1	0

Łatwość odchodzenia danej grupy Y można więc oszacować na podstawie trwałości powstającego w reakcji anionu Y[⊖].

ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI REAKCJI S_N2 OD RODZAJU UŻYTEGO ROZPUSZCZALNIKA

Duże znaczenie dla przebiegu omawianej reakcji ma rozpuszczalnik. Rozpuszczalniki posiadające grupy OH tworzą z nukleofilami wiązania wodorowe (Nu[⊖]---HO-), utrudniając ich dostęp do elektrofilowego atomu węgla. Solwatacja obniża także energię nukleofili na skutek czego wzrasta energia aktywacji reakcji. Z tych powodów dobrymi rozpuszczalnikami w reakcjach S_N2 są, charakteryzujące się dużą polarnością (dużą przenikalnością elektryczną), rozpuszczalniki **aprotyczne**, np.:



Rozpuszczalniki te nie solwatuja anionów, natomiast solwatuja kationy i rozpuszczaja wiele soli, których aniony są nukleofilami. Wpływ rozpuszczalnika na szybkość procesu S_N2 ilustrują dane dotyczące reakcji 1-bromobutanu z azydkiem sodu (tab. 9.6):



Tabela 9.6. Wpływ rozpuszczalnika na szybkość reakcji S_N2

Rozpuszczalnik	HMPA	CH ₃ CN	DMF	DMSO	H ₂ O	CH ₃ OH
Względna szybkość reakcji	200 000	50 000	2 800	1 300	7	1

9.2.2. SUBSTYTUCJA NUKLEOFIŁOWA JEDNOCZĄSTECZKOWA DWUETAPOWA S_N1

MECHANIZM REAKCJI S_N1

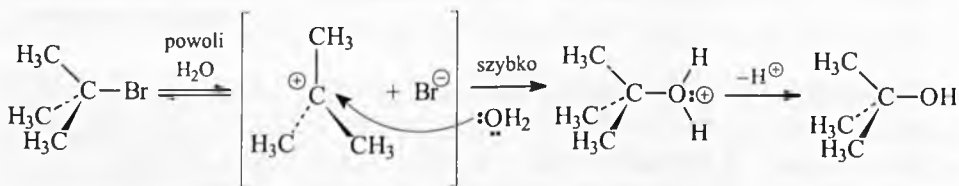
Podczas omawiania reakcji S_N2 zostało powiedziane, że reakcja substytucji między bromkiem *tert*-butylu a jonem wodorotlenkowym nie zachodzi, a także, że jon HO[⊖] jest lepszym nukleofilem niż cząsteczka wody. Dlatego podane w tab. 9.7. wartości względnych szybkości przekształcania bromków alkilowych różnego rzędu w alkohole pod wpływem wody mogą się wydać zaskakujące.

Tabela 9.7. Względne szybkości reakcji: RBr + H₂O $\xrightarrow{\Delta t}$ ROH + HBr

R	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃ CH ₂	CH ₃
Względna szybkość reakcji	1 200 000	12	1	1

Okazuje się, że reakcja halogenku trzeciorzędowego z wodą jest szybka. Szybkość tej reakcji nie zależy od stężenia nukleofilu, czyli jest to reakcja pierwszego rzędu. Etap najwolniejszy odbywa się zatem bez udziału nukleofilu, ale budowa produktu wskazuje, że nukleofil musi uczestniczyć w innym etapie reakcji. Reakcję tę nazywa się **substytucją nukleofilową jednocząsteczkową** i oznacza symbolem S_N1. Przytoczonym obserwacjom odpowiada następujący mechanizm:

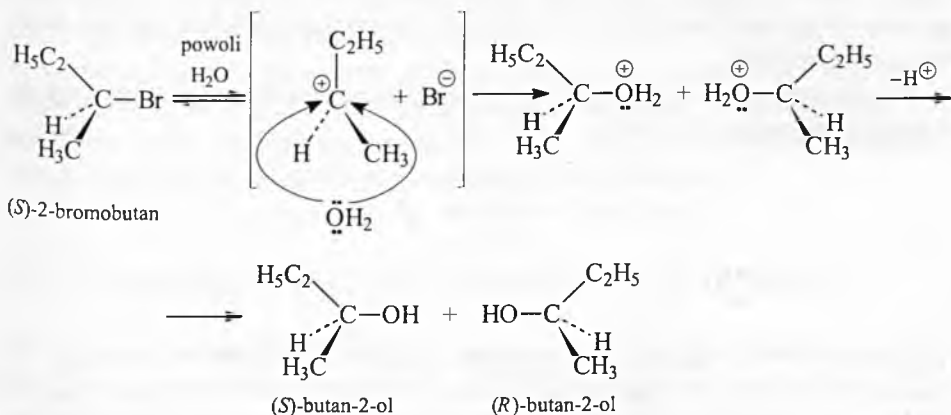
$$\text{Szybkość reakcji } S_N1 = k[RX]$$



atak H₂O następuje z jednej lub drugiej strony płaskiego karbokationu, ale w obu przypadkach powstający produkt ma taką samą budowę

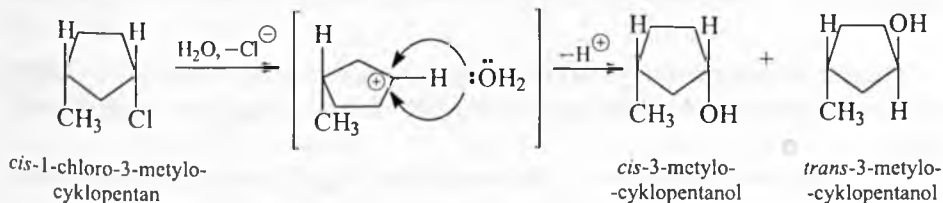
Reakcja jednocząsteczkowa dwuetapowa

W najwolniejszym etapie reakcji następuje samorzutny rozpad wiązania C–X z wytworzeniem stosunkowo trwałego, trzeciorzędowego karbokationu, który następnie szybko reaguje z obecnymi w środowisku nukleofilami (w przedstawionym przykładzie z wodą). Dowodami na słuszność przedstawionego mechanizmu są pewne fakty doświadczalne. W reakcji optycznie czynnego halogenku alkilu otrzymuje się produkt w postaci **mieszanki racemicznej** (racematu). Wynika to stąd, że nukleofil może się przyłączyć do płaskiego karbokationu z obu stron z takim samym prawdopodobieństwem, jak np. w reakcji (S)-2-bromobutanu:



(W rzeczywistości często przeważa związek o przeciwnej niż substrat konfiguracji absolutnej. Można przypuszczać, że grupa odchodząca utrudnia atak nukleofilu od strony, którą sama zajmuje w substracie. Jest prawdopodobne, że po rozpadzie wiązania C–X część cząsteczek występuje w postaci par jonowych o niezmienionej w stosunku do substratu konfiguracji. Stopień racemizacji zależy od trwałości karbokationu – im trwalszy karbokation, tym większy stopień racemizacji).

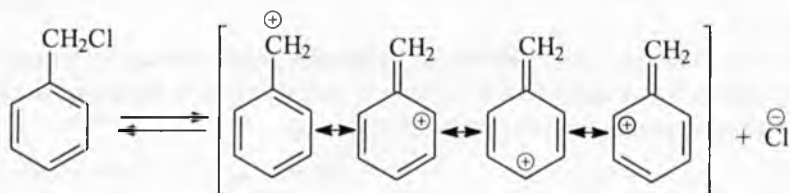
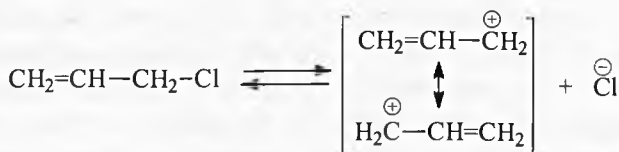
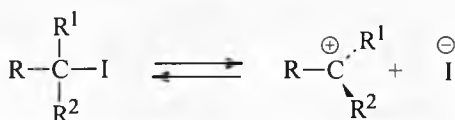
Obecność płaskiego karbokationu jako związku przejściowego tłumaczy także przebieg reakcji S_N1 z udziałem halogenków cyklicznych, w której powstają oba możliwe do otrzymania izomery geometryczne, np.:



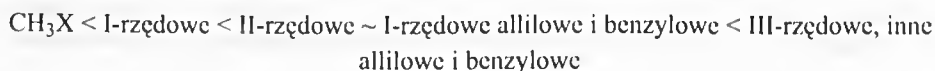
CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA SZYBKOŚĆ REAKCJI S_N1

Szybkość reakcji S_N1 zależy od kilku czynników. Najważniejszym jest budowa halogenku alkilowego. Aby reakcja mogła przebiegać według tego mechanizmu, powstający karbokation musi być dostatecznie stabilny. Z uwagi na to, reakcji S_N1 ulegają halogenki alkilowe trzeciorzędowe i – mniej chętnie – drugorzędowe oraz halogenki benzytowe i alilowe. **Trwałość karbokationów** w pierwszym przypadku wynika z wpływu indukcyjnego podstawników alkilowych, a w drugim przypadku również z delokalizacji ładunku dodatniego z udziałem układu π elektronowego. Ten drugi czynnik powoduje, że nawet pierwszorzędowe halogenki alilowe i benzytowe mogą ulegać reakcji S_N1. Natomiast w przypadku pierwszorzędowych halogenków alkilowych utworzenie karbokationu jest praktycznie niemożliwe.

Możliwość rozpadu wiązania C–X i stabilizacji powstającego karbokationu ilustrują następujące przykłady:



Biorąc pod uwagę trwałość powstającego w wyniku rozpadu wiązania C–X karbokationu, reaktywność halogenków alkilowych można uszeregować następująco:



Wpływ grupy odchodzącej na szybkość reakcji jest podobny jak w przypadku reakcji S_N2 :



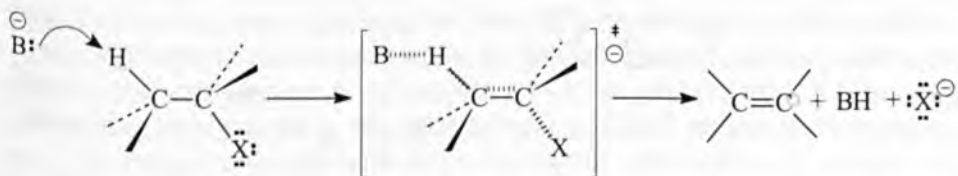
Rola rozpuszczalnika wiąże się z jego zdolnością do stabilizacji związku przejściowego, czyli karbokationu. Z tego punktu widzenia woda jest odpowiednim rozpuszczalnikiem, gdyż dzięki parom elektronowym dobrze solwatuje karbokation a jednocześnie stabilizuje odchodzący anion, tworząc z nim wiązania wodorowe. Ważnym parametrem rozpuszczalnika jest jego przenikalność elektryczna ϵ ; im większa jest wartość ϵ , tym łatwiejsza jest izolacja ładunków różnoimennych. Dobrymi rozpuszczalnikami do reakcji S_N1 są, np. woda, alkohole, kwasy karboksylowe, a złymi – eter etylowy, węglowodory alifatyczne, benzen czy chloroform. Reakcje S_N1 są nazywane reakcjami **solwolizy**, ponieważ często rolę nukleofilu spełnia w nich rozpuszczalnik. Dotyczy to przede wszystkim reakcji halogenków z wodą, alkoholami i kwasami karboksylowymi.

9.2.3. ELIMINACJA DWUCZĄSTECZKOWA JEDNOETAPOWA E2

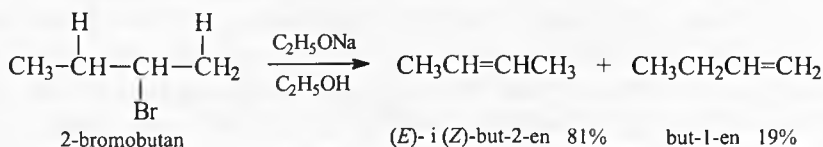
Jak wcześniej wspomniano, reakcjom substytucji nukleofilowej towarzyszą reakcje eliminacji prowadzące do powstawania związków nienasyconych. W większości przypadków szybkość powstawania alkenu z halogenku alkilowego zależy od stężenia halogenku, a także od stężenia działającej nań zasady (zasada, B, może być ta sama cząsteczka, którą w reakcji podstawienia nazywa się nukleofilem, Nu). Taką reakcję nazywa się **eliminacją dwucząsteczkową E2**.

$$\text{Szybkość reakcji E2} = k[\text{RX}][\text{B}^\ominus]$$

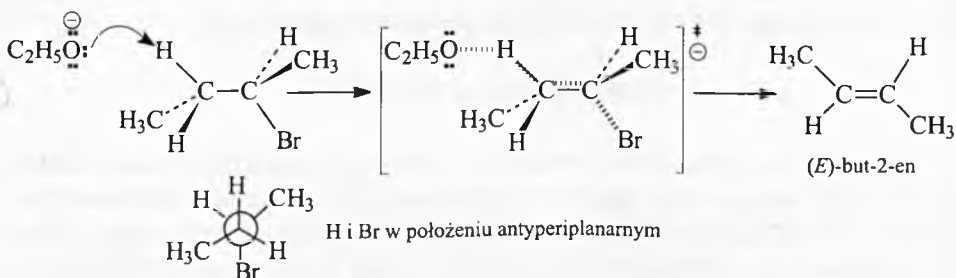
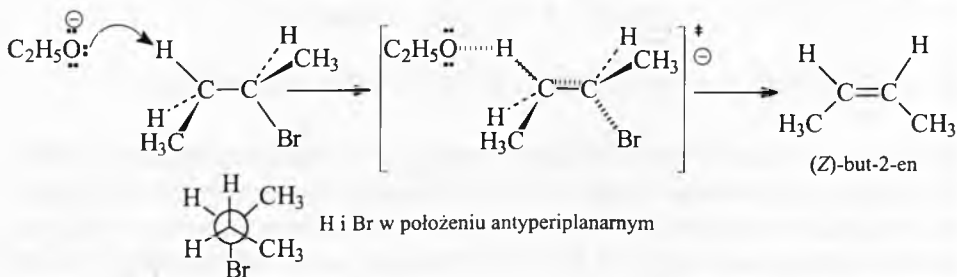
Mechanizm tej reakcji jest następujący. Zasada atakuje atom wodoru znajdujący się przy atomie węgla sąsiednim do atomu węgla związanego z atomem fluorowca. Dla zajścia reakcji jest niezbędne, aby atakowany atom wodoru i atom X znajdowały się w konformacji antyperiplanarnej (czyli *s-trans*). Reakcja jest procesem dwucząsteczkowym i jednoetapowym. W stanie przejściowym następuje jednoczesne tworzenie się wiązania B-H i drugiego wiązania C=C oraz rozpad wiązań H-C i C-X:



Charakterystyczne cechy reakcji E2 zostaną przedstawione na przykładzie eliminacji bromowodoru z 2-bromobutanu zachodzącej pod wpływem alkoholowego roztworu etanolanu sodu. Głównym produktem reakcji jest but-2-en. Taki przebieg jest zgodny z empiryczną **regułą Zajcewa**, według której eliminacja prowadzi do powstania w przewodzie alkenu, w którym wiązanie C=C zawiera możliwie największą liczbę podstawników alkilowych. Przykładem jest reakcja eliminacji 2-bromobutanu zachodząca pod wpływem etanolanu sodu:

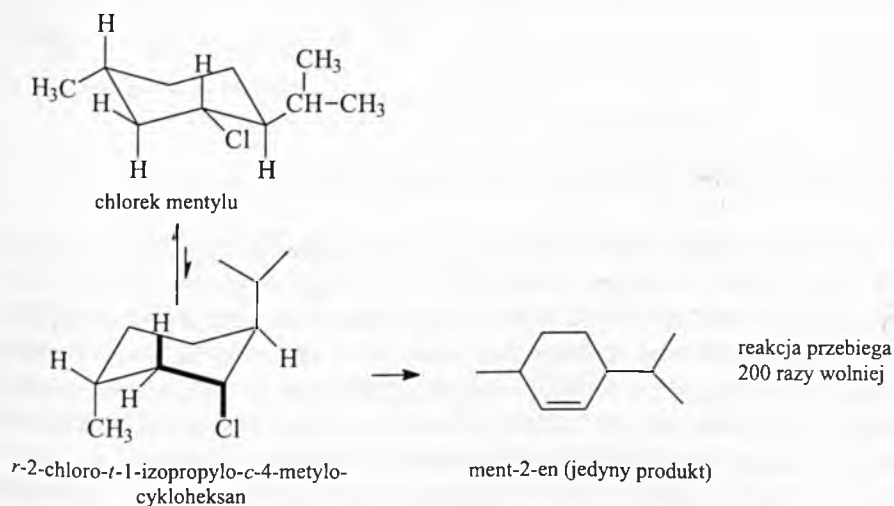
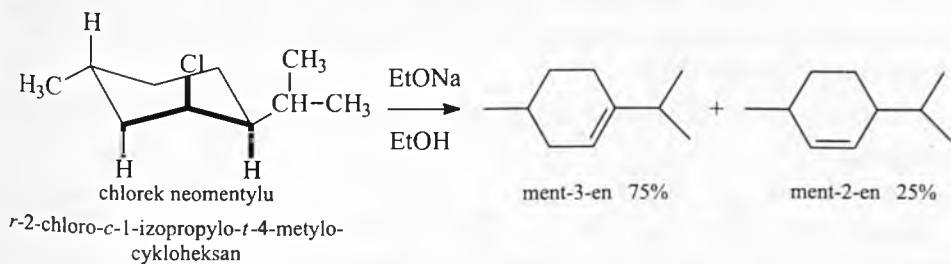


W mieszaninie poreakcyjnej znajduje się zarówno *E* jak i *Z* izomer but-2-enu. Powstanie każdego z nich wymaga przyjęcia przez substrat innej konformacji:



Populacja konformacji zależy od jej trwałości. W konformacji, z której powstaje izomer *Z*, grupa metylowa przy atomie C3 znajduje się w położeniu synklinalnym zarówno w stosunku do drugiej grupy metylowej jak i do atomu bromu. W drugim przypadku wspomniane grupy znajdują się odpowiednio w konformacjach antyperiplanarnej i synklinalnej; naprężenia steryczne są w tym przypadku mniejsze a energia tak ułożonej cząsteczki niższa. Dlatego populacja cząsteczek o tej konformacji jest większa, a co za tym idzie większa jest szybkość powstawania izomeru *E*.

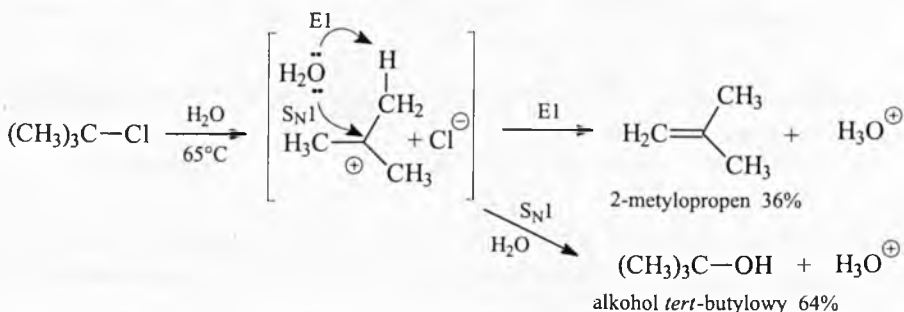
Znaczenie konieczności przyjęcia przez substrat właściwej konformacji dla zajścia eliminacji E2 w sposób spektakularny ilustruje reakcja chlorku neomentylu i chlorku mentylu z etanolanem sodu w etanolu:



W pierwszym przypadku powstają dwa alkeny: w konformacji pierścienia o niższej energii (dwa podstawniki ekwatorialne) aksjalny atom bromu sąsiaduje z dwoma atomami wodoru znajdującymi się w konformacjach *s-trans*. Zgodnie z regułą Zajcewa alken bardziej podstawiony powstaje w przewadze. W trwałej konformacji chlorku mentylu (wszystkie podstawniki w pozycjach ekwatorialnych) żaden z atomów wodoru nie zajmuje względem atomu chloru położenia odpowiedniego do zajścia reakcji. Natomiast w drugim konformerze krzesłowym tego związku, znacznie mniej trwałym niż pierwszy (wszystkie podstawniki aksjalne), tylko jeden atom wodoru jest w pozycji antyperiplanarnej w stosunku do atomu bromu. Na skutek tego reakcja przebiega bardzo powoli (mała populacja odpowiedniego konformera), niezgodnie z regułą Zajcewa i prowadzi do powstania tylko jednego produktu.

9.2.4. ELIMINACJA JEDNOCZĄSTECZKOWA DWUETAPOWA E1

Reakcja eliminacji może także przebiegać według mechanizmu **jednocząsteczkowego dwuetapowego** określanego symbolem **E1**. Reakcja tego typu towarzyszy zwykle reakcji S_N1 . W obydwu reakcjach w pierwszym etapie powstaje odpowiedni karbokation, który następnie może przereagować z nukleofilem (S_N1) lub wyliminować proton (E1):

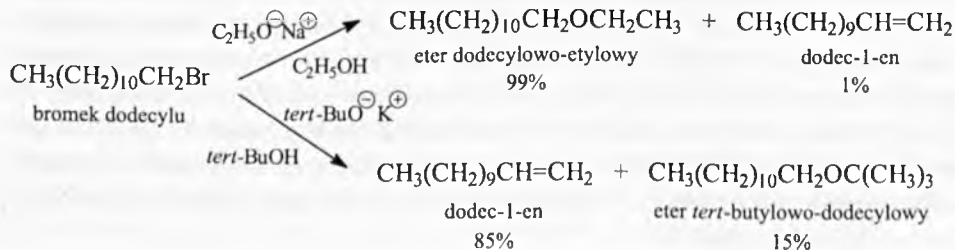


9.2.5. DODATKOWE UWAGI DOTYCZĄCE REAKCJI S_N I E

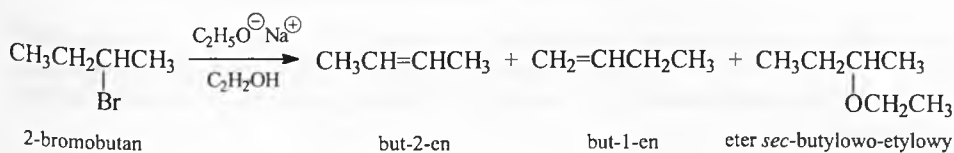
Jak wcześniej wspomniano, nukleofile mają jednocześnie właściwości zasadowe. Z tego powodu reakcjom substytucji towarzyszą zawsze reakcje eliminacji. Otrzymywanie mieszaniny produktów jest niekorzystne z punktu widzenia syntezy organicznej. Dalej omówiony zostanie wpływ takich czynników, jak temperatura, budowa halogenku i rodzaj rozpuszczalnika na proporcję otrzymywanych produktów podstawienia i eliminacji. Niezależnie od mechanizmu reakcji podwyższenie temperatury powoduje wzrost ilości produktów eliminacji.

W przypadku reakcji $S_N1/E1$ o kierunku reakcji decyduje przede wszystkim struktura halogenku. Rola nukleofilu jest tu ograniczona, ponieważ nie bierze on udziału w etapie decydującym o szybkości procesu.

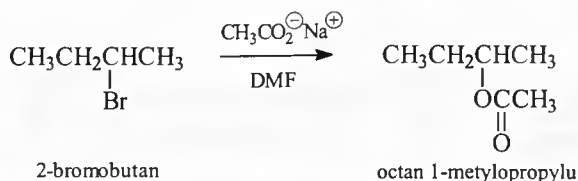
W przypadku reakcji $S_N2/E2$ sytuacja jest bardziej złożona. Halogenki pierwszorzędowe ulegają głównie reakcjom podstawienia nawet wtedy, gdy nukleofile są silnymi zasadami, jak np. acetylenki czy alkoholany. Wyjątkiem jest *tert*-butoksylan potasu, z którym halogenki pierwszorzędowe dają głównie produkty eliminacji.



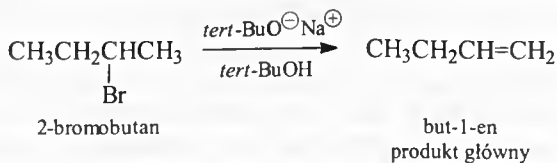
Halogenki drugorzędowe trudniej ulegają podstawieniu, dlatego głównymi produktami ich reakcji z nukleofilami, które są mocnymi zasadami, jak alkohola-ny, wodorotlenki czy acetylenki, są alkeny. W reakcji 2-bromobutanu z etanola-nem sodu w etanolu głównym produktem jest mieszanina alkenów (ok. 80%), w której przeważają diastereoizomery but-2-enu:



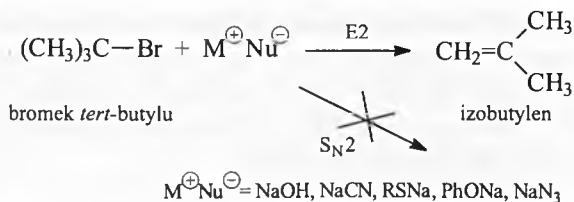
Halogenki drugorzędowe w reakcji z nukleofilami będącymi słabymi zasa-dami (CN^- , RS^- , N_3^- , I^- , RCO_2^-) dają prawie wyłącznie produkty podstawie-nia, np.:



Często w reakcji eliminacji mogą powstawać dwa izomeryczne alkeny posia-dające większą lub mniejszą liczbę grup alkilowych przy wiązaniu podwójnym (izomery konstytucyjne) (por. eliminację HCl z chlorku neomentylu). Pierwszy z wymienionych kierunków reakcji określa się jako zgodny z regułą Zajcewa, a drugi, jako **zgodny z regułą Hofmanna**. Na względną ilość powstających izo-merów ma wpływ wielkość użytej zasady. Stosując zasady objętościowo duże, otrzymuje się większe ilości alkenów powstających zgodnie z regułą Hofmanna, a więc mniej podstawionych. Działając na 2-bromobutan *tert*-butoksylenem sodu, uzyskuje się głównie but-1-en, zaś pod wpływem etanolanu sodu – but-2-en (zob. rozdz. 9.2.3):

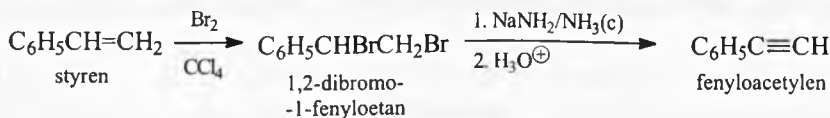
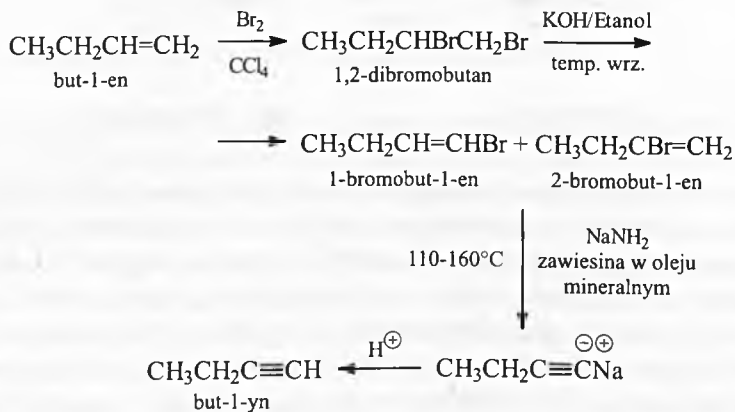


Halogenki trzeciorzędowe nie ulegają reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$, natomiast łatwo wchodzą w reakcję eliminacji E2 i to nawet z nukleofilami o słabszej zasadowości niż jon wodorotlenowy:



Z tego właśnie powodu niemożliwe jest na przykład utworzenie wiązania C–C w reakcji jonu acetylenkowego i halogenku alkilowego drugo- i trzeciorzędowego (patrz alkiiny).

Halogenki winylowe w żadnych warunkach nie ulegają reakcji substytucji nukleofilowej. Silne zasady mogą eliminować z nich halogenowodór. Wykorzystuje się to do otrzymywania alkinów z alkenów. Najpierw alken przekształca się w dibromoalkan, z którego następnie eliminuje się dwie cząsteczki bromowodoru, np.:

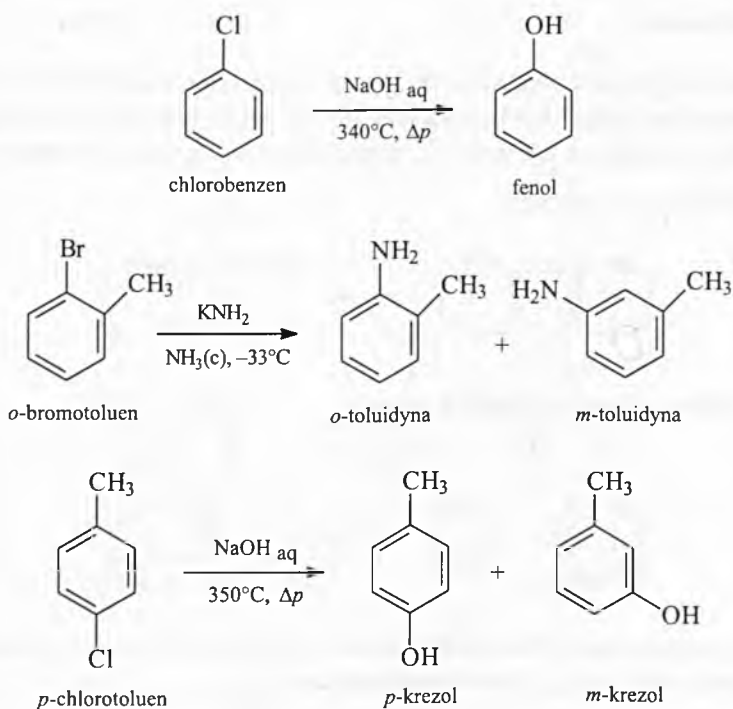


Alkoholowy roztwór KOH jest odczynnikiem odpowiednim do eliminacji halogenowodoru ze związków alifatycznych. Eliminacja halogenowodoru tą metodą z pochodnych winylowych, o ile w ogóle możliwa, wymaga znacznie podwyższonej temperatury. Dlatego do przekształcania halogenków winylowych w pochodne acetyleny stosuje się silniejsze zasady, np. amidek sodu.

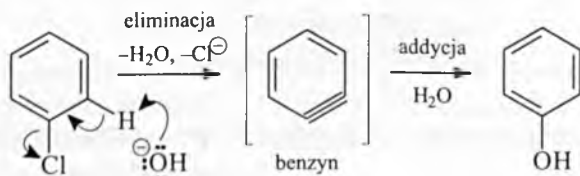
9.3. PODSTAWIENIE ATOMU FLUOROWCA W HALOGENKACH ARYLOWYCH

9.3.1. REAKCJA ELIMINACJI-ADDYCJI

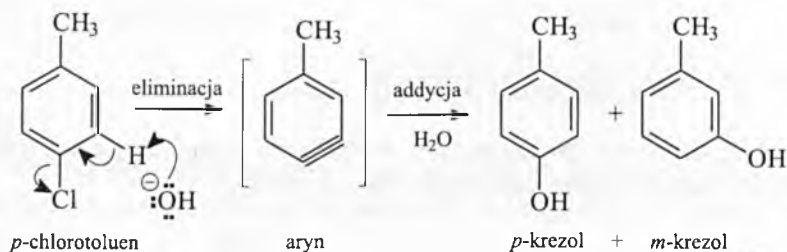
Podstawienie fluorowca związanego z pierścieniem aromatycznym innym nukleofilem jest bardzo trudne. Ilustrują to podane reakcje:



Reakcje te wymagają zastosowania albo ostrych warunków (Δt , Δp), albo bardzo silnych zasad (np. NH_2^-) i przebiegają według **mechanizmu eliminacji-addycji**. W pierwszym etapie tej reakcji następuje eliminacja halogenowodoru z wytworzeniem bardzo reaktywnego produktu pośredniego, tzw. **arynu**, do którego przyłącza się cząsteczka kwasu sprzężonego z użytą zasadą:



Drugi etap przebiega często nieregioselektywnie, co, jak w podanym przykładzie *p*-chlorotoluenu, prowadzi do powstania mieszaniny związków izomerycznych:

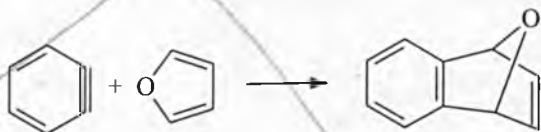


Czas życia benzynu jest bardzo krótki, przez co jego obecności nie da się stwierdzić żadnymi metodami fizykochemicznymi. O jego istnieniu świadczą pewne reakcje, np. dimeryzacja lub reakcja Dielsa-Aldera z aktywnymi dienami.

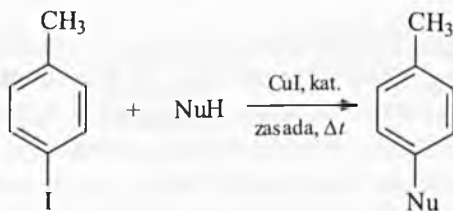
Reakcja dimeryzacji benzynu:



Reakcja Dielsa-Aldera benzynu z furanem:



Reakcję podstawienia fluorowca w bromo- i jodoarenach skutecznie katalizują **sole miedzi(I)** (najczęściej stosuje się jodek miedzi(I)):



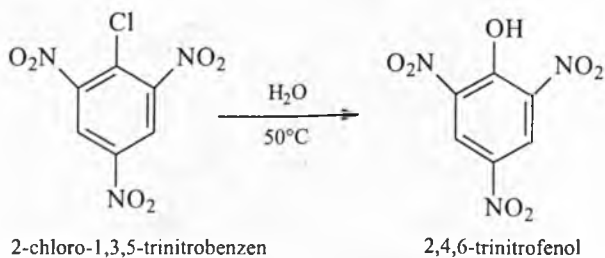
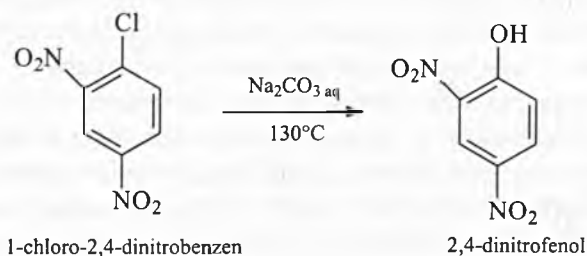
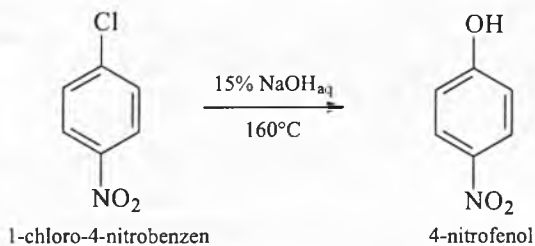
$\text{NuH} = \text{ROH}, \text{ArOH}, \text{R}, \text{R}'\text{NH}, \text{RSH}, \text{ArSH}$
 zasada = $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{Na}_3\text{PO}_4, \dots$

Reakcja ta jest szeroko stosowana w syntezie, np. aromatycznych eterów, amin, sulfidów itp.

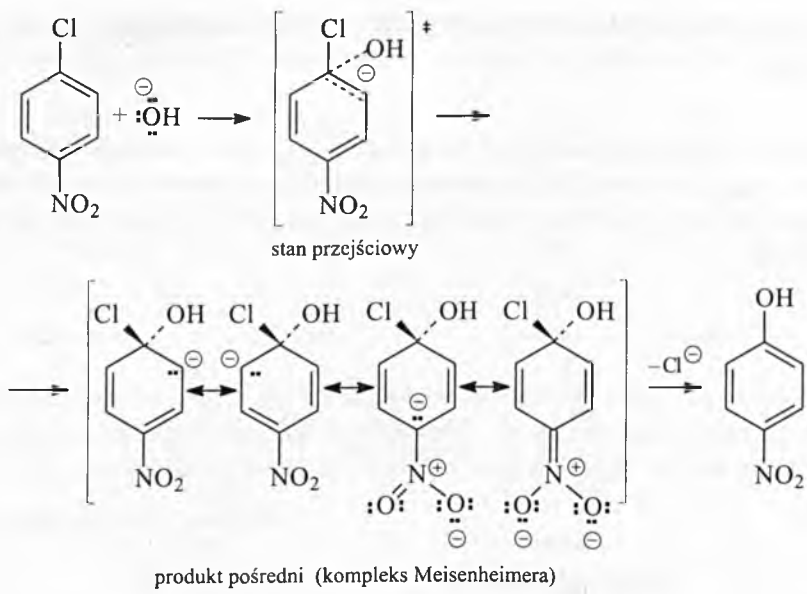
9.3.2. REAKCJA AROMATYCZNEJ SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ

S_NAr

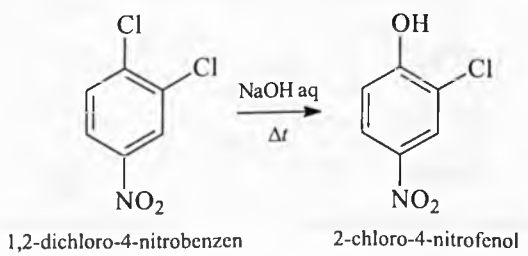
Podstawienie halogenopochodnej aromatycznej grupami elektroakceptorowymi w pozycjach *orto* i/lub *para* w zasadniczy sposób zwiększa ruchliwość fluorowca. Reakcja przebiega najłatwiej, kiedy takimi podstawnikami są grupy nitrowe, np.:



W przypadku tak podstawionych związków reakcja przebiega według innego mechanizmu niż omówiona w rozdz. 9.3.1 reakcja halogenopochodnych z podstawnikami elektronodonorowymi. Jest to reakcja dwucząsteczkowa i dwuetapowa, nazywana reakcją **addycji-eliminacji**.



Po dostarczeniu do reagującego układu energii równej energii aktywacji, tworzy się stan przejściowy, który przekształca się następnie w dosyć trwały związek pośredni (niektóre z tego typu związków udało się wyodrębnić). Odszczepienie anionu chlorkowego przywraca aromatyczność pierścieniowi. Należy przypuszczać, że rozkład elektronów w kompleksie aktywnym jest podobny do rozkładu elektronów w związku przejściowym. Stabilizujący wpływ podstawników elektronoakceptorowych, takich jak NO₂, SO₃H, CN, N₂⁺ itp. w pozycjach *orto* i *para* wiąże się ze zwiększeniem efektywności delokalizacji ładunku ujemnego. Należy podkreślić, że halogenki arylowe podstawione wymienionymi grupami w pozycji *meta* nie ulegają omawianej reakcji, np.:



Szereg reaktywności halogenopochodnych w reakcji S_NAr jest odwrotny niż w reakcji S_N2:



9.4. ZESTAWIENIE REAKTYWNOŚCI HALOGENOPOCHODNYCH

Budowa halogenku	Silny Nu np. NaOH w H ₂ O, CN ⁻ , N ₃ ⁻	Silna B np. KOH w etanolu, <i>tert</i> -BuO ⁻	Słabszy Nu, słaba B np. H ₂ O, alkohol
Alifatyczne I-rz.	S _N 2 (E2)	S _N 2 (KOH), E2 (<i>tert</i> -BuOK)	Nie reagują
Alifatyczne II-rz.	S _N 2, E2 (wolniej niż I-rz.)	E2	S _N 1, E1 (wolniej niż III-rz.)
Alifatyczne III-rz.	E2	E2	S _N 1, E1
Benzyłowe i allylowe	S _N 2, (I i II-rz.)	E2 (III-rz.)	S _N 1, E1 (I, II i III-rz.)
Winyłowe	Nie reagują w powyższych warunkach. Pod wpływem silnych zasad i w podwyższonej temp. mogą ulegać reakcji eliminacji E2.		
Fenyłowe bez grup NO ₂ w pozycjach <i>o</i> i <i>p</i>	Eliminacja-addycja, Δ <i>t</i> , Δ <i>p</i>		—
Fenyłowe z grupami NO ₂ w pozycjach <i>o</i> i <i>p</i>	S _N Ar Addycja-eliminacja	—	—

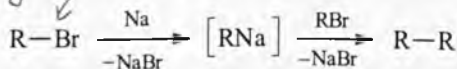
10

ZWIĄZKI METALOORGANICZNE

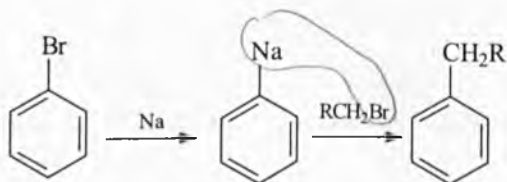
10.1. ZWIĄZKI SODOORGANICZNE

Związki metaloorganiczne, czyli takie, w których jest obecne **wiązanie między atomem węgla a atomem metalu**, bardzo często otrzymuje się w reakcji halogenopochodnych (z wyjątkiem fluorozwiązków) z metalami. Pierwszymi opisanymi związkami tego typu były związki sodoorganiczne. Charakteryzują się one nietrwałością i dużą reaktywnością. Reagują na przykład w trakcie otrzymywania z halogenkiem alkilowym, dając węglowodór posiadający podwójną w stosunku do halogenku liczbę atomów węgla (**reakcja Wurtza**). W reakcji tej substratem może być wyłącznie halogenek pierwszorzędowy:

R. Wurtza - tylko halogenki I rzędowe



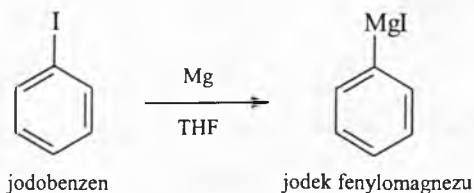
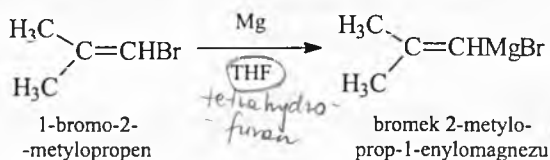
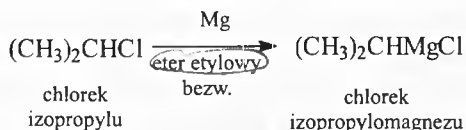
Związki arylosodowe są trwalsze i znalazły zastosowanie w syntezie alkilarenów. Reakcja ta przebiega bez przegrupowania szkieletu węglowego grupy alkilowej (**reakcja Wurtza-Fittiga**):



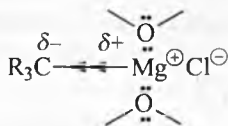
Obecnie związki sodoorganiczne mają w syntezie marginalne znaczenie.

10.2. ZWIĄZKI MAGNEZOORGANICZNE

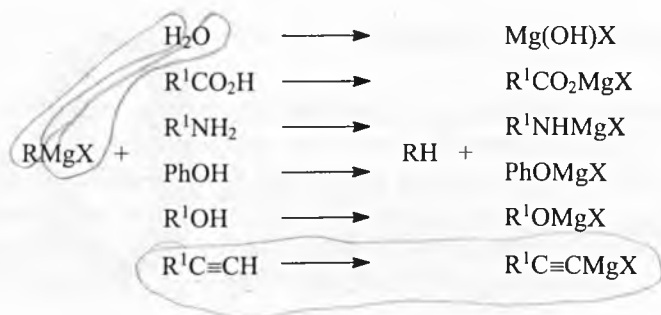
Związki magnezoorganiczne, czyli **związki Grignarda**, znalazły szerokie zastosowanie w syntezie. Otrzymuje się je w reakcji każdego typu i rzędowości halogenopochodnych (z wyjątkiem fluorozwiązków) z metalicznym magnezem. Rozpuszczalnikami używanymi przy ich otrzymywaniu są bezwodne etery, najczęściej eter dietylowy lub tetrahydrofuran, które, dzięki możliwości tworzenia kompleksów z atomem magnezu, doskonale rozpuszczają produkt, np.:



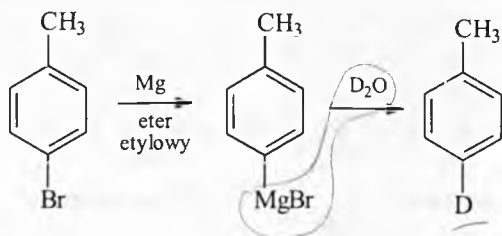
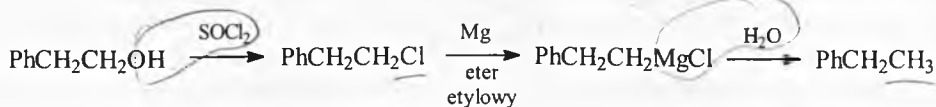
Wiązanie między atomami węgla i magnezu jest wiązaniem kowalencyjnym, ale z powodu różnicy elektroujemności obu atomów jest ono w znacznym stopniu spolaryzowane. Atom węgla jest obdarzony cząstkowym ładunkiem ujemnym, dzięki czemu wykazuje silne właściwości zasadowe i nukleofilowe.



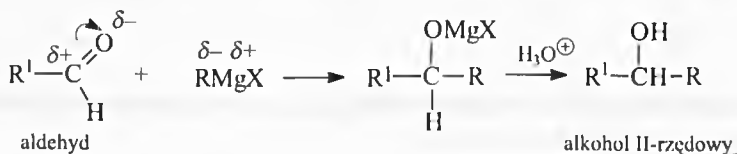
Zasadowość związków Grignarda przejawia się w ich skłonności do reakcji z nawet bardzo słabymi kwasami, np.:

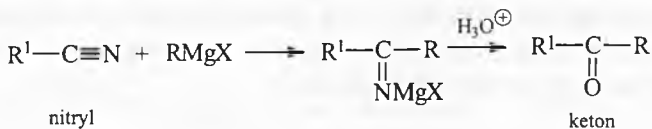
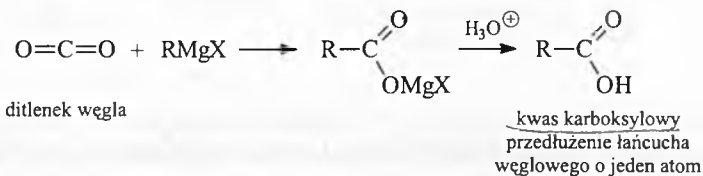
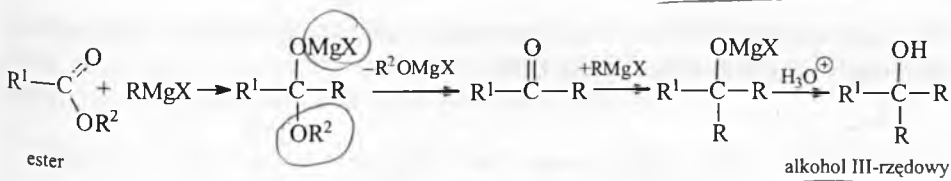
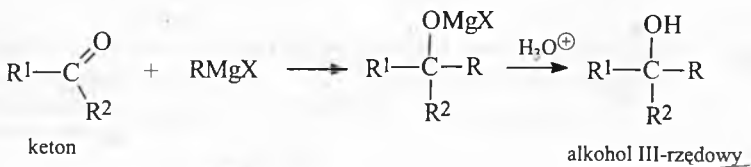
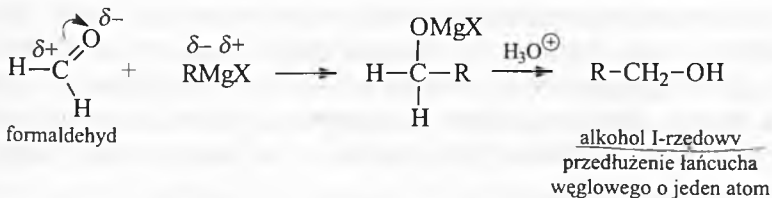


Produktami tych reakcji są węglowodór i odpowiednia pochodna fluorowcomagnezu. Warto zwrócić uwagę na ostatnią z wymienionych reakcji, w której z halogenku alkylomagnezu otrzymuje się halogenek alkinylomagnezu. Jest to dogodna metoda syntezy tego typu związków. Hydrolizę związków Grignarda wykorzystuje się także, np. do zastąpienia grupy hydroksylowej atomem wodoru lub do wprowadzenia atomu deuteru w wybraną pozycję cząsteczki. Przykłady wykonania takich przekształceń są podane poniżej:



Z przedstawionych właściwości związków magnezoorganicznych wynika, że ich otrzymywanie i reakcje z ich udziałem muszą się odbywać w warunkach bezwodnych. Ponadto wszystkie reagenty używane w reakcjach zachodzących z udziałem związków magnezoorganicznych nie mogą posiadać kwaśnych atomów wodoru, a także grupy nitrowej, karbonylowej i cyjanowej. Reakcjami ważnymi z punktu widzenia syntezy jest nukleofilowe przyłączenie związków magnezoorganicznych do spolaryzowanych wiązań wielokrotnych. Przykłady takich reakcji z zaznaczeniem klasy związków, jakie mogą być w ten sposób syntetyzowane, przedstawione są poniżej:

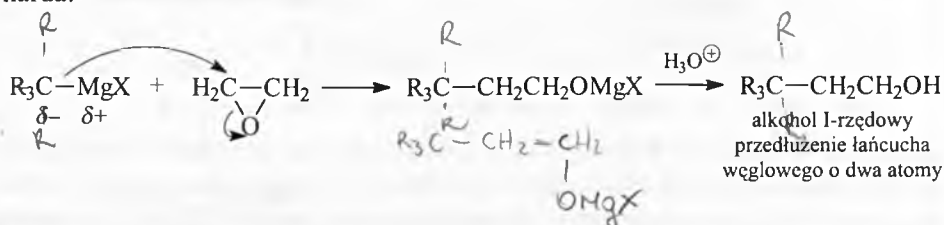




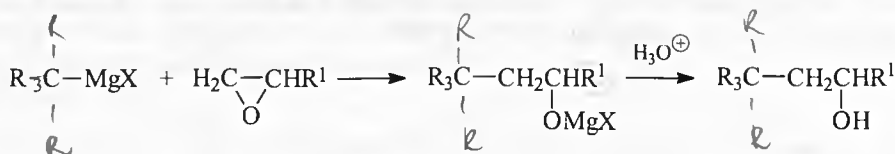
R, R¹ = alkil, aryl, alk-1-enyl, alk-1-ynyl

Warto zwrócić uwagę na różnicę w reakcjach z udziałem estrów i nitryli. W pierwszym przypadku przyłączenie pierwszej cząsteczki związku Grignarda daje addukt, który samorzutnie rozpada się do ketonu. Reakcji nie można zatrzymać na tym etapie, ponieważ keton, będąc bardziej reaktywnym niż ester, reaguje z drugą cząsteczką związku magnezoorganicznego, co prowadzi do powstania alkoholu trzeciorzędowego, w którym przy atomie węgla związanym z grupą hydroksylową znajdują się dwa takie same podstawniki pochodzące od związku Grignarda. W podobny sposób reagują chlorki kwasowe. Przyłączenie związku magnezoorganicznego do wiązania potrójnego w nitrylu daje trwałą w warunkach reakcji sól ketoiminy, która podczas hydrolizy łatwo przekształca się w keton.

Związki magnezoorganiczne biorą udział w niektórych reakcjach substytucji nukleofilowej. Jedną z bardziej pożytecznych reakcji tego typu jest reakcja z oksiranami. Przebieg tej reakcji przypomina substytucję nukleofilową dwucząsteczkową. W reakcji z tlenkiem etylenu otrzymuje się alkohol posiadający łańcuch węglowy o dwa atomy dłuższy niż halogenek, z którego powstał związek Grignarda:

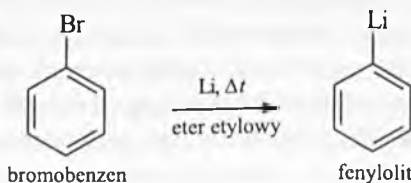
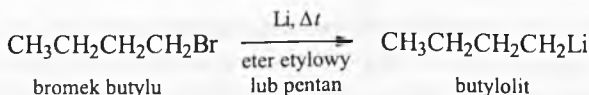


Jeśli oksiran jest podstawiony niesymetrycznie, to nukleofil atakuje niżej rzędowy atom węgla trójczłonowego pierścienia:



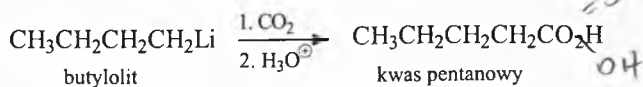
10.3. ZWIĄZKI LITOORGANICZNE I MIEDZIOORGANICZNE

Związki litoorganiczne otrzymuje się z dowolnej jodo- lub bromopochodnej (chloropochodne reagują gorzej) przez ogrzewanie z metalicznym litem w eterze lub węglowodorze (np. pentanie lub heksanie):

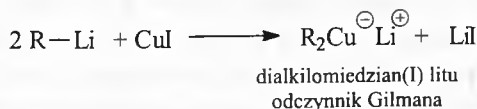


Podobnie jak związki magnezoorganiczne wykazują właściwości zasadowe i nukleofilowe, ale ze względu na dalej posuniętą polaryzację wiązania C-Li (większa różnica elektroujemności między tymi pierwiastkami) ich reaktywność jest większa.

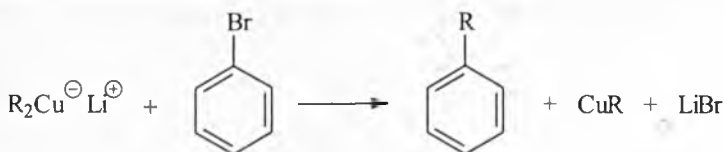
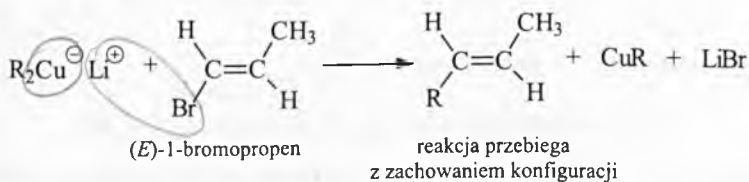
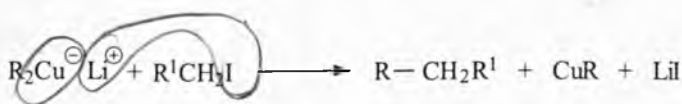
Zasadniczo można je używać we wszystkich wymienionych poprzednio przy omawianiu związków Grignarda reakcjach (patrz, np. reakcja butylolitu z ditlenkiem węgla), ale ze względu na dużą wrażliwość na wilgoć i utlenianie (zapalają się na powietrzu) operowanie nimi jest trudniejsze. Niemniej roztwory związków litoorganicznych, zwłaszcza butylolitu i *tert*-butylolitu, w eterach i węglowodorach są dostępne w handlu i powszechnie stosowane w laboratoriach zwłaszcza jako mocne zasady.



W reakcji związków litoorganicznych z jodkiem miedzi(I) prowadzonej w niskiej temperaturze otrzymuje się **dialkilomiedziany(I) litu**, związki mniej reaktywne niż litoorganiczne i szeroko stosowane w syntezie:



Ich zaletą jest to, że reagują z bromkami lub jodkami pierwszorzędowych alkili, z bromkami lub jodkami typu winylowego i fenyłowego, z chlorkami kwasowymi a także z α, β -nienasyconymi związkami karbonyłowymi (zob. rozdz. 15.3) z utworzeniem nowego wiązania C-C, np.:



reakcja przebiega bez izomeryzacji łańcucha R



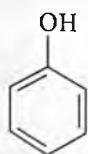
Ponadto, stosowana w reakcji jodo- lub bromopochodna może zawierać inne grupy funkcyjne, np. OH, CO₂H, COR, NO₂. Warto przypomnieć, że obecność tych grup uniemożliwiała reakcje związków je zawierających ze związkami lito- i magnezoorganicznymi.

11

ALKOHOLE I FENOLE

11.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

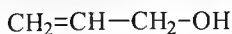
Związki, w których grupą funkcyjną jest grupa **OH**, czyli **grupa hydroksylowa** albo inaczej wodorotlenowa, dzielą się na: **alkohole** (grupa OH jest w nich związana z atomem węgla C_{sp^3} , $R-OH$, $R = \text{alkil}$), **fenoale** (grupa OH jest związana z aromatycznym atomem węgla, $Ar-OH$) i, będące na ogół związkami nietrwałymi, **enole** (grupa OH jest związana z atomem węgla C_{sp^2} alkenowego wiązania podwójnego, $C=C-OH$). Grupa OH w alkoholach może być związana z atomem węgla o różnej rzędowości. Stąd alkohole dzielą się na pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe. Specyficzną grupę stanowią te alkohole, w których grupa OH jest związana z atomem węgla C_{sp^3} , który sąsiaduje z alkenowym wiązaniem podwójnym $C=C$ (**alkohole typu allilowego**) lub z pierścieniem aromatycznym (**alkohole typu benzyłowego**). Przykłady związków hydroksylowych różnego typu przedstawiono na rys. 11.1.



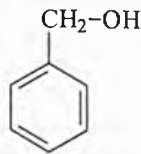
fenol



enol
(nietrwały)



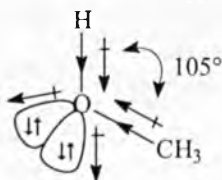
alkohol allilowy



alkohol benzyłowy

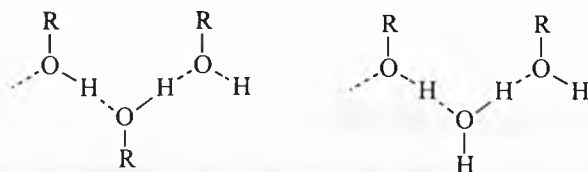
Rys. 11.1. Przykłady związków hydroksylowych różnego typu

Związki hydroksylowe są znacznie bardziej polarne niż węglowodory. Tlen jest pierwiastkiem bardziej elektroujemnym niż węgiel i wodór, dlatego wiązania $C-O$ i $O-H$ są spolaryzowane w kierunku zaznaczonym na wzorze:



O wielkości momentu dipolowego związków hydroksylowych decyduje także obecność i rozmieszczenie wolnych par elektronów atomu tlenu. Moment dipolowy metanolu wynosi 1,7 D.

Właściwości fizyczne związków hydroksylowych, odróżniające je od węglowodorów i fluorowcówęglowodorów, wynikają w głównej mierze z ich zdolności do tworzenia **wiązań wodorowych**, będących oddziaływaniem między hydroksylowym atomem wodoru jednej cząsteczki i elektronami atomu tlenu innej cząsteczki alkoholu lub innego związku, np. wody:



Na skutek takich oddziaływań następuje **asocjacja cząsteczek** – powstają aglomeraty. Z tego powodu temperatura wrzenia alkoholi jest znacznie wyższa od temperatury wrzenia węglowodorów o porównywalnej masie cząsteczkowej i jest ona tym wyższa, im więcej grup hydroksylowych związek posiada (tab. 11.1). Wyższa energia potrzebna do przeprowadzenia alkoholu w stan gazowy wynika z konieczności rozrywania licznych wiązań wodorowych, których energia wynosi 17–34 kJ/mol.

Tabela 11.1. Porównanie temperatury wrzenia związków o podobnej masie cząsteczkowej nieposiadających i posiadających grupę hydroksylową

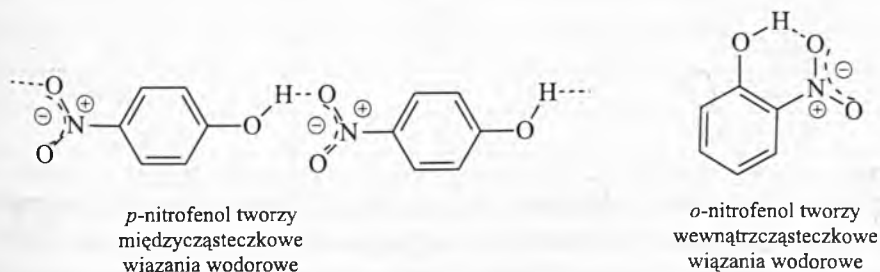
Związek	CH ₃ CH ₃	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	HOCH ₂ CH ₂ OH
Temperatura wrzenia [°C]	-88	+65	-42	+78	+97	+197

Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe są przyczyną zwiększonej rozpuszczalności alkoholi i fenoli w wodzie. Alkohole o małej masie cząsteczkowej mieszają się z wodą w każdym stosunku. Wraz ze wzrostem fragmentu hydrofobowego alkoholu, czyli łańcucha węglowego, jego rozpuszczalność w wodzie maleje. Wyższe alkohole jednowodorotlenowe są w wodzie nierozpuszczalne (tab. 11.2).

Tabela 11.2. Zależność rozpuszczalności alkoholi w wodzie od długości łańcucha alifatycznego

Alkohol	metylowy, etylowy, propylowy i <i>tert</i> -butylowy	butylowy	pentylowy	heksylowy
Rozpuszczalność w g na 100 ml H ₂ O	∞	8	2	1

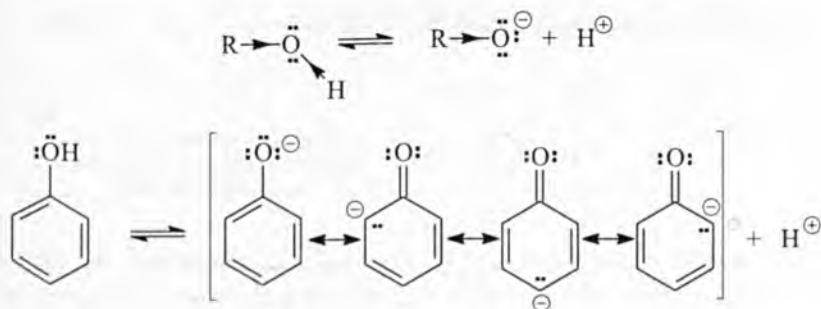
Również fenole dzięki międzycząsteczkowym wiązaniom wodorowym rozpuszczają się w wodzie lepiej niż inne związki aromatyczne. W 100 ml wody można rozpuścić ok. 9 g niepodstawionego fenolu, podczas gdy rozpuszczalność toluenu wynosi 0,06 g a fluorobenzenu 0,2 g. Tworzenie **międzycząsteczkowych wiązań wodorowych** między cząsteczkami fenoli wykorzystuje się nieraz do celów praktycznych. Istnienie takich wiązań zmniejsza znacznie prężność par związku w porównaniu z prężnością par związku, który takich wiązań nie tworzy. Związki takie można rozdzielić za pomocą destylacji z parą wodną. Przykładem może być rozdział mieszaniny *o*- i *p*-hydroksyacetonofenonów otrzymywanych w reakcji Friesa z octanu fenylu (zob. rozdz. 11.4.4) lub mieszaniny *o*- i *p*-nitrofenoli, produktów nitrowania fenolu (zob. rozdz. 11.4.2). W izomerach *orto* obu wyżej wymienionych związków występują mocne wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe (rys. 11.2), co uniemożliwia tworzenie wiązań międzycząsteczkowych, czyli asocjację cząsteczek. Dzięki temu prężność par tych związków jest znacznie większa od prężności par zasocjowanych izomerów *para* i dlatego destylują one z parą wodną znacznie szybciej.



Rys. 11.2. Międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe w nitrofenolach

11.2. KWASOWOŚĆ ALKOHOLI I FENOLI

Z powodu znacznej różnicy w elektroujemności atomów tlenu i wodoru wiązanie O–H jest mocno spolaryzowane i ma tendencję do heterolitycznego rozpadu, w wyniku którego powstaje proton i anion **alkoholanowy** lub **fenolanowy**:



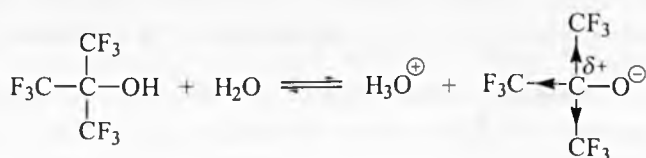
Stopień dysocjacji, który jest miarą kwasowości związku hydroksylowego, zależy od trwałości powstającego anionu. Należy oczekiwać, że aniony alkoholowe, w których grupa alkilowa, będąc podstawnikiem elektronodonorowym, nie ma możliwości delokalizacji ładunku ujemnego, są cząsteczkami mniej trwałymi niż aniony fenolanowe, w których, dzięki sprzężeniu $p-\pi$, ładunek jest zdelokalizowany i częściowo znajduje się w obrębie pierścienia aromatycznego.

Miarą kwasowości alkoholi i fenoli podobnie jak innych kwasów jest stała K_a (lub pK_a , zob. rozdz. 6). Usytuowanie alkoholi i fenoli wśród innych kwasów organicznych obrazują dane z tab. 11.3.

Tabela 11.3. Przybliżone wartości pK_a wybranych związków organicznych oraz wody i amoniaku

Kwas	pK_a	Sprzężona zasada
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{-H}$	~ 60	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{-(Li)}$
$\text{H}_2\text{N-H}$	~ 35	$\text{H}_2\text{N}^\ominus$
$\text{HC}\equiv\text{C-H}$	~ 22	$\text{HC}\equiv\text{C}^\ominus$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-H}$	16,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$
HO-H	15,7	HO^\ominus
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O-H}$	9,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\ominus$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-H}$	4,8	$\text{CH}_3\text{CO}_2^\ominus$

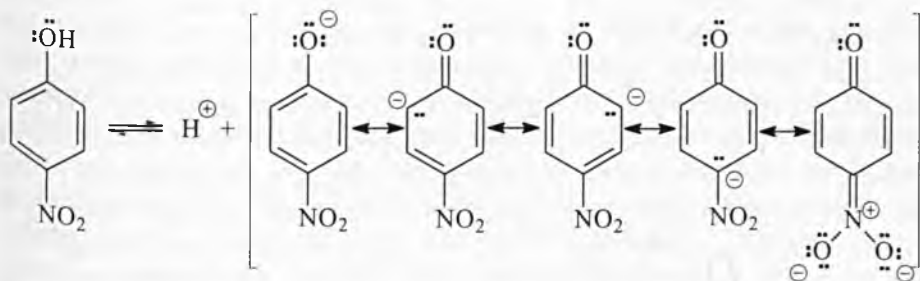
Kwasowość alkoholi mierzona w wodzie maleje ze wzrostem ich rzędowości i jak się przypuszcza, wynika to ze związanej z przeszkodami przestrzennymi efektywności solwatacji, a więc stabilizacji anionu alkoholowego przez cząsteczki wody. W roztworze metanol jest bardziej kwaśny ($pK_a = 15,5$) od etanolu ($pK_a = 16$) i alkoholu *tert*-butylowego ($pK_a = 18$), natomiast w fazie gazowej kwasowość alkoholu *tert*-butylowego jest większa niż metanolu. Drugim czynnikiem decydującym o kwasowości alkoholi jest wpływ indukcyjny podstawników. Podstawniki elektroakceptorowe stabilizują anion alkoholowy i zwiększają kwasowość alkoholu, np. wartość pK_a dla $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ wynosi 12,4, a dla $(\text{CF}_3)_3\text{COH} - 5,4$.



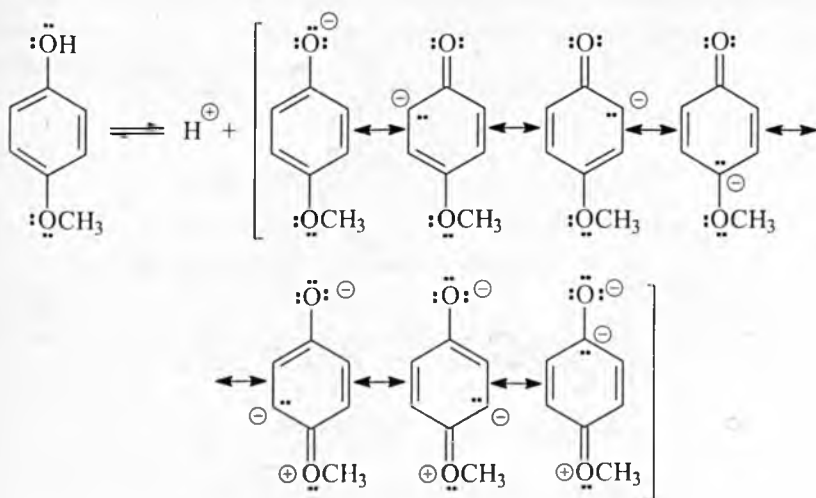
anion stabilizowany wpływem indukcyjnym grup CF_3 ; zwiększona kwasowość alkoholu

Na kwasowość fenoli mają wpływ podstawniki znajdujące się przy pierścieniu aromatycznym. Podstawniki elektroakceptorowe, zwłaszcza w po-

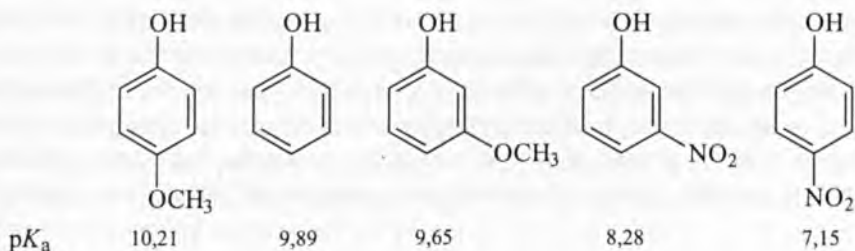
zycjach *orto* i *para* w stosunku do grupy hydroksylowej, zwiększają, a podstawniki elektronodonorowe w tych pozycjach, zmniejszają kwasowość fenolu. (Ta prawidłowość nie zawsze jest spełniona w przypadku fenoli podstawionych podstawnikami elektronodonorowymi w pozycji *meta*). Można to wytłumaczyć, rozpatrując delokalizację ładunku ujemnego w anionie fenolanowym; im jest ona efektywniejsza, tym stabilniejszy jest anion, a więc tym mocniejszym kwasem jest fenol. *p*-Nitrofenol jest mocniejszym kwasem niż fenol, ponieważ w delokalizacji ładunku ujemnego w jego anionie bierze dodatkowo udział grupa nitrowa.



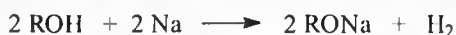
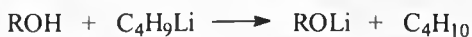
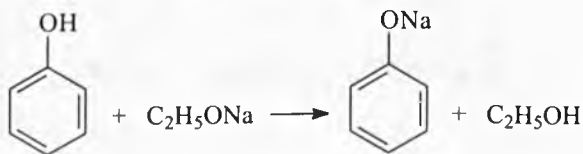
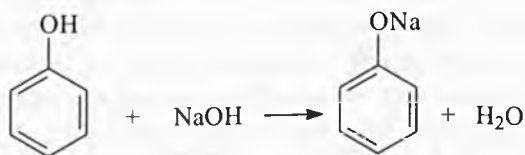
W anionie *p*-metoksyfenolanowym sprzężenie *p*- π z udziałem ujemnie naładowanego atomu tlenu konkuruje z podobnym sprzężeniem, w którym biorą udział orbitale *p* metoksyowego atomu tlenu. Sprzężenie to zmniejsza efektywność delokalizacji ładunku ujemnego, co powoduje, że *p*-metoksyfenol jest kwasem słabszym niż fenol.



Podane przykłady ilustrują wpływ podstawników na kwasowość fenoli:



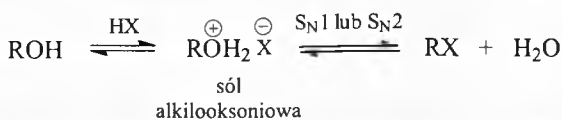
Biorąc pod uwagę powyższe informacje oraz pamiętając, że im słabszy jest kwas, tym silniejsza jest sprzężona z nim zasada oraz, że silniejsza zasada wypiera słabszą z kwasu, można wywnioskować w jakich reakcjach powstają fenolany (**sole fenoli**) i alkoholany (**sole alkoholi**) (zob. tab. 11.3). Fenolany otrzymuje się, działając na fenol zasadą sodową, a jeśli trzeba zachować środowisko bezwodne – alkoholaniem albo jeszcze silniejszą zasadą. Reakcja z wodorotlenkami służy do odróżniania fenoli od alkoholi. W przeciwieństwie do alkoholi, fenole rozpuszczają się w wodnych roztworach zasad (dając fenolany). Alkoholany nie można (z nielicznymi wyjątkami) otrzymywać w reakcji z wodorotlenkami sodu lub potasu w środowisku wodnym. Konieczne jest zastosowanie silniejszych zasad, takich jak np. wodorek sodu, butylolit czy amidek sodu i środowisko bezwodne. W praktyce alkoholany, np. sodu, najczęściej otrzymuje się, działając na alkohol metalicznym sodem lub wodorkiem sodu. Przykłady reakcji otrzymywania fenolanów i alkoholanów:



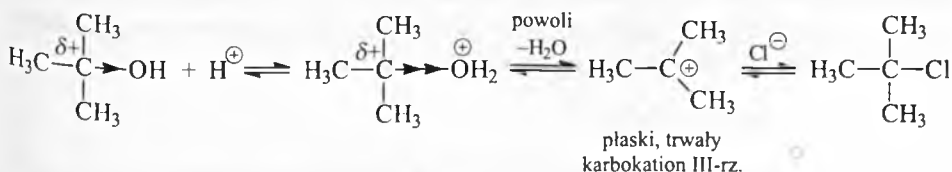
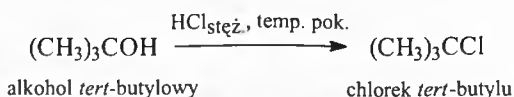
11.3. REAKCJE ALKOHOLI

11.3.1. REAKCJE Z HALOGENOWODORAMI

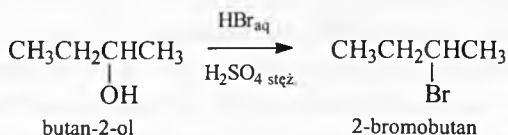
Przy omawianiu reakcji substytucji nukleofilowej zwrócono uwagę na to, że grupa hydroksylowa jest grupą **bardzo źle odchodzącą** i jej bezpośrednio podstawienie innym nukleofilem nie jest możliwe. Aby tego dokonać, należy najpierw przekształcić ją w grupę łatwiej odchodzącą. Jeden ze sposobów modyfikowania grupy hydroksylowej, polegający na jej protonowaniu, wykorzystuje się w reakcjach alkoholi z halogenowodorami. Wszystkie alkohole reagują z kwasami halogenowodorowymi, ale warunki reakcji zależą od rodzaju (np. od rzędowości) użytego alkoholu i rodzaju kwasu. W każdym przypadku pierwszym etapem reakcji jest protonowanie atomu tlenu grupy hydroksylowej. Powstała w ten sposób sól alkilooksoniowa ulega substytucji anionem halogenkowym (w przypadku alkoholi pierwszorzędowych), przy czym grupą odchodzącą jest trwała, obojętna cząsteczka wody, albo też ulega samorzutnemu rozpadowi na cząsteczkę wody i karbokation, który następnie reaguje z nukleofilem (w przypadku alkoholi drugo- i trzeciorzędowych):



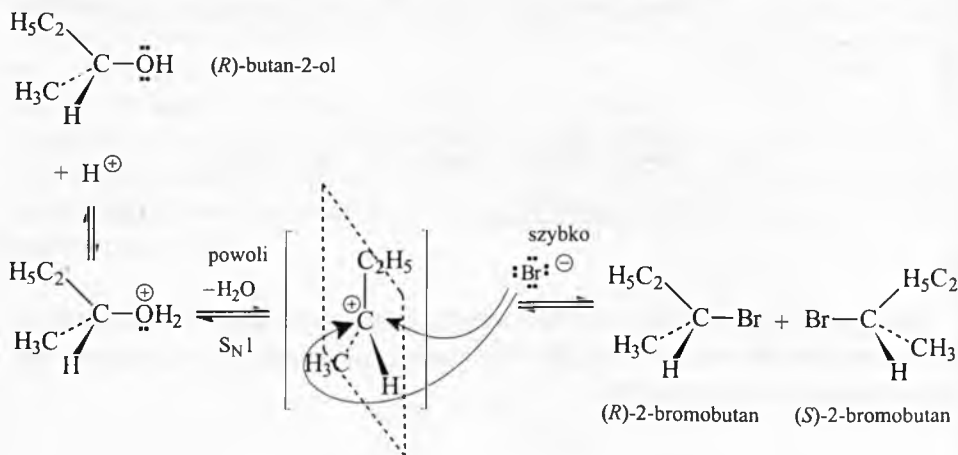
Wszystkie alkohole drugo- i trzeciorzędowe reagują ze stężonym kwasem jodowodorowym. Ponadto ze stężonymi kwasami bromowodorowym i solnym reagują alkohole trzeciorzędowe:



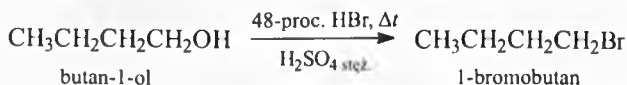
Do zajścia reakcji między tymi dwoma kwasami a alkoholami drugorzędowymi niezbędne jest użycie katalizatora, a mianowicie stężonego kwasu siarkowego albo fosforowego w przypadku kwasu bromowodorowego, a w przypadku kwasu solnego – chlorku cynku:

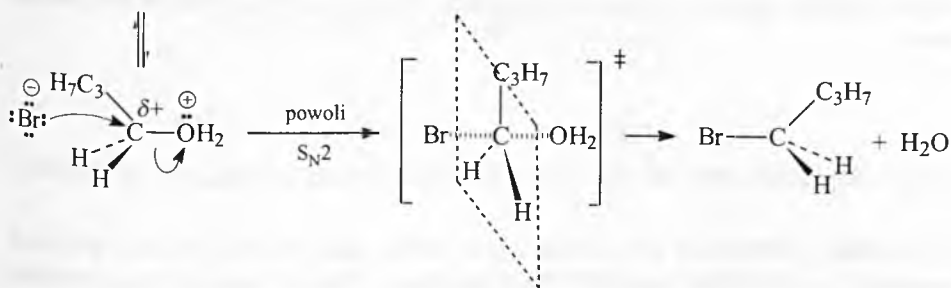


Reakcje alkoholi drugo- i trzeciorzędowych z kwasami halogenowodorowymi przebiegają według mechanizmu $\text{S}_{\text{N}}1$. Jeśli zatem do reakcji użyje się alkoholu optycznie czynnego, to produktem będzie **racemiczna mieszanina** fluorowcopolnych:

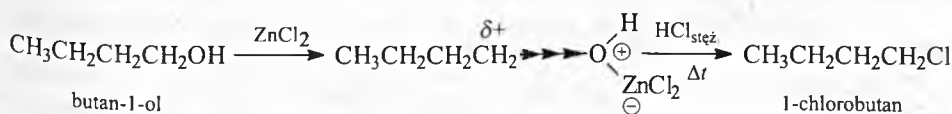


Alkohole pierwszorzędowe reagują z kwasami halogenowodorowymi w obecności katalizatorów. W przypadku kwasów bromo- i jodowodorowego są nimi stężony kwas siarkowy lub fosforowy. Ich zadaniem jest ułatwienie powstania soli oksoniowej. Reakcje przebiegają według mechanizmu $\text{S}_{\text{N}}2$:

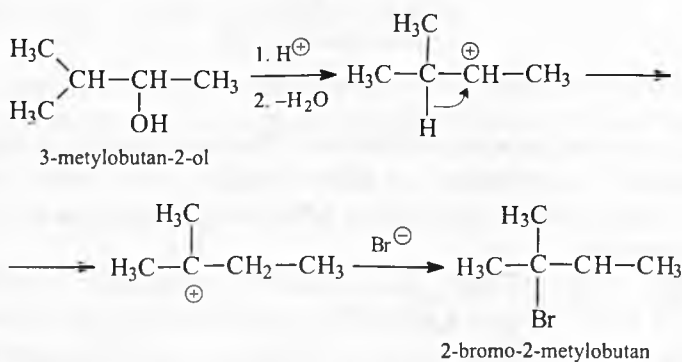




Anion chlorkowy jest słabszym nukleofilem niż anion jodkowy czy bromkowy, dlatego do zastąpienia grupy hydroksylowej atomem chloru podczas reakcji alkoholu pierwszorzędowego z kwasem solnym konieczne jest efektywniejsze osłabienie wiązania C–O, niż to, jakie następuje w wyniku protonowania atomu tlenu. Zadawalające osłabienie tego wiązania osiąga się, kompleksując alkohol, który dzięki posiadanym na atomie tlenu parom elektronów jest zasadą Lewisa, chlorkiem cynku (kwasem Lewisa):



O tym, że reakcja alkoholi drugo- i trzeciorzędowych z kwasami fluorowcowodorowymi przebiega według mechanizmu $\text{S}_{\text{N}}1$, świadczy zdarzające się w niektórych przypadkach inne położenie atomu fluorowca w produkcie w stosunku do położenia grupy hydroksylowej w substracie:

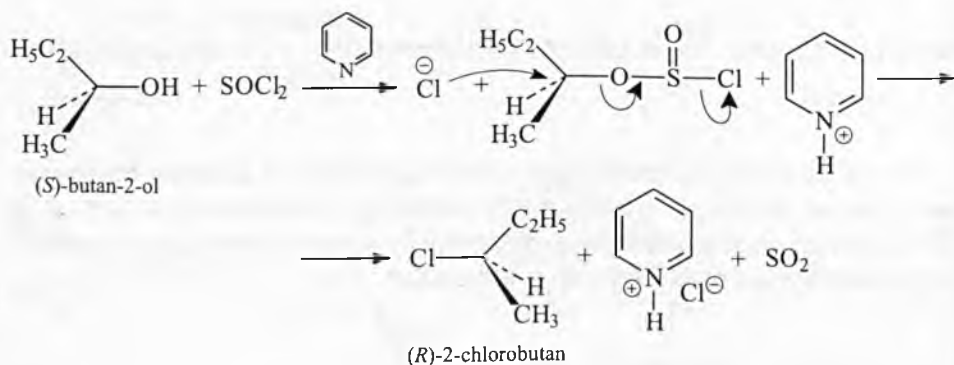


Taka sytuacja ma miejsce wtedy, gdy powstający karbokation może ulec przegrupowaniu do karbokationu trwalszego, wyżej rzędowego. Takie **przegrupowanie**

wania rzadko zdarzają się w reakcjach z udziałem alkoholi pierwszorzędowych, co potwierdza tezę, że w tym przypadku w reakcji nie bierze udziału karbokation.

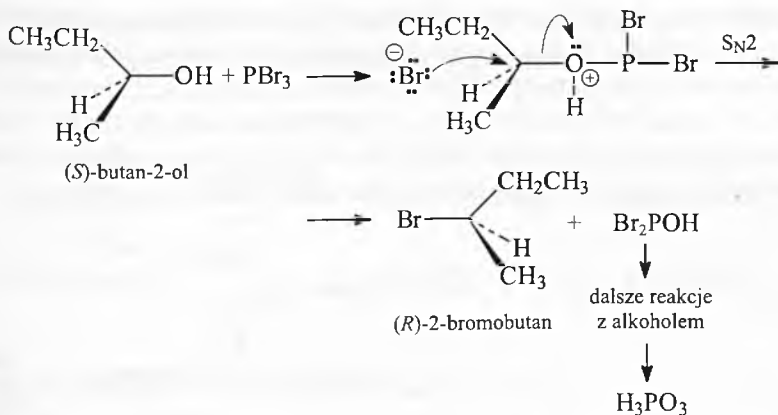
11.3.2. REAKCJE Z CHLORKIEM TIONYLU I HALOGENKAMI FOSFORU

Z alkoholi pierwszo- i drugorzędowych można otrzymywać chlorki alkilowe w reakcji z chlorkiem tionylu wobec pirydyny. Chlorek tionylu, który można traktować jako chlorek kwasu siarkowego(IV), w reakcji z alkoholem daje ester. W ten sposób źle odchodząca grupa hydroksylowa zostaje przekształcona w dobrze odchodzącą grupę estrową. Wydzielający się chlorowodór jest wiązany przez pirydynę, tworząc sól pirydyniową. Jest ona źródłem anionów chlorkowych, które w następnym etapie reagują z powstałym estrem według mechanizmu S_N2 . Jeśli do reakcji użyje się chiralny alkohol, to otrzymany chloroalkan będzie miał przeciwną do niego konfigurację absolutną:



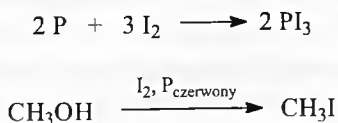
Jeśli reakcję optycznie czynnego alkoholu z chlorkiem tionylu prowadzi się bez dodatku pirydyny, to produktem jest chlorek alkilu o takiej samej konfiguracji co alkohol – reakcja przebiega z retencją konfiguracji. Reakcja ta ma marginalne znaczenie praktyczne.

W podobny sposób przebiega reakcja alkoholi z chlorkami i bromkami fosforu, PX_3 i PX_5 , które można traktować jako halogenki kwasów fosforowego(III) i fosforowego(V). W pierwszym etapie powstają estry odpowiedniego kwasu nieorganicznego, które następnie w reakcji S_N2 z odpowiednim anionem dają chlorki lub bromki alkilowe:



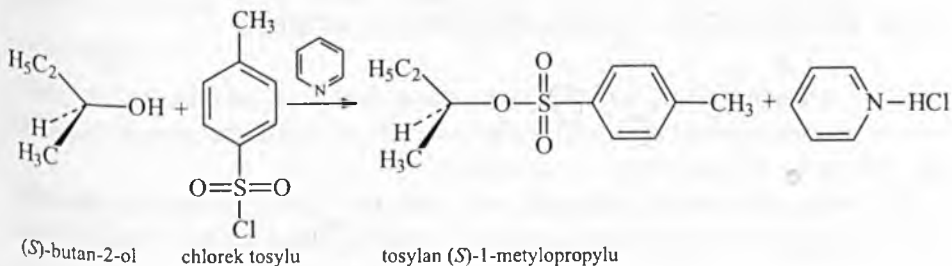
W reakcji alkoholi z halogenkami kwasu fosforowego(V) powstają jako produkty uboczne trihalogenki fosforylu ($\text{X}_3\text{P}=\text{O}$) oraz HX . Dlatego do otrzymywania halogenków alkilowych częściej stosuje się halogenki fosforu(III).

Halogenki fosforu są wrażliwe na wilgoć. Aby uniknąć związanych z tym praktycznych niedogodności można je generować *in situ* z mieszaniny czerwonego fosforu i bromu lub jodu. Na przykład, powstający w reakcji jodu z fosforem trijodek fosforu reaguje z alkoholem metylowym, dając jodek metylu.

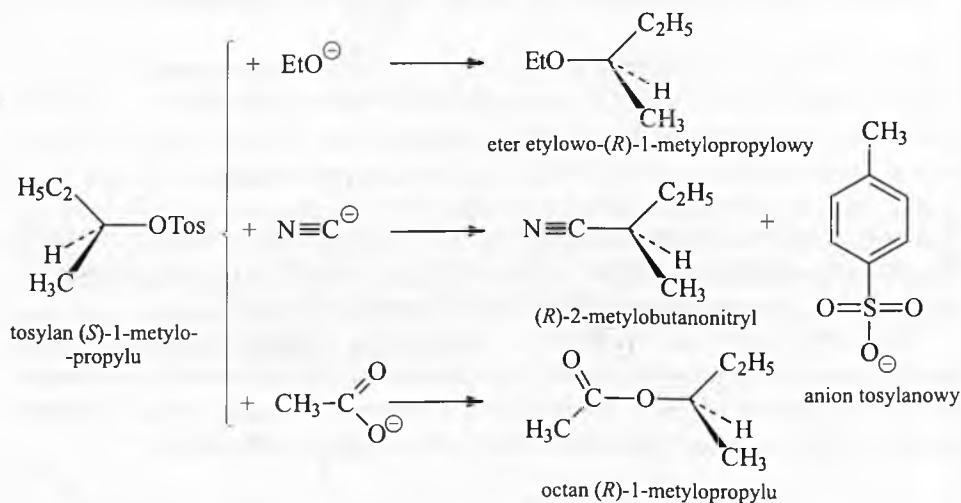


11.3.3. REAKCJE Z UDZIAŁEM TOSYLANÓW

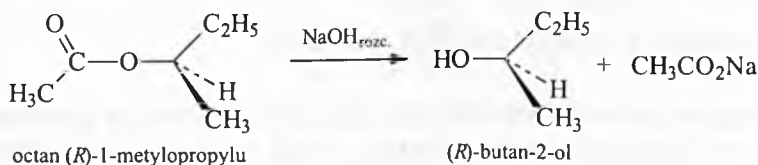
Bardzo dogodną metodą przekształcania grupy hydroksylowej w grupę łatwo odchodzącą jest jej estryfikacja za pomocą chlorku kwasu *p*-toluenosulfonowego (tzw. chlorku tosyłu):



Anion tosyłanowy jest jonem trwałym, bardzo łatwo ulegającym podstawieniu różnymi nukleofilami. Zaletą tosyłowych pochodnych alkoholi jest również to, że w porównaniu z halogenkami alkilu trudniej ulegają reakcji eliminacji E2. Na przykład, w reakcji bromku *sec*-butylu z etanolanem sodu głównym produktem jest mieszanina izomerycznych butenów, natomiast tosyłan *sec*-butylu (1-metylopropylu) daje w tych warunkach głównie produkt podstawienia, eter:



Warto zwrócić uwagę na ostatnią z przedstawionych reakcji. Jej produkt poddany hydrolizie zasadowej w łagodnych warunkach (małe stężenie zasady, niezbyt wysoka temperatura) da alkohol o przeciwnej konfiguracji absolutnej w stosunku do alkoholu wyjściowego:

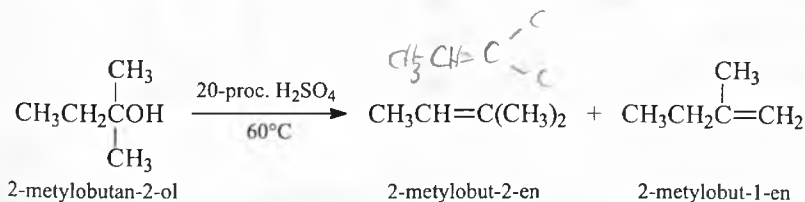


11.2.4. DEHYDRATAcja (ODWODNIENIE) ALKOHOLI

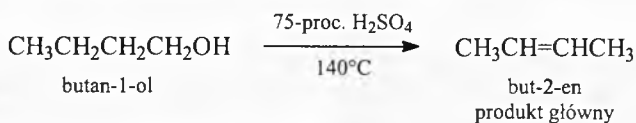
Alkohole odwadniają się, ogrzewając je ze stężonym kwasem siarkowym lub fosforowym. Warunki reakcji zależą od rzędowości alkoholu. Alkohole wyżej rzędowe odwadniają się w łagodniejszych warunkach.

W wyniku odwodnienia alkoholu otrzymuje się zwykle mieszaninę alkenów, przy czym przeważa powstający zgodnie z **regułą Zajcewa** alken bardziej pod-

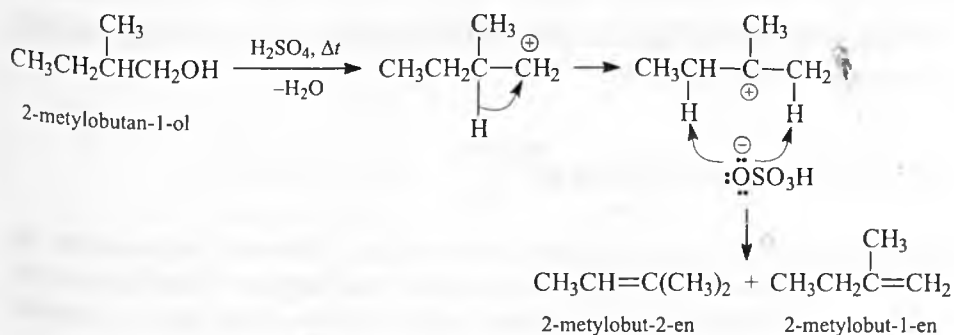
stawiony, czyli trwalszy. W reakcji odwodnienia 2-metylobutan-2-olu powstaje sześciokrotnie więcej 2-metylobut-2-enu niż 2-metylobut-1-enu:

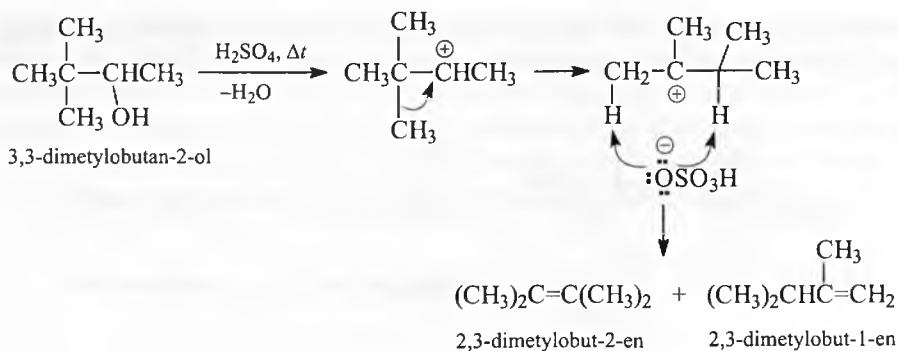


Podczas dehydratacji butan-1-olu powstaje but-2-en:



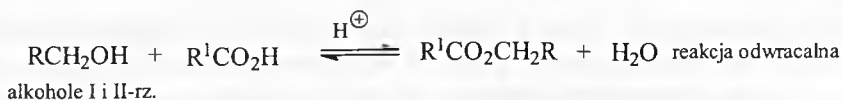
Należy zauważyć, że żaden z atomów węgla tworzących wiązanie podwójne w produkcie nie był związany z grupą hydroksylową. Można to wyjaśnić, rozważając przebieg reakcji. Dehydratacja alkoholi, niezależnie od ich rzędowości, zachodzi według mechanizmu E1. Powstające przejściowo karbokationy ulegają przegrupowaniu, jeśli w wyniku takiego przegrupowania może powstać karbokation trwalszy, np. wyżej rzędowy. Przegrupowanie polega na **przeniesieniu anionu wodorkowego** lub **anionu metylowego** od atomu węgla sąsiadującego z ładunkiem dodatnim do atomu węgla posiadającego ten ładunek. Dopiero ten trwalszy karbokation stabilizuje się przez odszczepienie protonu od sąsiedniego atomu węgla. Jak widać może to prowadzić do znacznych zmian strukturalnych szkieletu węglowego. Warto też zauważyć, że w reakcji z 2-metylobutan-2-olu i 2-metylobutan-1-olu otrzymuje się taką samą mieszaninę alkenów:



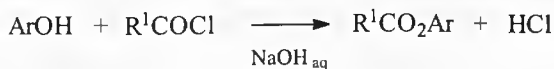
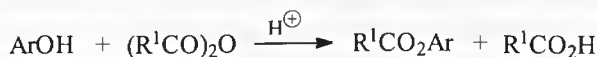


11.3.5. ESTRYFIKACJA

Alkohole reagują z kwasami karboksylowymi (wobec katalitycznych ilości mocnych kwasów, np. siarkowego lub p-toluenosulfonowego) oraz bezwodnikami i chlorkami tych kwasów, tworząc estry:



Fenole ulegają estryfikacji w reakcji z bezwodnikami lub chlorkami kwasowymi:

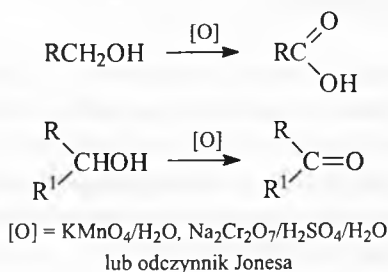


Reakcja estryfikacji będzie omówiona bardziej szczegółowo w części dotyczącej kwasów karboksylowych.

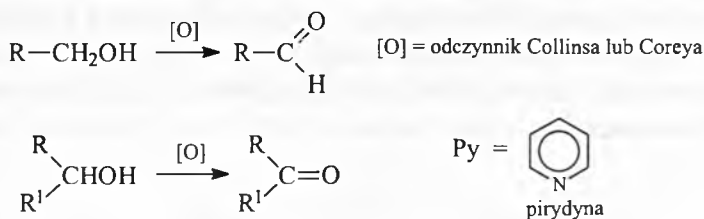
11.3.6. UTLENIANIE ALKOHOLI

Alkohole pierwszo- i drugorzędowe łatwo ulegają utlenieniu odpowiednio do kwasów i ketonów. Najczęściej stosowanymi odczynnikami utleniającymi są: wodny roztwór nadmanganianu potasu, roztwór dichromianu sodu w rozcień-

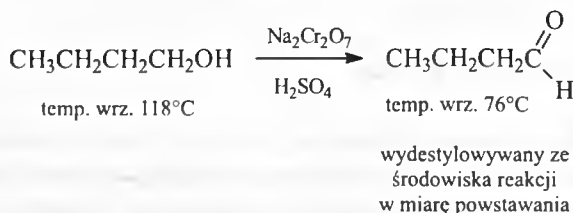
czonym kwasie siarkowym, tritlenek chromu w mieszaninie kwasu siarkowego, wody i acetonu (tzw. **odczynnik Jonesa**).



Utlenianie alkoholi pierwszorzędowych do aldehydów, ze względu na łatwość z jaką aldehydy utleniają się do kwasów, wymaga zastosowania specjalnych odczynników. Są to, np. kompleks tritlenku chromu z pirydyną ($\text{CrO}_3 \cdot \text{Py}_2$) w chlorku metylenu, tzw. **odczynnik Collinsa**, lub chlorochromian pirydyniowy ($[\text{PyH}]^+[\text{CrO}_3\text{Cl}]^-$) w chlorku metylenu, tzw. **odczynnik Coreya** oznaczany często skrótem **PCC**. Odczynniki te nie utleniają wiązań podwójnych. Ich zaletą jest również to, że utlenianie odbywa się w warunkach bezwodnych:



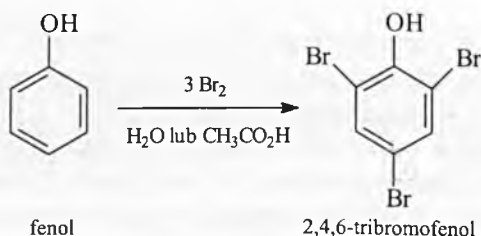
W pewnych przypadkach utlenianie alkoholi pierwszorzędowych do aldehydów można też przeprowadzić za pomocą dichromianu sodu w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Warunkiem jest, aby aldehyd miał dostatecznie niską temperaturę wrzenia, co pozwoliłoby na jego oddestylowywanie w miarę powstawania:



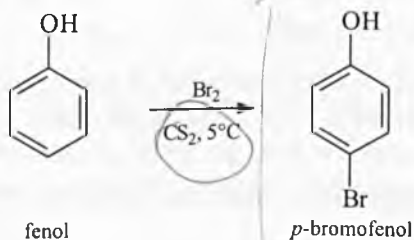
11.4. REAKCJE FENOLI

11.4.1. REAKCJA BROMOWANIA

Grupa hydroksylowa, dzięki silnemu dodatniemu efektowi mezomerycznemu, jest w stosunku do pierścienia aromatycznego podstawnikiem bardzo silnie elektronodonorowym. Dlatego fenole są związkami bardzo podatnymi na reakcje substytucji elektrofilowej. Na przykład, reakcja bromowania fenolu w wodzie lub kwasie octowym przebiega natychmiastowo, w temperaturze pokojowej i bez katalizatora, a jej produktem jest 2,4,6-tribromofenol:

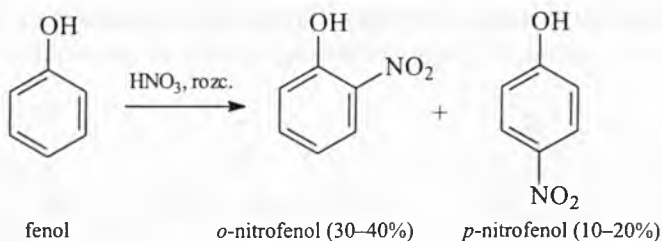


Duża szybkość tej reakcji jest spowodowana tym, że w wyniku dysocjacji fenolu w wodzie powstaje anion fenolanowy, którego pierścień jest jeszcze bardziej podatny na substytucję elektrofilową niż fenol niezdisocjowany. Otrzymanie *p*-bromofenolu jest możliwe, jeśli reakcję bromowania przeprowadza się w niskiej temperaturze i używa rozpuszczalnika mniej polarnego, disiarczku węgla:



11.4.2. REAKCJA NITROWANIA

Ze względu na dużą łatwość utleniania, fenoli nie można nitrować mieszaniną nitrującą (stęż. kwas azotowy jest silnym utleniaczem). Jednak, stosując rozcieńczonego kwas azotowy, można otrzymać mieszaninę *o*- i *p*-nitrofenolu:

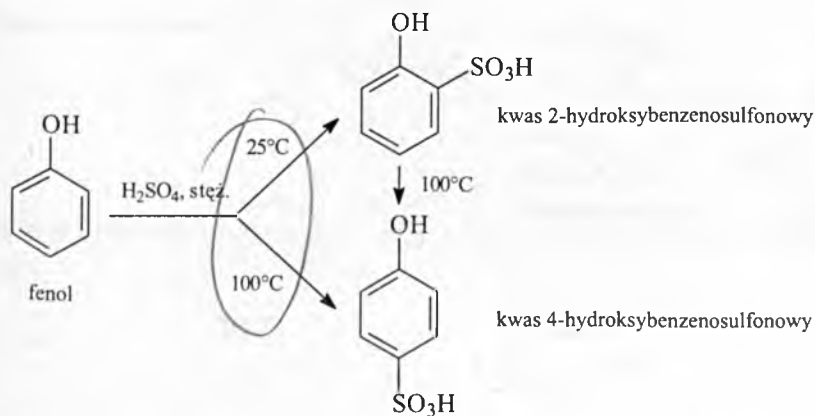


Reakcja przebiega prawdopodobnie w dwóch etapach. W pierwszym następuje nitrozowanie fenolu, a w drugim – utlenienie grupy nitrozowej ($-N=O$) do nitrowej. Mimo umiarkowanej wydajności (substrat ulega częściowemu utlenieniu) reakcję tę stosuje się do syntezy obu nitrofenoli. Ich rozdzielenie dokonuje się za pomocą destylacji z parą wodną (patrz rozdz. 11.1).

11.4.3. REAKCJA SULFONOWANIA

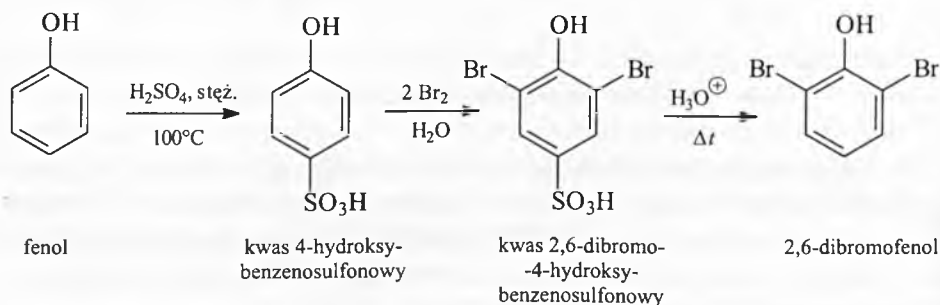
$\Delta T - p$

Fenole ulegają sulfonowaniu pod wpływem stężonego kwasu siarkowego. Reakcję tę można zatrzymać na etapie wprowadzenia jednej grupy sulfonowej. Charakterystyczne dla tej reakcji jest to, że miejsce podstawienia grupy sulfonowej zależy od temperatury. Sulfonowanie jest reakcją odwracalną. W niskiej temperaturze reakcja jest kontrolowana kinetycznie (przeważa produkt *orto*, powstający szybciej), a w wyższej – termodynamicznie (przeważa produkt *para*, trwalszy):



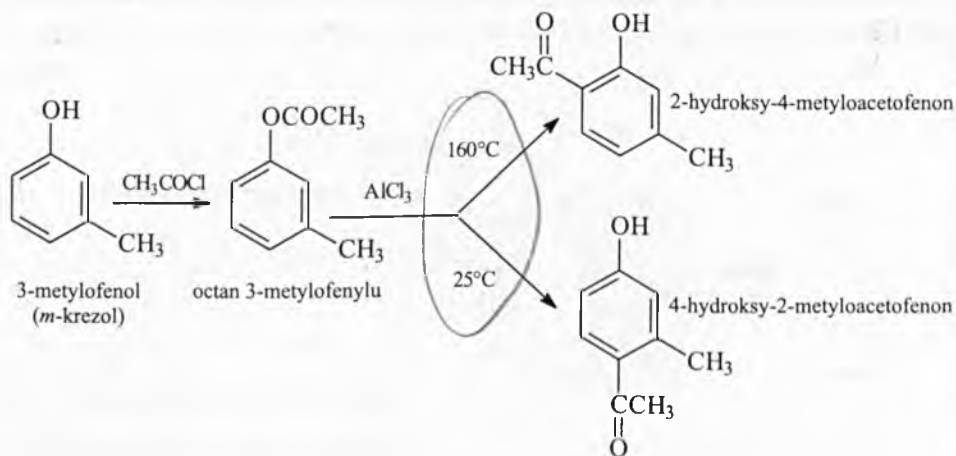
Odwracalność reakcji sulfonowania można wykorzystać do blokowania pozycji *orto* lub *para* pierścienia fenolowego. Na przykład, chcąc otrzymać 2,6-dibrom-

mofenol, najpierw otrzymuje się kwas *p*-hydroksybenzenosulfonowy, z którego, po zbrojowaniu, usuwa się grupę sulfonową, ogrzewając produkt w środowisku kwaśnym:



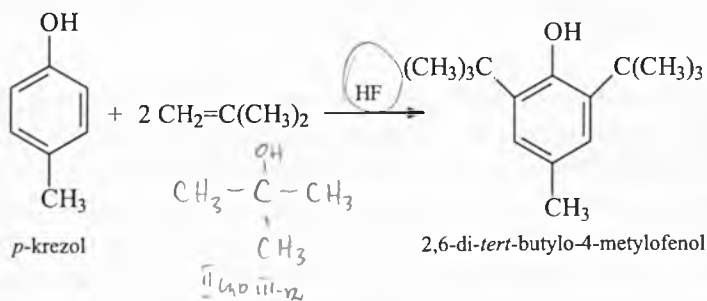
11.4.4. REAKCJE ACYLOWANIA I ALKILOWANIA Δt - 0

Reakcja Friedla-Craftsa przebiega z fenolami trudno, ponieważ fenole, będąc zasadami Lewisa, tworzą z chlorkiem glinu trwałe kompleksy. Reakcje acylowania przeprowadza się często w dwóch etapach. Najpierw otrzymuje się odpowiedni ester fenolu, który następnie poddaje się przegrupowaniu (przegrupowanie Friesa), stosując jako katalizator kwas Lewisa. Podobnie jak w przypadku sulfonowania, kierunek reakcji też zależy od temperatury:



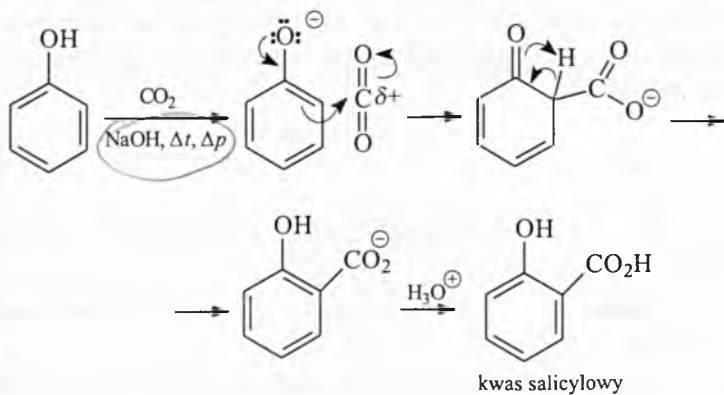
Alkilowanie fenoli przeprowadza się za pomocą alkenów, a także alkoholi drugo- lub trzeciorzędowych, stosując kwas protonowy (np. HF) jako katalizator. Przykładem jest reakcja otrzymywania 2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu, an-

tytleniacza, stosowanego w przemyśle spożywczym do zapobiegania jęczeniu tłuszczu:

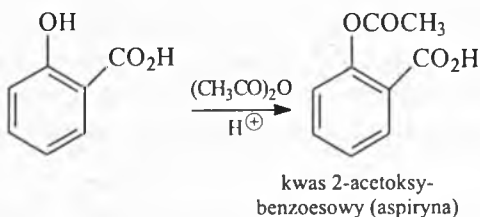


11.4.5. REAKCJA KOLBEGO

Reaktywność pierścienia aromatycznego fenolu można dodatkowo zwiększyć, przeprowadzając fenol w fenolan. Ujemnie naładowany atom tlenu jest podstawnikiem na tyle silnie elektronodonorowym, że umożliwia zajście reakcji substytucji z nawet tak słabym elektrofilem, jakim jest ditlenek węgla – reakcja ta nosi nazwę **reakcji Kolbego**:



Otrzymywany w reakcji Kolbego kwas salicylowy wykorzystuje się do syntezy aspiryny:



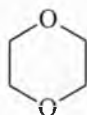
11.5. ETERY

11.5. WŁAŚCIWOŚCI

Etery można formalnie traktować jak pochodne alkoholi lub fenoli, w których atom wodoru grupy hydroksylowej zastąpiono grupą alkilową lub aryłową, $R-O-R^1$ ($R, R^1 =$ alkil, aryl; jeśli $R = R^1$ – eter symetryczny, jeśli $R \neq R^1$ – eter niesymetryczny). Etery pełnią bardzo ważną rolę w syntezie organicznej. Są one znakomitymi rozpuszczalnikami. Szczególne miejsce zajmuje tu eter dietylowy, $C_2H_5-O-C_2H_5$, powszechnie nazywany eterem etylowym. Mimo że jest bardzo łatwo palny, utlenia się na powietrzu wobec światła, tworząc wybuchowe nadtlenki i ma właściwości narkotyczne, to dzięki ograniczonej mieszalności z wodą (7,5 g na 100 g wody) i możliwości rozpuszczania większości związków organicznych oraz niskiej temperaturze wrzenia ($34,5^\circ C$) jest podstawowym rozpuszczalnikiem używanym do ekstrakcji. Etery, zwłaszcza w środowisku zasadowym, są bierne chemicznie a jednocześnie obecność wolnych par elektronowych p na atomie tlenu powoduje, że mogą kompleksować cząsteczki mające centra dodatnie, np. jony metali. Dzięki temu etery używa się jako rozpuszczalniki w reakcjach z udziałem związków metaloorganicznych. Oprócz eteru dietylowego należy w tym miejscu wymienić inne często używane jako rozpuszczalniki etery, np. tetrahydrofuran, dioksan, 1,2-dimetoksyetan, eter bis(2-metoksyetylowy):

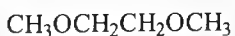


tetrahydrofuran



dioksan

etery cykliczne



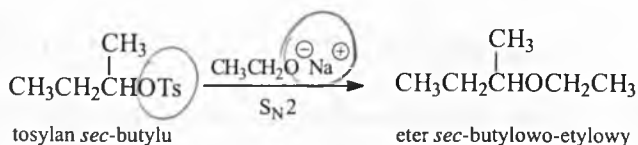
1,2-dimetoksyetan



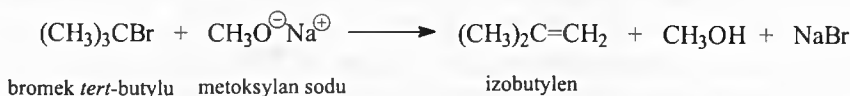
eter bis(2-metoksyetylowy)

11.5.2. METODY OTRZYMYWANIA

Związki hydroksylowe są podstawowymi substratami do syntezy eterów. Eter etylowy otrzymuje się z alkoholu etylowego wobec kwasu siarkowego w podwyższonej, ale określonej temperaturze. Zastosowanie wyższej temperatury niż optymalna prowadzi do odwodnienia etanolu i powstania etylenu:

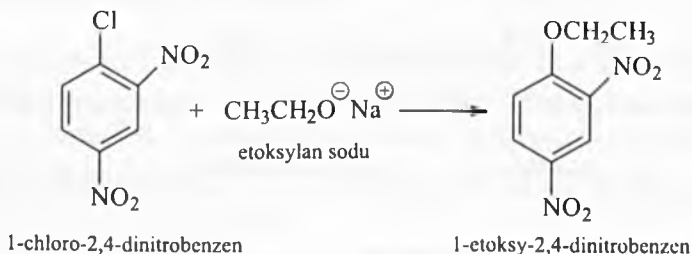
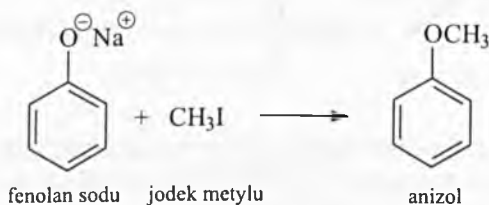
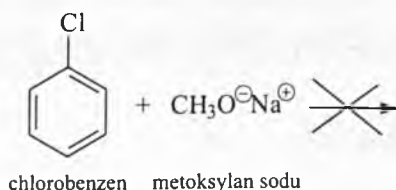


Przy wyborze reagentów należy brać pod uwagę ograniczenia dotyczące reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$; eteru *tert*-butylowo-metylowego nie można otrzymać z halogenku *tert*-butylu i metoksyalanu sodu, ponieważ dla tego zestawu reagentów otrzymano by wyłącznie produkt reakcji $\text{E}2$, izobutylen:

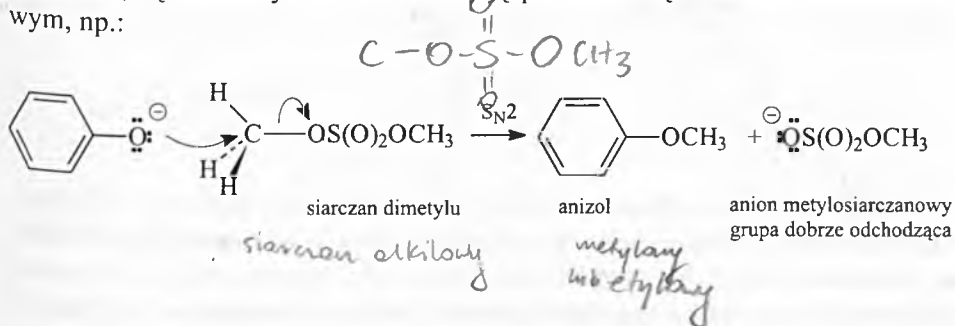


Również przy syntezie eterów alkilowo-arylowych, o ile jest ona w ogóle możliwa metodą Williamsona, reagentami powinny być fenolan i halogenek alkilu, ponieważ halogenki aryłowe, z wyjątkiem tych, podstawionych w pozycjach *orto* i *para* grupami elektroakceptorowymi, nie ulegają substytucji nukleofilowej.

Przedstawione uwagi zilustrowano przykładami:

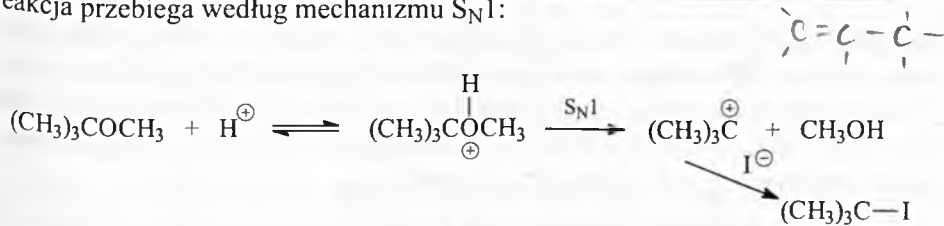


Dobrymi odczynnikami do otrzymywania eterów, głównie metylowych i etylowych, z hydroksywiązków o dostatecznie silnych właściwościach kwasowych, np. fenoli, są siarczany alkilowe. Reakcję prowadzi się w środowisku zasadowym, np.:

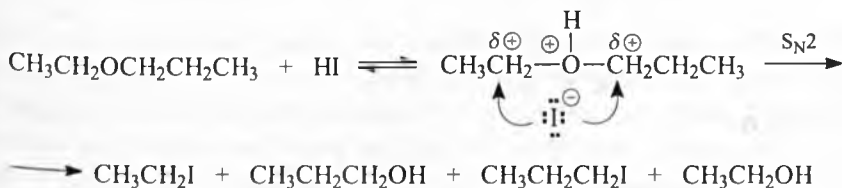


11.5.3. REAKCJE ETERÓW Z KWASAMI MINERALNYMI

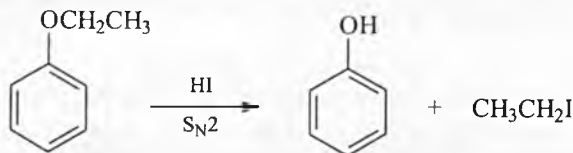
Etery są trwałe w środowisku zasadowym, natomiast pod wpływem silnych kwasów ulegają rozpadowi. Klasycznym odczynnikiem używanym do rozszczepienia eterów jest kwas jodowodorowy. Pierwszym etapem reakcji jest protonowanie atomu tlenu w wyniku czego powstaje **sól dialkilooksoniowa**. (Powstawanie soli oksoniowej jest przyczyną zwiększonej rozpuszczalności eterów w kwaśnym środowisku). Ładunek dodatni na atomie tlenu ułatwia w następnym etapie zajście reakcji substytucji nukleofilowej. Jeśli jeden z podstawników związanych z atomem tlenu jest trzeciorzędowa grupa alkilowa, grupa benzylową albo alilową, to reakcja przebiega według mechanizmu S_N1:



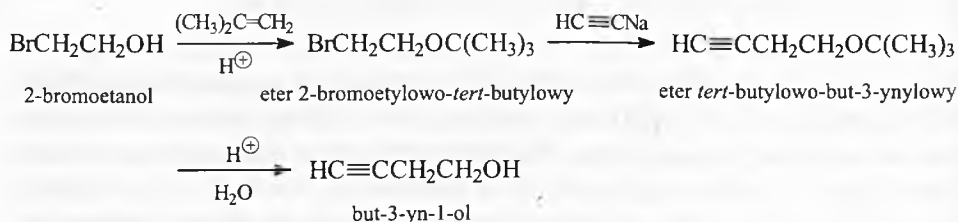
W innych przypadkach reakcja przebiega według mechanizmu S_N2. Jeśli użyje się jeden mol jodowodoru na jeden mol eteru, to w produktach znajdzie się jednokowe ilości molowe odpowiedniego alkoholu i jodku alkilowego:



Etery alkilowo-arylowe rozpadają się pod wpływem jodowodoru na odpowiedni fenol i jodek alkilu:

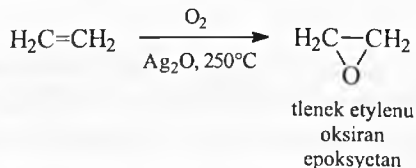


Reakcje eteryfikacji alkoholi trzeciorzędowymi grupami alkilowymi wykorzystuje się do zabezpieczania grupy hydroksylowej, jeśli jej obecność uniemożliwiła by wykonanie kolejnych reakcji. Po zakończeniu całej syntezy grupę hydroksylową odzyskuje się poprzez kwaśną hydrolizę eteru. Ilustruje to następujący przykład:



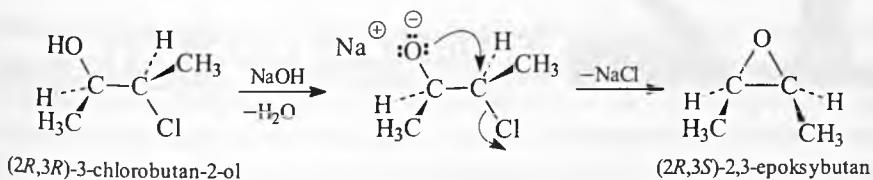
11.6. ETERY CYKLICZNE – EPOKSYZWIĄZKI

Specyficzną grupę eterów stanowią cykliczne etery trójczłonowe nazywane tlenkami alkenów, **epoksyalkanami** lub **oksiranami**. Najprostszym przedstawicielem tej grupy jest tlenek etylenu, związek znajdujący szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach chemii. Otrzymuje się go na skalę przemysłową w reakcji utleniania etylenu powietrzem na katalizatorze srebrowym:



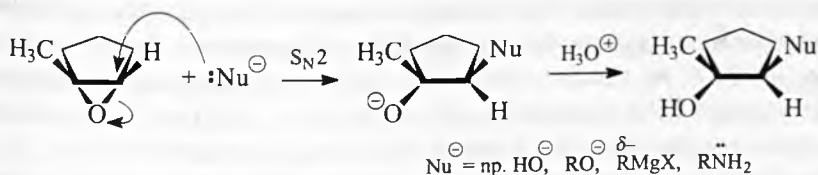
Podstawowe, ogólne metody laboratoryjne syntezy oksiranów to utlenianie alkenów nadkwasami (np. *m*-chloronadbenzoesowym, nadoctowym, trifluoronadoctowym, reakcja *syn*-addycji) oraz działanie zasadą na 1,2-halogenohydryny. W drugim przypadku warunkiem niezbędnym do zajścia reakcji jest możliwość przyjęcia przez wiązania C–X i C–O konformacji *s-trans*; jeśli z przyczyn struk-

turalnych przyjęcie takiej konformacji nie jest możliwe, to reakcja nie zachodzi. Z tego samego powodu w niektórych przypadkach budowa halogenohydryny determinuje budowę powstającego oksiranu. Na przykład, z (2*R*,3*R*)-3-chlorobutan-2-olu można otrzymać wyłącznie optycznie nieczysty izomer 2,3-epoksybutanu:

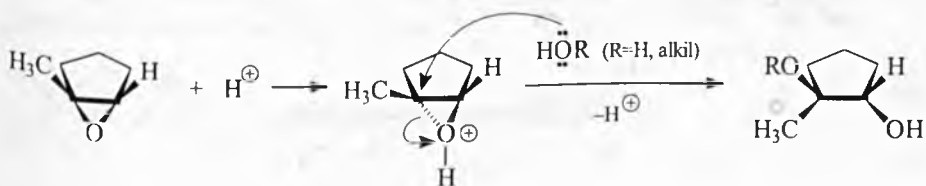


Ze względu na znaczne naprężenia kątowe, trójcłonowy pierścień oksiranowy łatwo ulega otwarciu pod wpływem nukleofilu. Reakcja przypomina substytucję nukleofilową dwucząsteczkową. Atak nukleofilu następuje głównie na niższej rzędowości atom węgla pierścienia od strony przeciwnej do wiązania C–O; reakcja jest więc regio- i stereoselektywna. Podane niżej przykłady ilustrują przydatność tej reakcji w syntezie.

Warto zauważyć, że poddając oksiran reakcji z jonami wodorotlenkowymi otrzymuje się *trans*-1,2-diol. Jest to reakcja komplementarna do reakcji łagodnego utleniania alkenów, np. KMnO_4 w niskiej temperaturze, która prowadzi do *cis*-1,2-diolu.



Oksirany reagują także ze słabymi nukleofilami, np. wodą lub alkoholami, w kwaśnym środowisku. Istnieje pewne podobieństwo tej reakcji do reakcji $\text{S}_{\text{N}}1$, ponieważ po sprotonowaniu atomu tlenu nukleofil atakuje wyżej rzędowości atom węgla. Reakcja nie przebiega jednak przez karbokation. Jeśli w reakcji bierze udział tlenek cyklicznego alkeny, np. 1,2-epoksy-1-metylocyklopentan (patrz niżej), to w produktach nukleofil i grupa OH znajdują się po przeciwnych stronach pierścienia. Reakcja jest więc regio- i stereoselektywna.

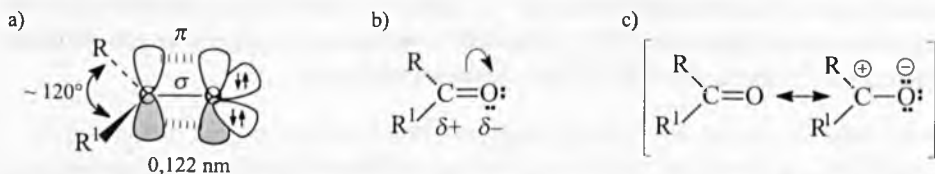


12

ALDEHYDY I KETONY

12.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

Grupą funkcyjną w aldehydach i ketonach jest **grupa karbonylowa**, $C=O$. Właściwości związków posiadających tę grupę wynikają przede wszystkim z jej budowy elektronowej. Atom węgla grupy karbonylowej posiada hybrydyzację sp^2 , co powoduje, że wszystkie wiązania przez niego tworzone leżą w tej samej płaszczyźnie (rys. 12.1a). Ze względu na różnicę elektroujemności atomów węgla i tlenu wiązanie między tymi atomami jest spolaryzowane. Polaryzacja jest tu silniejsza, niż na przykład polaryzacja wiązania pojedynczego $C-O$, ponieważ uczestniczą w niej łatwo polaryzowalne elektrony π . Dlatego aldehydy i ketony charakteryzują się dużymi momentami dipolowymi ($\mu_{R_2C=O} = 2-4$ D; por. $\mu_{ROH} < 2$ D). Na skutek nierównomiernego rozkładu gęstości elektronowej wzdłuż wiązania $C=O$ na atomie węgla znajduje się cząstkowy ładunek dodatni, w związku z czym atom ten posiada właściwości elektrofilowe (rys. 12.1b). Polarny charakter grupy karbonylowej można również przedstawić za pomocą struktur mezoemerycznych (rys. 12.1c). Długość wiązania podwójnego $C=O$ wynosi $0,122$ nm a energia dysocjacji 742 kJ/mol.

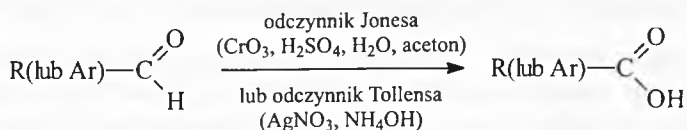


Rys. 12.1. Budowa grupy karbonylowej

12.2. REAKCJE ALDEHYDÓW I KETONÓW

12.2.1. UTLENIANIE

Aldehydy alifatyczne i aromatyczne utleniają się do odpowiednich kwasów nawet w łagodnych warunkach. Przykładami takich reakcji są: utlenianie za pomocą odczynnika Jonesa (trójtlenek chromu, kwas siarkowy, woda, aceton), przebiegające w środowisku kwaśnym lub utlenianie za pomocą **odczynnika Tollensa** (wodno-alkoholowy, amoniakalny roztwór tlenku srebra) zachodzące w środowisku zasadowym:



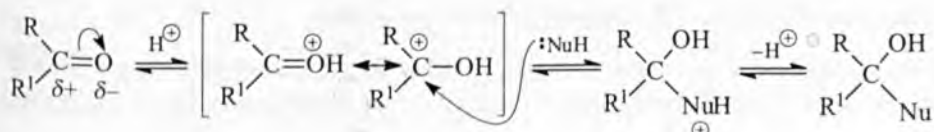
Utlenianie za pomocą odczynnika Tollensa ma znaczenie analityczne; służy do wykrywania grupy aldehydowej w analizowanym związku. Wydzielające się w trakcie jej przebiegu metaliczne srebro tworzy na ściankach reaktora lustro.

W przeciwieństwie do aldehydów ketony utleniają się trudno. Na przykład, w powolnej reakcji ketonu z nadmanganianem potasu w środowisku zasadowym i w wysokiej temperaturze następuje rozpad wiązania C(O)-C_α z utworzeniem mieszaniny kwasów karboksylowych. Z tego powodu reakcja ta nie ma większego znaczenia preparatywnego.

12.2.2. ADDYCJA NUKLEOFILOWA

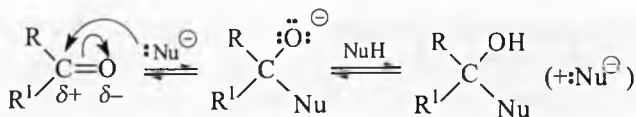
Z powodu polaryzacji wiązania karbonylowego (zob. rozdz. 12.1) karbonylowy atom węgla jest **centrum elektrofilowym**. Dlatego, w przeciwieństwie do alkenów ulegających addycji elektrofilowej, ketony, a jeszcze łatwiej aldehydy, ulegają addycji nukleofilowej. Chociaż reakcje te mogą zachodzić w różnych warunkach zależnych od rodzaju użytego reagenta, to większość reakcji addycji nukleofilowej przebiega według jednego z dwóch ogólnych schematów:

1. Reakcje z udziałem słabych, obojętnych nukleofili katalizowane są kwasami protonowymi lub kwasami Lewisa:



W pierwszym etapie następuje protonowanie atomu tlenu. Zwiększa to polaryzację wiązania podwójnego i ułatwia addycję nukleofilowego reagenta. Ten drugi etap decyduje o szybkości całego procesu addycji.

2. Reakcje z udziałem anionów nukleofilowych:



W pierwszym wolnym etapie, decydującym o szybkości całego procesu, następuje atak nukleofilu na karbonylowy atom węgla. Utworzony produkt pośredni reaguje z kwasem sprzężonym z nukleofilem (NuH), dając addukt oraz nukleofil (Nu⁻).

Reakcje addycji są na ogół odwracalne. O ilości powstającego produktu przyłączenia decyduje rodzaj nukleofilu oraz czynniki steryczne. W przypadkach kiedy nukleofilem są aniony będące bardzo słabymi nukleofilami, położenie stanu równowagi jest niekorzystne; do wiązania karbonylowego nie przyłączają się takie związki jak H₂SO₄, HBr czy HCl. Czynniki steryczne jest związane z wielkością podstawników przy karbonylowym atomie węgla i nukleofilu.

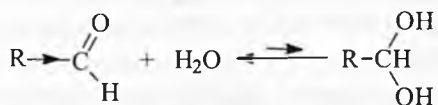


Duże podstawniki przy grupie karbonylowej utrudniają dostęp nukleofilu do elektrofilowego atomu węgla. Z tego powodu ketony ulegają tej reakcji trudniej (wolniej) niż aldehydy, w których jednym z podstawników jest mały objętościowo atom wodoru. Jednocześnie w wyniku przyłączenia nukleofilu następuje zmiana hybrydyzacji atomu węgla z sp^2 na sp^3 , co pociąga za sobą niekorzystne energetycznie zbliżenie się do siebie podstawników w produkcie. Im większe są podstawniki R, R¹ i Nu, tym mniejsze jest równowagowe stężenie adduktu. W ten sposób tłumaczy się dlaczego wydajności reakcji danego nukleofilu z ketonami są mniejsze niż z aldehydami.

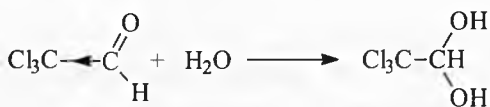
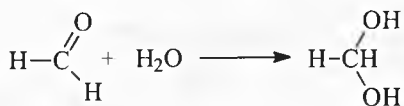
REAKCJE ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH Z WODĄ

Związki karbonylowe reagują z wodą, tworząc geminalne diole zwane **hydratami**. Reakcja ta katalizowana jest kwasami. W przypadku znaczącej większości

aldehydów i ketonów w stanie równowagi występuje tylko znikoma ilość hydratu:

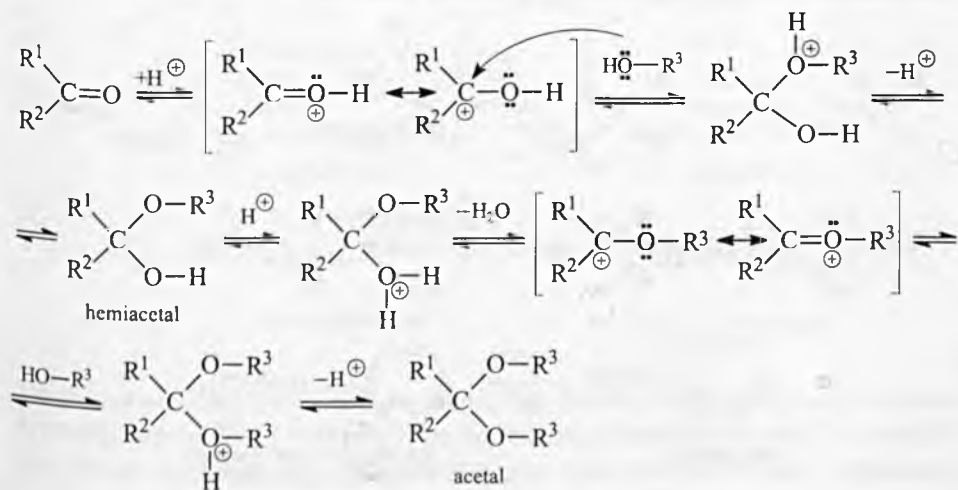


Wyjątkiem jest formaldehyd oraz te związki karbonylowe, w których jeden z podstawników jest grupą elektronoakceptorową (np. trichloroetanal, heksafluoroacetone), które tworzą trwałe hydraty:



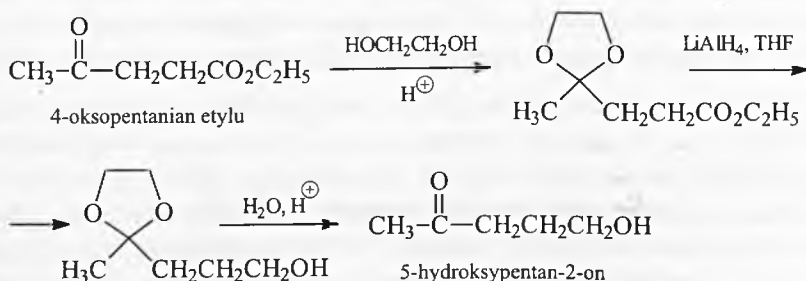
OTRZYMYWANIE ACETALI

Reakcja przyłączenia alkoholu do grupy karbonylowej ketonu lub aldehydu jest katalizowana kwasami i bardzo przypomina addycję wody. Przyłączenie jednej cząsteczki alkoholu daje tzw. hemiacetal, który jest związkiem nietrwałym (z wyjątkiem niektórych klas związków, np. węglowodanów, trichloroetanal) i który przy nadmiarze alkoholu może reagować dalej, tworząc związek posiadający przy jednym atomie węgla dwie grupy alkoksyłowe, czyli tzw. acetal:



Często do tej reakcji używa się alkohole dwufunkcyjne, np. glikol etylenowy. Powstają wtedy acetale o budowie cyklicznej. Ketony, z wyjątkiem najprostszych (np. acetonu, cykloheksanonu) praktycznie nie reagują z alkoholami monofunkcyjnymi, natomiast bardzo łatwo tworzą cykliczne pięcio- lub sześcioczłonowe acetale z 1,2- lub 1,3-diolami.

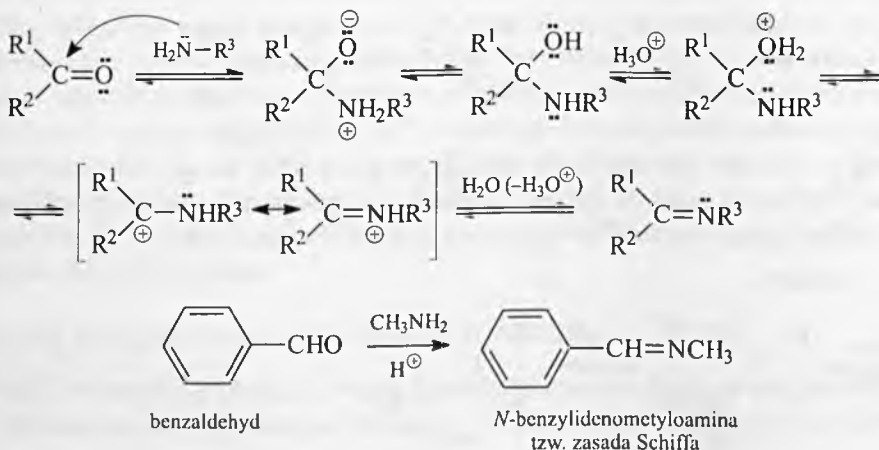
Acetale są trwałe w środowisku zasadowym, natomiast ulegają hydrolizie w środowisku kwaśnym z odtworzeniem wyjściowego związku karbonylowego. Dzięki temu acetalizacja służy do zabezpieczania grup karbonylowych, jeśli mogłyby one ulegać niepożądanym przemianom w trakcie wykonywania kolejnych reakcji. Ilustruje to podany przykład:



Ponieważ ketony ulegają redukcji szybciej niż estry, niemożliwe byłoby selektywne zredukowanie grupy estrowej bez zabezpieczenia grupy ketonowej.

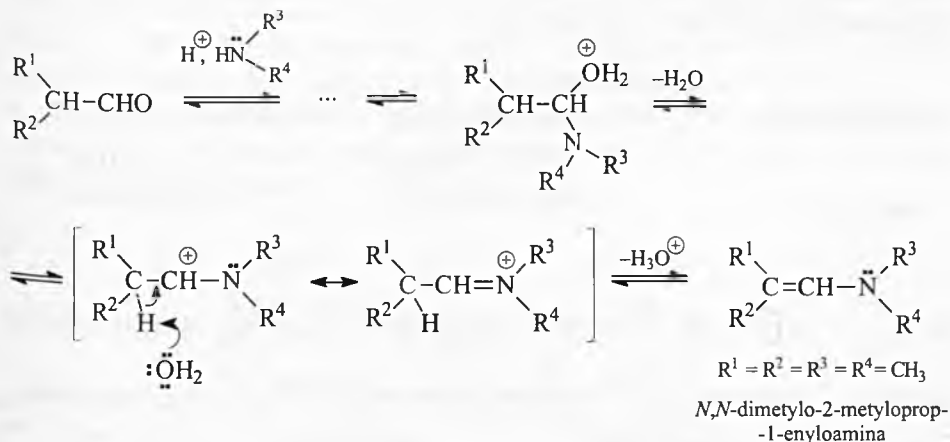
PRZYŁĄCZANIE AMONIAKU I JEGO POCHODNYCH

Aminy pierwszorzędowe przyłączają się do aldehydów i ketonów w środowisku słabo kwaśnym. Powstający pośrednio **aminoalkohol** stabilizuje się, odszczepiając cząsteczkę wody, dając **iminę** (tzw. zasadę Schiffa):

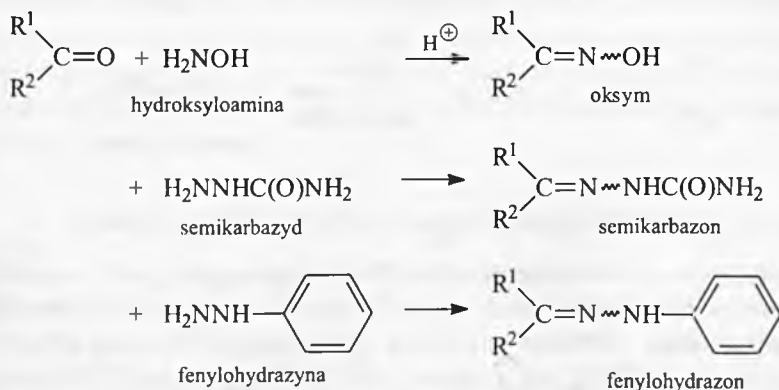


Wykazano, że kwas, protonując atom tlenu grupy hydroksylowej aminoalkoholu, ułatwia eliminację cząsteczki wody. Stężenie kwasu nie może jednak być zbyt duże, ponieważ konkurencyjne protonowanie atomu azotu aminy likwiduje jej nukleofilowy charakter (optymalne pH ~ 5).

Aminy drugorzędowe reagują ze związkami karbonylowymi według podobnego mechanizmu. W tym przypadku powstający aminoalkohol stabilizuje się również przez odszczepienie cząsteczki wody. Tym razem jeden z atomów wodoru wchodzących w jej skład pochodzi od atomu węgla C2.

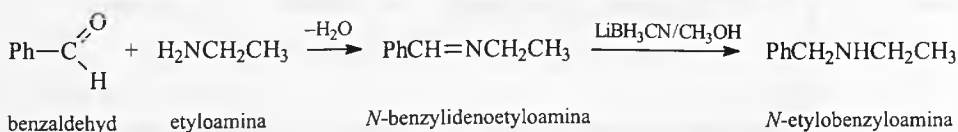
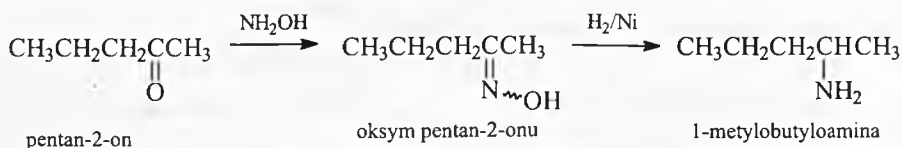


Podobnie reagują z aldehydami i ketonami hydroksyloamina oraz hydrazyna i jej pochodne.

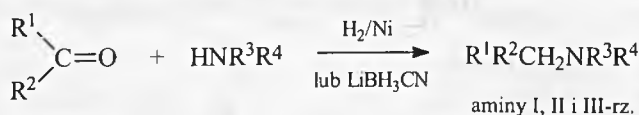


Dwie ostatnie z przedstawionych reakcji były dawniej wykorzystywane do **identyfikacji aldehydów i ketonów**. Semikarbazony i fenylohydrazony są trwałymi związkami krystalicznymi. Właściwości tego typu pochodnych (np. temperatura

topnienia) otrzymanych dla badanego związku karbonylowego były porównywane z właściwościami odpowiednich pochodnych znanych związków karbonylowych. Pomagało to w identyfikacji analizowanych związków. Oksymy podobnie jak zasady Schiffa mają znaczenie preparatywne, ponieważ są substratami do otrzymywania amin. W wyniku redukcji tych związków otrzymuje się w pierwszym przypadku aminy pierwszorzędowe (zob. synteza *sec*-butyloaminy z pentan-2-onu, a w drugim – drugorzędowe (zob. synteza *N*-etylobenzyloaminy z benzaldehydu). Redukcję można przeprowadzić wodorem wobec katalizatora metalicznego (np. niklu Raneya) albo glinowodorkiem litu. Inne odczynniki służące do tego celu to cyjanoborowodorek litu lub sól w etanolu.

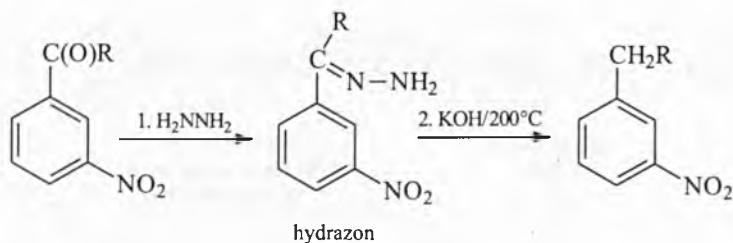


Ketony i aldehydy można przekształcić bezpośrednio w aminy, działając na nie amoniakiem lub aminą pierwszo- albo drugorzędową w obecności reduktora (H_2/Ni lub LiBH_3CN). Otrzymuje się wtedy odpowiednio aminy pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe. Reakcja ta nosi nazwę **aminowania redukcyjnego**:



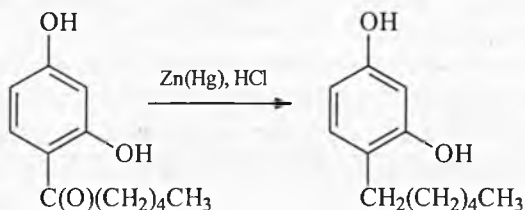
REDUKCJA GRUPY KARBONYLOWEJ DO GRUPY METYLENOWEJ

Grupy aldehydową i ketonową można zredukować do grupy CH_2 wspomnianymi przy omawianiu węglowodorów aromatycznych metodami **Wolffa-Kiżnera** lub **Clemmense**n. Pierwsza polega na ogrzewaniu w wysokiej temperaturze i w środowisku zasadowym hydrazonu odpowiedniego związku karbonylowego. W zmodyfikowanej przez Huanga i Minlona wersji tej reakcji otrzymywany *in situ* hydrazon jest poddawany działaniu wodorotlenku potasu w wysokiej temperaturze (ok. 200°C) w glikolu dietylenowym ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) lub w glikolu trietylenowym ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$):



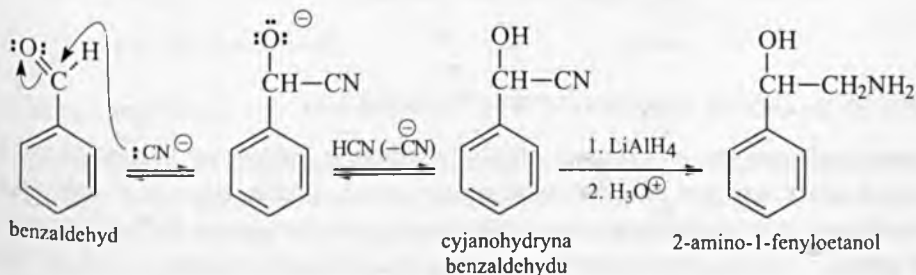
W nowszej wersji jako zasady używa się *tert*-butoksylian potasu, a jako rozpuszczalnika – DMSO; reakcja przebiega wtedy w temperaturze ok. 30°C. Tę metodę redukcji stosuje się do związków wrażliwych na środowisko kwaśne.

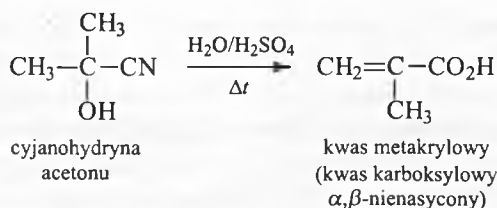
W reakcji Clemmensena czynnikiem redukującym jest amalgamat cynku i kwas solny. Ten sposób redukcji jest odpowiedni dla związków nietrwałych w środowisku zasadowym.



OTRZYMYWANIE CYJANOHYDRYN

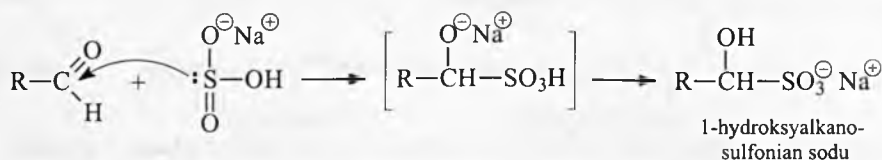
Cyjanohydryny powstają w wyniku przyłączenia cyjanowodoru do aldehydu lub ketonu. Reakcje katalizują jony cyjankowe. Cyjanohydryny są ważnymi półproduktami w syntezie innych związków; można je przekształcać w β -aminoalkohole, α -hydroksykwasy lub α, β -nienasycone kwasy karboksylowe, co zilustrowano następującymi przykładami:





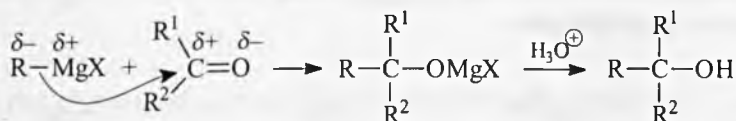
ADDYCJA WODOROSIARCZYNU SODU

Aldehydy oraz niektóre ketony (zwłaszcza metyloketony oraz ketony cykliczne) przyłączają wodorosiarczyn sodu, dając sól kwasu α -hydroksysulfonowego, która jest nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych natomiast w mniejszym lub większym stopniu rozpuszczalna w wodzie. Addukt ten można pod działaniem kwasów lub zasad rozłożyć, odzyskując wyjściowy związek karbonylowy. Z tego powodu omawiana reakcja może być wykorzystywana do wydzielania aldehydów z mieszanin z innymi związkami organicznymi i tym samym ich oczyszczania lub też do usuwania z mieszanin zanieczyszczeń zawierających grupy karbonylowe.



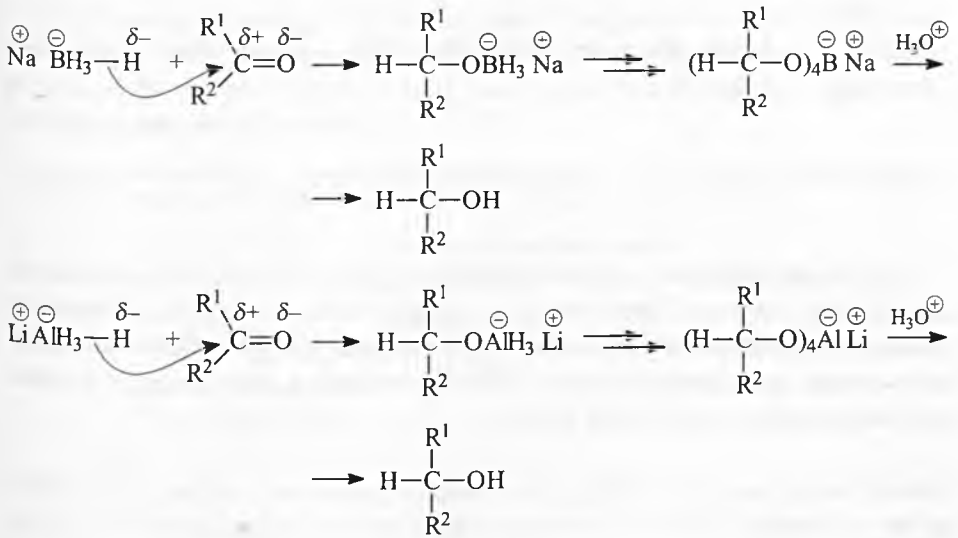
REAKCJE ZE ZWIĄZKAMI METALOORGANICZNYMI

Według mechanizmu addycji nukleofilowej przebiega również (omówiona wcześniej) reakcja związków karbonylowych ze związkami lito- i magnezoorganicznymi. Reakcja ta jest nieodwracalna.

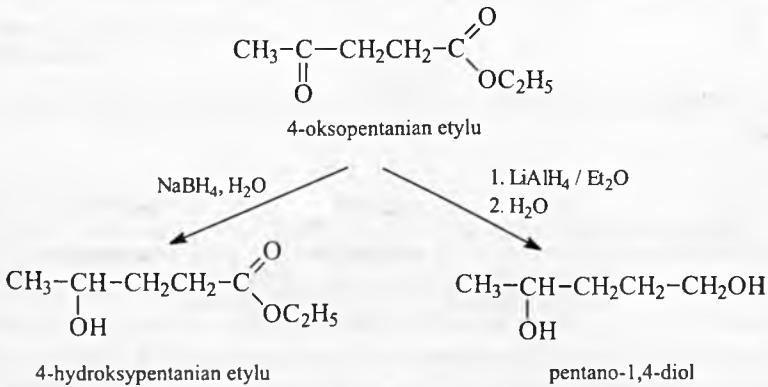


REDUKCJA GRUPY KARBONYLOWEJ WODORKAMI

Szeroko stosowaną w syntezie alkoholi redukcję związków karbonylowych glinowodorkiem litu lub borowodorkiem sodu można traktować jako nukleofilowe przyłączenie anionu wodorkowego do wiązania karbonylowego. W wyniku takiego przyłączenia powstają tetraalkoksyborany sodu lub tetraalkoksygliniany litu (w zależności od użytego rodzaju wodorku), które po hydrolizie dają alkohole.

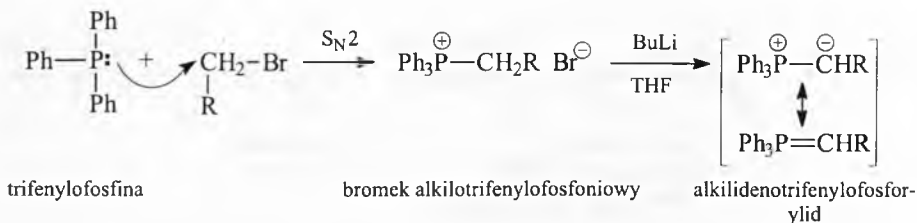


Reakcję z borowodorkiem sodu prowadzi się w rozpuszczalnikach protonowych (np. w wodzie lub alkoholach). W tych warunkach redukcji ulegają aldehydy i ketony, zaś estry, nityle oraz amidy kwasowe praktycznie nie redukują się. Glinowodorek litu redukuje natomiast wszystkie wymienione związki, przy czym reakcja musi być prowadzona w bezwodnym eterze dietylowym lub tetrahydrofuranie.

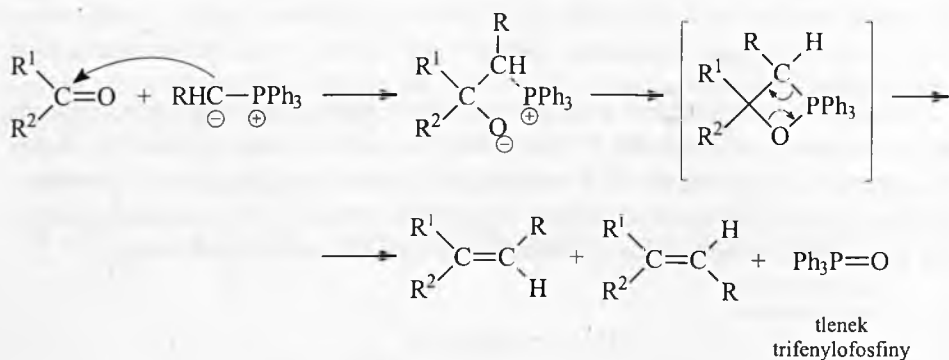


REAKCJA WITTIGA

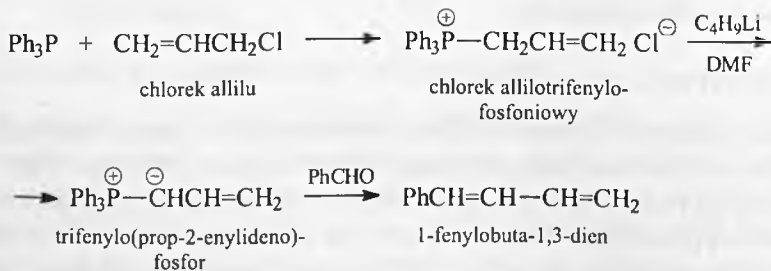
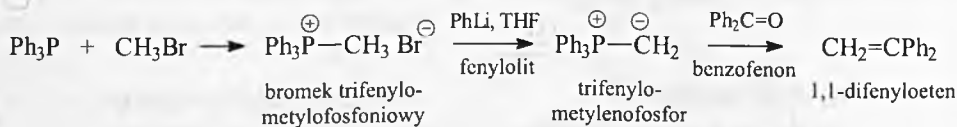
Grupy karbonylowe w ketonach i aldehydach łatwo przyłączają **ylidy fosforowe**. Ta reakcja jest podstawą otrzymywania alkenów metodą **Wittiga**. Ylidy fosforowe powstają pod wpływem silnych zasad z soli alkilotrifenylfosfoniowych, a te z kolei są produktami reakcji halogenków alkilowych pierwszo- a niekiedy drugorzędowych z trifenylfosfiną. Najczęściej stosowanymi zasadami są butylolit lub fenylolit.



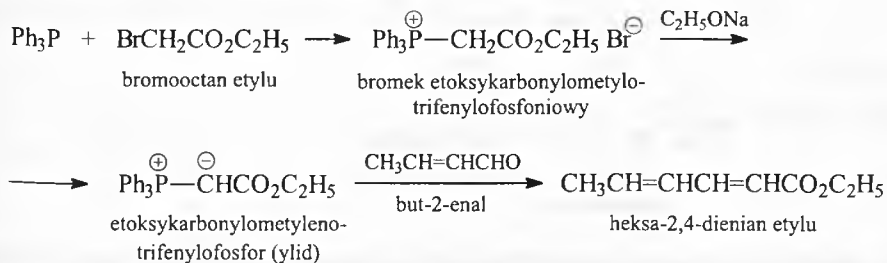
Początkowo zakładano, że pierwszym etapem reakcji Wittiga jest nukleofilowa addycja ylidu do grupy karbonylowej, w wyniku której powstaje jon obojnaczy cyklizujący następnie do czteroczłonowego związku przejściowego. Współcześnie uważa się, że pośredni związek cykliczny powstaje w jednym etapie. Rozpad tego związku daje alken i tlenek fosfiny.



Przykłady:

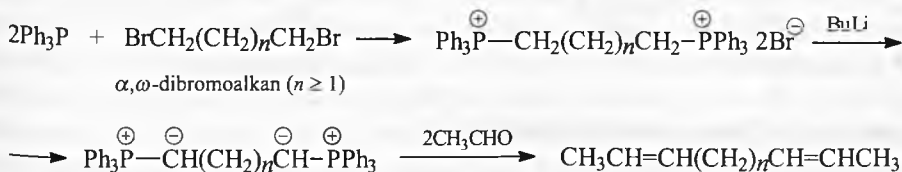


W przypadku związków, w których grupa R jest podstawnikiem elektroakceptorowym, stabilizującym ładunek ujemny efektem mezomerycznym, do generowania ylidu można stosować słabsze zasady, takie jak alkoksylany, wodorotlenek sodu a nawet węglan sodu.



Jednocześnie jednak, powstający w takich przypadkach ylid ma słabsze właściwości nukleofilowe i jego reakcja z ketonami może nie zajść. Nukleofilowość tę można zwiększyć, jeśli do reakcji zamiast trifenylfosfiny weźmie się fosforyn trietylu.

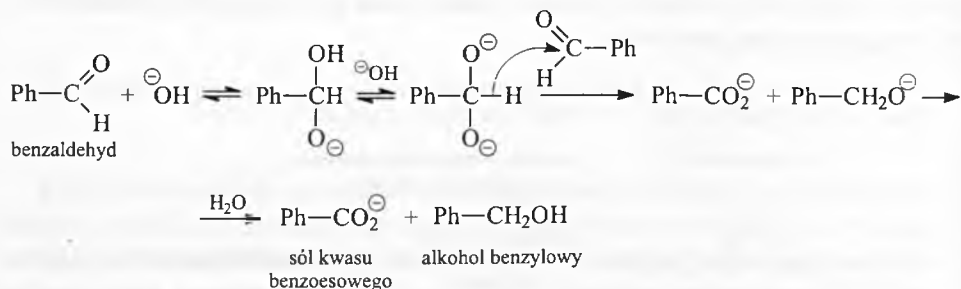
W reakcji Wittiga mogą brać udział dihalogenoalkany pod warunkiem, że atomy fluorowca nie znajdują się przy sąsiednich atomach węgla, np.:



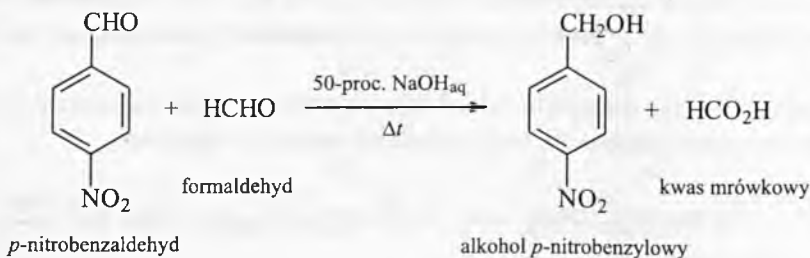
REAKCJA CANNIZZARO

Reakcji **Cannizzaro** ulegają tylko aldehydy, które nie mają atomów wodoru przy atomie węgla sąsiednim do grupy aldehydowej (atom C_α). Zatem dotyczy ona aldehydów aromatycznych i alifatycznych, w których atom C_α jest atomem trzeciorzędowym. Aldehydy takie ogrzewane ze stężonym (50-proc.) roztworem NaOH ulegają **dysproporcjonowaniu**; połowa użytego do reakcji związku utlenia się do kwasu, a druga połowa redukuje do alkoholu. W warunkach reakcji następuje przyłączenie jonu hydroksylowego do karbonylowego atomu węgla, a następnie oderwanie protonu od powstałego adduktu i utworzenie dianionu. Dianion odszczepia anion wodorkowy i przekształca się w jon karboksylanowy, z którego po zakończeniu reakcji i zakwaszeniu otrzymanej mieszaniny powstaje kwas karboksylowy. Anion wodorkowy przyłącza się do karbonylowego atomu węgla drugiej cząsteczki aldehydu, tworząc jon alkoksylowy, który w wodnym środowi-

sku hydrolizuje do alkoholu. W reakcji Cannizzaro z benzaldehydu otrzymuje się równomolowe ilości kwasu benzoesowego i alkoholu benzylowego:



Omawianą reakcję można wykorzystywać do redukcji aldehydów. Drugim reagentem jest wtedy formaldehyd, który w warunkach reakcji ulega utlenieniu do kwasu mrówkowego:

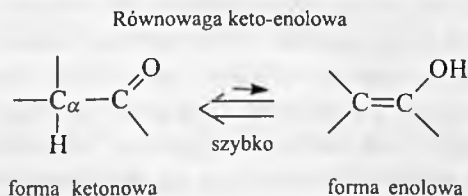


Jest to tzw. **krzyżowa reakcja Cannizzaro**.

12.2.3. REAKCJE ZACHODZĄCE Z UDZIAŁEM ATOMU WĘGLA C α

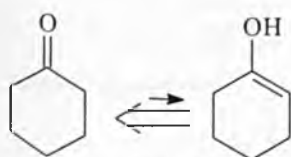
TAUTOMERIA KETO-ENOLOWA

Związki karbonylowe posiadające przynajmniej jeden atom wodoru przy atomie węgla α występują w dwóch izomerycznych, będących w równowadze, postaciach, których budowa różni się położeniem wiązania podwójnego i atomu wodoru:



Takie izomery nazywa się **tautomerami**.

Związki monokarbonylowe występują prawie wyłącznie w trwalszej termodynamicznie postaci **ketonowej** (zob. położenie równowagi keto-enolowej dla cykloheksanonu i acetonu), ale obecność nawet tej niewielkiej ilości formy **enolowej** jest przyczyną zachodzenia pewnych reakcji z udziałem atomu C_{α} .



enol cykloheksanonu $\sim 10^{-4}\%$

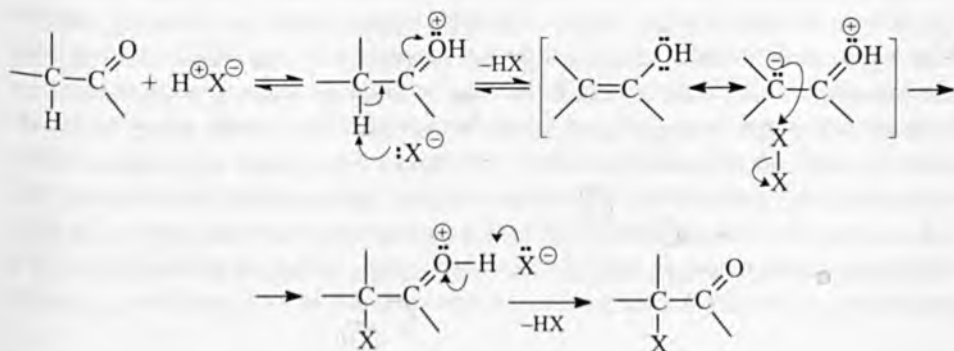


enol acetonu $\sim 10^{-6}\%$

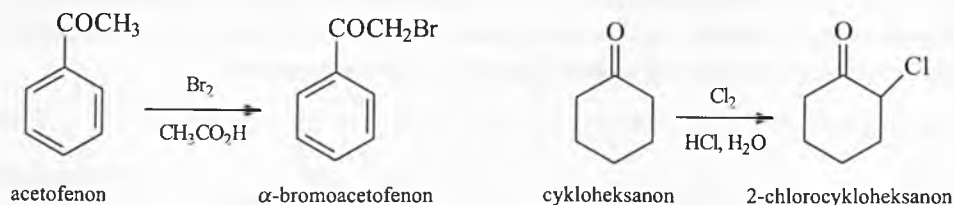
Szybkość przemiany tautomerycznej jest katalizowana zarówno kwasami jak i zasadami. Typową reakcją przebiegającą z udziałem formy enolowej związku karbonylowego jest halogenowanie atomu C_{α} . Może się ono odbywać w środowisku kwaśnym lub zasadowym.

HALOGENOWANIE ALDEHYDÓW I KETONÓW W ŚRODOWISKU KWAŚNYM

Obecność silnego kwasu przyspiesza ustalanie się **równowagi keto-enolowej**. Jak wynika z wzorów mezomerycznych enolu, jeden z atomów węgla tworzących wiązanie podwójne ma właściwości nukleofilowe, dlatego do niego będzie następowo przyłączył się elektrofili. Dalsze przemiany prowadzą do związku α -halogenokarbonylowego. Ponieważ szybkość reakcji nie zależy od rodzaju użytego fluorowca, natomiast zależy od stężeń związku karbonylowego i kwasu użytego jako katalizatora, więc można wywnioskować, że o szybkości całego procesu decyduje szybkość ustalania się równowagi keto-enolowej. Halogenowanie katalizowane kwasami przebiega stosunkowo powoli tak, że dobierając odpowiednie proporcje reagentów reakcję można zakończyć na etapie zastąpienia jednego atomu H_{α} atomem chloru, bromu lub jodu.

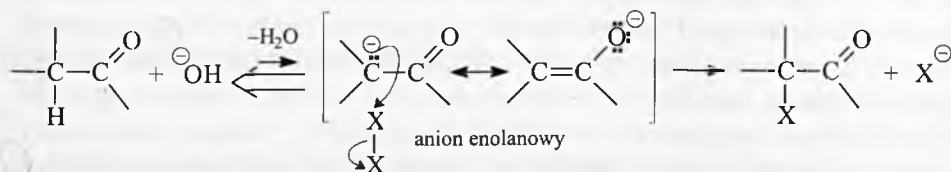


Przykłady:

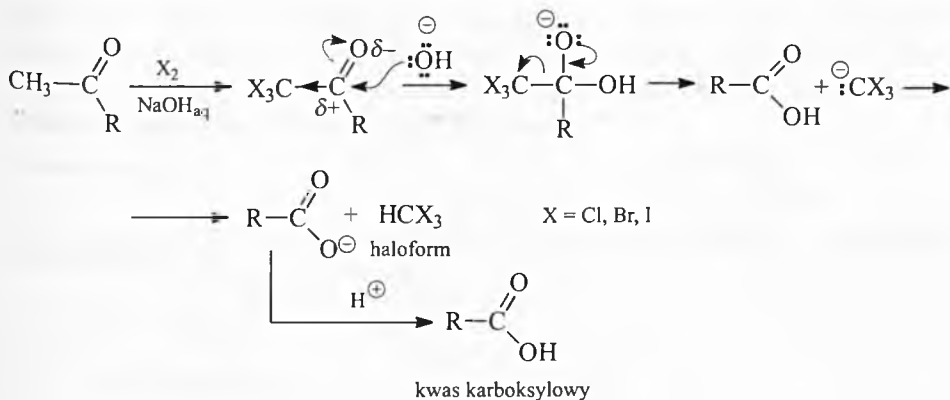


HALOGENOWANIE ALDEHYDÓW I KETONÓW W ŚRODOWISKU ZASADOWYM

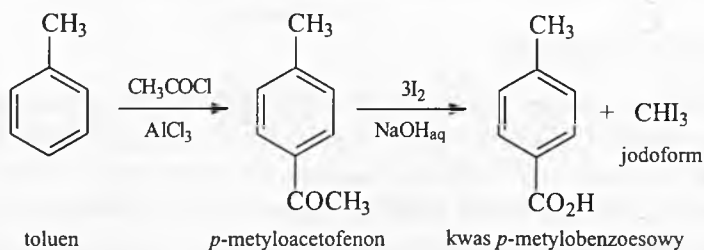
Atomy wodoru związane z atomem węgla C_α związków karbonylowych, w odróżnieniu od atomów wodoru związanych z bardziej oddalonymi od grupy $\text{C}=\text{O}$ atomami węgla o hybrydyzacji sp^3 , mają właściwości kwasowe (np. pK_a dla acetonu wynosi 19,3, dla etanal – 17, a dla alkanów ~ 60). Łatwość oderwania protonu z tego właśnie miejsca można wytłumaczyć stabilnością powstającego jonu, **anionu enolanowego**, w którym ładunek ujemny jest zdelocalizowany, przy czym jego część znajduje się na elektroujemnym atomie tlenu, co jest energetycznie korzystne:



Reakcja halogenowania w środowisku zasadowym przebiega znacznie szybciej niż w środowisku kwaśnym. Ponadto wprowadzenie pierwszego atomu fluorowca, podstawnika elektroakceptorowego (ujemny efekt indukcyjny), ułatwia oderwanie przez zasadę kolejnego protonu od tego samego atomu C_α . Reakcja przebiega więc dalej, aż do podstawienia fluorowcem wszystkich atomów H_α . Jeśli do grupy karbonylowej przyłączona jest grupa metylowa, to podstawieniu ulegną wszystkie trzy atomy wodoru. Ujemny efekt indukcyjny grupy CX_3 znacznie zwiększa elektrofilowość karbonylowego atomu węgla. Na skutek tego zachodzi reakcja addycji-eliminacji (patrz kwasy karboksylowe i ich pochodne), w wyniku której powstaje kwas karboksylowy i haloform:

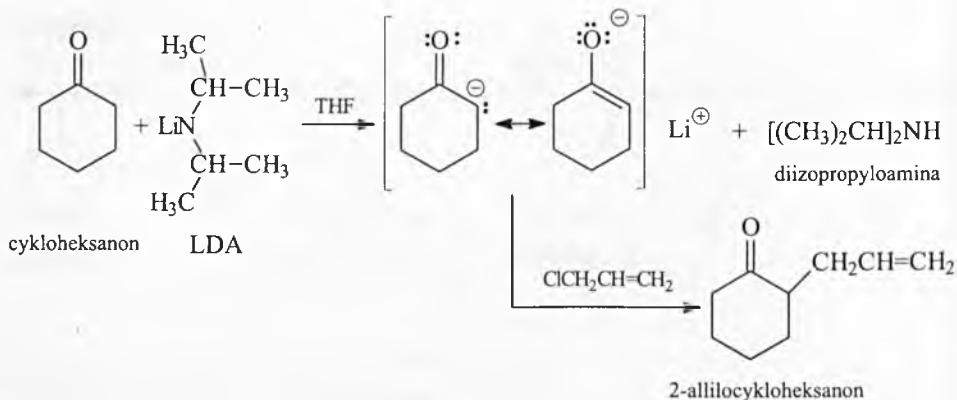


Reakcja ta, zwana **reakcją haloformową**, jest wykorzystywana do syntezy kwasów karboksylowych z metyloketonów, np.:



ALKILOWANIE ATOMU WĘGLA C_α W KETONACH

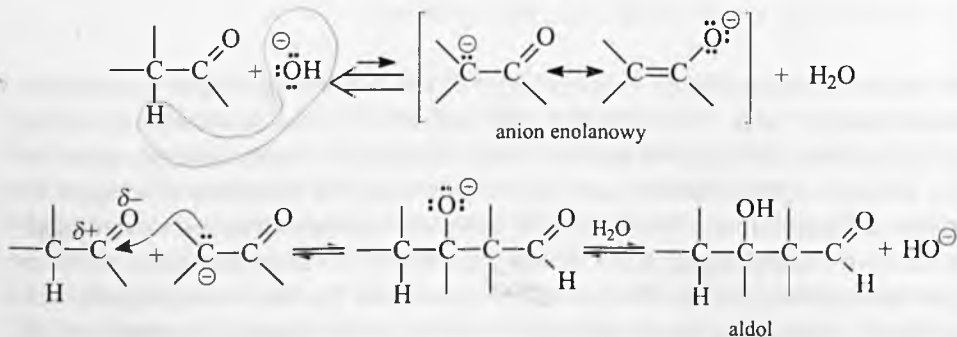
W reakcji halogenowania ketonów jako zasady używa się wodnego roztworu wodorotlenku sodu. Należy sobie zdać sprawę, że ilość wytwarzanego przez jony hydroksylowe anionu enolanowego, będącego w stanie równowagi z formą ketonową, jest znikomo mała, ponieważ woda jest silniejszym kwasem niż związek karbonylowy. Jeśli zachodzi potrzeba uzyskania dużego stężenia tego jonu, to do reakcji należy użyć zasady sprzężonej z kwasem słabszym niż związek karbonylowy. Jednocześnie zasada ta powinna być dostatecznie dużą przestrzennie cząsteczką, aby wykluczyć jej addycję do wiązania karbonylowego. Często stosowaną w takich przypadkach zasadą jest **diizopropylamidek litu (LDA)**, np.:



Anion enolanowy ma właściwości nukleofilowe, dzięki czemu może brać udział w reakcji substytucji nukleofilowej z pierwszorzędowymi halogenkami alkilowymi. W ten sposób można alkilować w pozycji α ketony. Analogiczna reakcja z aldehydami jest trudna do przeprowadzenia, ponieważ powstające pod wpływem zasad aniony enolanowe łatwo ulegają kondensacji aldolowej (zob. dalej).

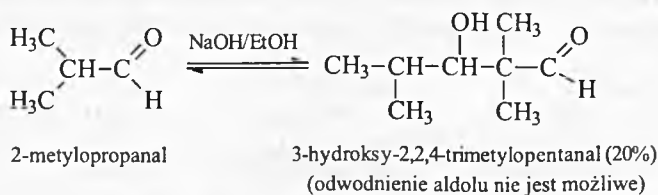
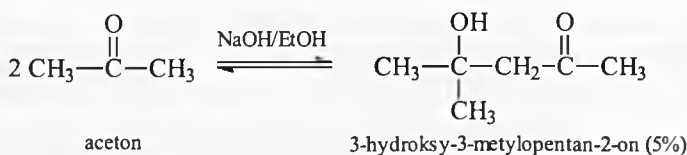
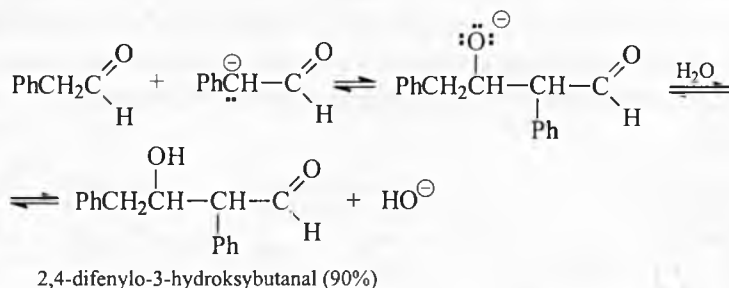
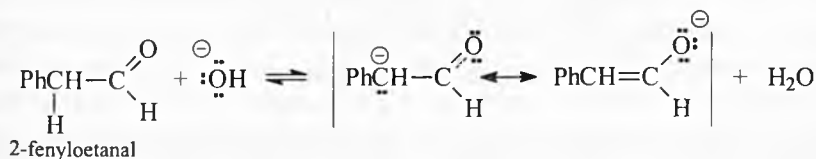
KONDENSACJA ALDOLOWA

Podczas działania jonów hydroksylowych na aldehyd lub keton posiadający atomy wodoru przy atomie C_{α} pewna część związku karbonylowego zostaje przekształcona w jony enolanowe. W roztworze znajdują się zatem jony o właściwościach nukleofilowych obok cząsteczek związku karbonylowego posiadających elektrofilowy atom węgla zdolny do przyłączenia tego nukleofilu. Zgodnie z podanym niżej przebiegiem reakcji produktem końcowym takiego przyłączenia jest związek β -hydroksykarbonylowy – **aldol**:

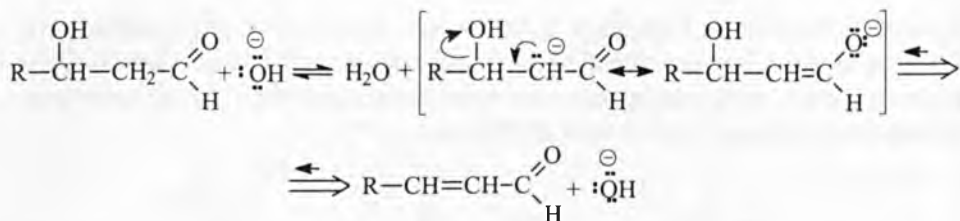


Przedstawiona reakcja jest reakcją odwracalną, a o położeniu jej równowagi decydują względy przestrzenne. Dlatego łatwiej ulegają jej aldehydy niż ketony, zaś

spośród aldehydów te, które przy atomie węgla α mają tylko jeden podstawnik. Ilustrują to przedstawione przykłady. Produkt kondensacji 2-fenyletanal otrzymuje się z dużą wydajnością, natomiast w przypadku acetonu i 2-metylopropanalu reakcja przebiega z bardzo małą wydajnością.

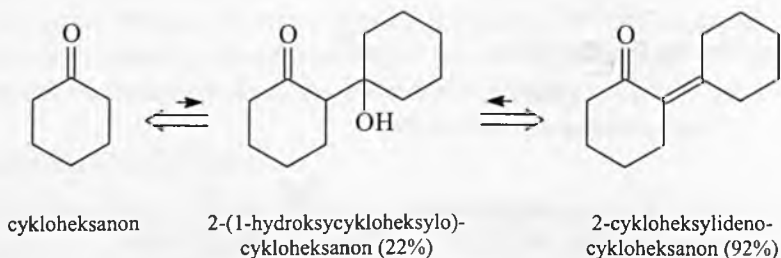


Alkohole w obecności silnych kwasów ulegają odwodnieniu do pochodnych alkenów. W przypadku aldoli odwodnienie może nastąpić także w środowisku zasadowym. Jest to związane z kwasowością atomu wodoru H_α , która w porównaniu z kwasowością tego atomu w aldehydach czy ketonach jest dodatkowo zwiększona przez obecność elektronoakceptorowego podstawnika, grupy OH, przy atomie C_β . Powstały przez oderwanie od aldolu protonu H_α anion może się stabilizować, eliminując anion hydroksylowy. Powstaje związek karbonylowy posiadający wiązanie podwójne między atomami C_α i C_β , tzw. **związek karbonylowy α,β -nienasycony**.

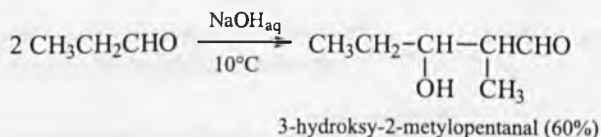


aldehyd α,β -nienasycony

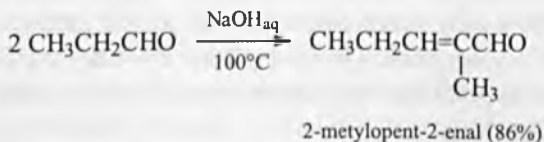
Powstający produkt zawiera sprzężony układ wiązań podwójnych, korzystny z punktu widzenia jego stabilności. Dlatego równowaga reakcji dehydratacji aldolu jest przesunięta na korzyść produktu. Dzięki temu karbonylowe związki α,β -nienasycone można otrzymywać z dobrymi wydajnościami nawet wtedy, kiedy położenie równowagi tworzenia aldolu jest niekorzystne, np.:



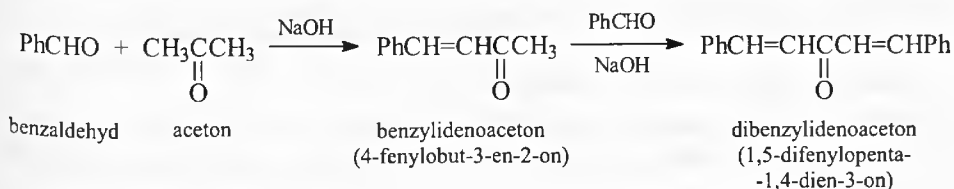
Dehydratacja (odwodnienie) aldoli przebiega łatwo, często w warunkach reakcji kondensacji aldolowej; sprzyja jej podwyższona temperatura. Działając na propanal wodnym roztworem NaOH w temperaturze 10°C, otrzymuje się odpowiedni aldol:



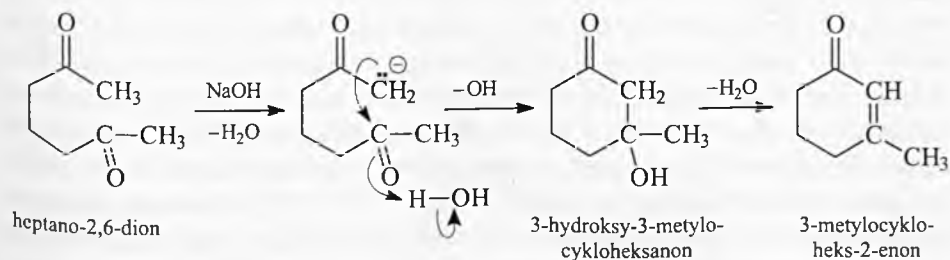
Jeśli jednak tę samą reakcję przeprowadzi się w temperaturze 100°C, to produktem będzie α,β -nienasycony aldehyd:



Omawiane dotąd reakcje dotyczyły **autokondensacji**, czyli reakcji dwóch cząsteczek tego samego związku karbonylowego. Kondensacja aldolowa może zachodzić także między dwoma różnymi związkami karbonyłowymi (**kondensacja krzyżowa**). Użycie do takiej reakcji związków, z których każdy byłby jednocześnie dobrym substratem do wytworzenia anionu enolanowego, jak i dobrym akceptorem tego anionu, nie miałoby praktycznego sensu, ponieważ w otrzymanej mieszaninie aldoli można oczekiwać obecności czterech produktów w porównywalnych ilościach. Jeśli jednak jeden z reagentów nie może być źródłem anionu enolanowego (nie posiada atomów wodoru H_{α} , np. aldehyd aromatyczny), a drugi niechętnie ulega autokondensacji (np. keton), to kondensacja krzyżowa między nimi przebiega w oczekiwanym kierunku, np.:

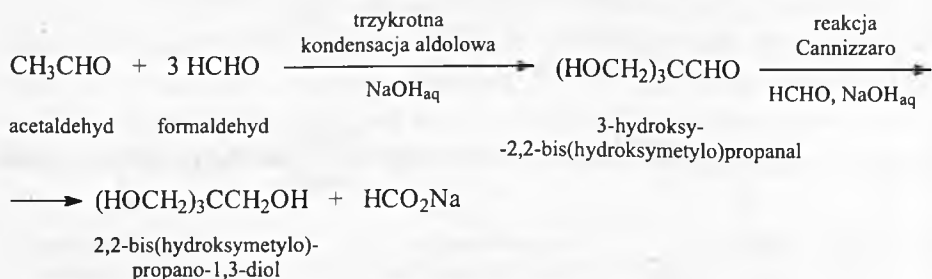


Specyficzną odmianą omawianej reakcji jest **wewnątrzcząsteczkowa** kondensacja aldolowa. Ulegają jej **związki dikarbonylowe**. Warunkiem zadowalającej wydajności tej reakcji jest taka budowa substratu, która pozwala, w wyniku ataku anionu enolanowego na atom węgla drugiej grupy karbonylowej, na zamknięcie trwałego, pięcio- lub sześciocząłowego pierścienia, np.:



Na koniec warto porównać kondensację aldolową i reakcję Cannizzaro. Reakcja kondensacji aldolowej przebiega szybko i nie wymaga zastosowania tak ostrych warunków jak reakcja Cannizzaro. To wyjaśnia dlaczego w reakcji Cannizzaro nie mogą brać udziału aldehydy posiadające atomy wodoru H_{α} . Głównymi produktami w takim przypadku byłyby produkty kondensacji, a nie reakcji dysproporcjonowania. Przykładem ilustrującym to zagadnienie jest reakcja acetaldehydu z nadmiarem formaldehydu wobec zasady sodowej. W pierwszym etapie wytworzony z acetaldehydu anion enolanowy szybko przyłącza się do karbony-

lowego atomu węgla formaldehydu, dając 3-hydroksypropanal, który w podobny sposób reaguje z następną cząsteczką formaldehydu, tworząc 3-hydroksy-2-hydroksymetylopropanal, a ten w analogicznej reakcji przekształca się w 3-hydroksy-2,2-bis(hydroksymetylo)propanal. Powstały produkt nie posiada atomu wodoru przy węglu C_α i nie może ulegać dalszej reakcji aldolowej, natomiast może, wraz z formaldehydem, wziąć udział w krzyżowej reakcji Cannizzaro. Produktami są 2,2-bis(hydroksymetylo)propano-1,3-diol (pentaerytryt, związek stosowany w lakiernictwie i do produkcji materiałów wybuchowych) i kwas mrówkowy:

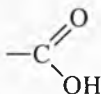


KWASY KARBOKSYLOWE I ICH POCHODNE

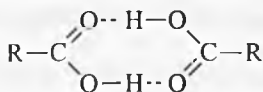
13

13.1. WŁAŚCIWOŚCI. BUDOWA GRUPY KARBOKSYLOWEJ. Kwasowość

Grupą funkcyjną tej klasy związków jest **grupa karboksylowa**, w skład której wchodzi ugrupowanie karbonylowe (C=O) i grupa hydroksylowa (OH):



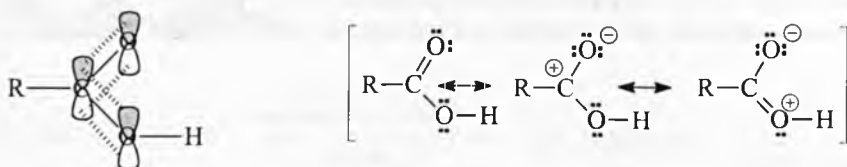
Właściwości fizyczne kwasów karboksylowych są związane z ich zdolnością do tworzenia **wiązań wodorowych**. Alifatyczne kwasy mające do czterech atomów węgla w cząsteczce mieszają się z wodą. Rozpuszczalność kwasów o dłuższych łańcuchach szybko maleje, jednak dzięki dużej hydrofilowości grupy karboksylowej kwasy nawet o dużych masach cząsteczkowych rozpuszczają się w wodzie na gorąco. Cechę tę wykorzystuje się przy krystalizacji kwasów aromatycznych. Temperatury wrzenia kwasów ciekłych są wyższe od temperatur wrzenia alkoholi o podobnych masach cząsteczkowych. Na przykład, temperatury wrzenia pentanu, butan-1-olu i kwasu propanowego wynoszą odpowiednio 36°C, 118°C i 141°C. Przyczyną tego jest tworzenie przez cząsteczki kwasu silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Powstają na skutek tego aglomeraty złożone z różnej liczby cząsteczek, spośród których szczególną trwałością odznaczają się dimery. Ich obecność stwierdzono nawet w fazie gazowej.



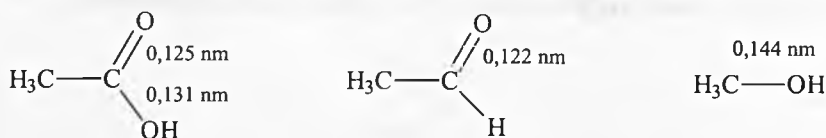
dimer kwasu karboksylowego

W zrozumieniu większej, w porównaniu z innymi związkami organicznymi, kwasowości kwasów karboksylowych pomaga zapoznanie się ze strukturą elektronową

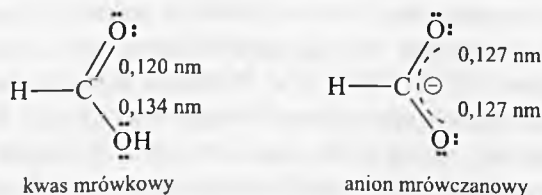
wą grupy karboksylowej. Usytuowanie orbitalu cząsteczkowego π grupy karbonylowej i orbitalu atomowego p hydroksylowego atomu tlenu (dla przejrzystości rysunku nie zaznaczono na nim wszystkich orbitali p atomów tlenu) umożliwia ich wzajemne oddziaływanie, tzw. sprzężenie $p-\pi$, którego skutkiem jest delokalizacja elektronów znajdujących się na tych orbitalach. Delokalizację elektronów opisują przedstawione wzory graniczne:



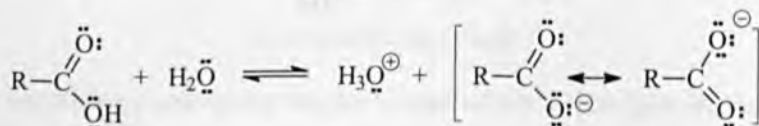
Pomiary długości wiązań w grupie karboksylowej wskazują, że rzeczywiście wiązanie podwójne $C=O$ jest dłuższe niż na przykład w aldehydach, a wiązanie pojedyncze $C-OH$ krótsze niż w alkoholach:



Niedobór elektronów na hydroksylowym atomie tlenu jest przyczyną większej polaryzacji wiązania $O-H$ niż ta, jaka występuje w alkoholach. Co więcej, w wyniku heterolitycznego rozpadu tego wiązania, czyli dysocjacji, powstaje trwały anion karboksylanowy. Jego trwałość jest związana z korzystną energetycznie delokalizacją ładunku ujemnego opisaną dwoma równoważnymi wzorami granicznymi. Długości obu wiązań $C-O$ w anionie są identyczne:



Miarą kwasowości jest wielkość stałej równowagi reakcji opisującej dysocjację protonu.



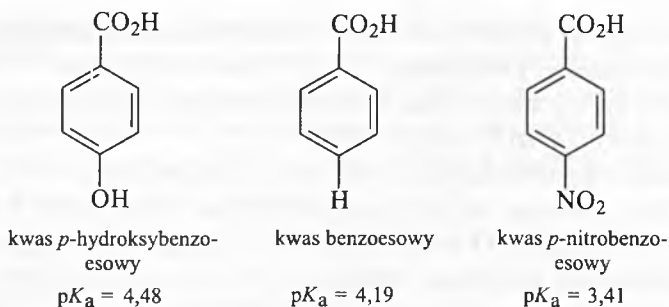
Przykładowe wartości pK_a dla omawianych dotąd związków posiadających grupę O–H są następujące: kwas octowy – 4,75; fenol – 9,9; etanol – 16. Dane te odzwierciedlają szereg kwasowości kwasów karboksylowych, fenoli i alkoholi, a mianowicie: $(Ar)RCOOH > ArOH > ROH$.

Łatwo można wywnioskować, że skoro o kwasowości decyduje trwałość anionu karboksylanowego, to czynniki zwiększające tę trwałość będą zwiększały kwasowość związku. O trwałości anionu w zasadniczym stopniu decyduje delokalizacja ładunku ujemnego. Wzrostowi kwasowości będą więc sprzyjały podstawniki elektronoakceptorowe; w przypadku kwasów alifatycznych szczególnie te znajdujące się blisko grupy karboksylowej. Ilustrują to przedstawione w tab. 13.1 dane doświadczalne.

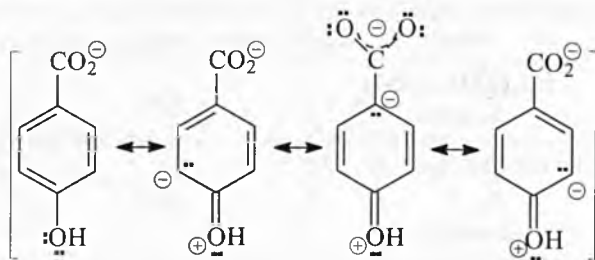
Tabela 13.1. Wpływ podstawnika na wartość pK_a alifatycznych kwasów karboksylowych

Kwas	pK_a
$CH_3CH_2CH_2CO_2H$ butanowy	4,82
$CH_3CH(Cl)CH_2CO_2H$ 3-chlorobutanowy	4,05
$CH_3CH_2CH(Cl)CO_2H$ 2-chlorobutanowy	2,86
$H_3C \rightarrow \rightarrow CO_2H$ octowy	4,75
HCO_2H mrówkowy	3,75
$HO \leftarrow CH_2 \rightarrow CO_2H$ hydroksyoctowy	3,83
$F \leftarrow \leftarrow CH_2 \leftarrow CO_2H$ fluorooctowy	2,59

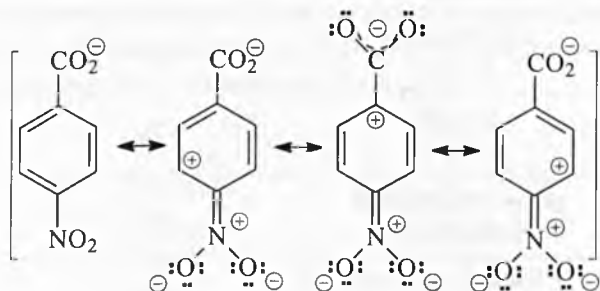
Również kwasowość kwasów aromatycznych zależy od rodzaju podstawnika przy pierścieniu i jego położenia względem grupy karboksylowej. Generalnie podstawniki elektronoakceptorowe zwiększają a elektronodonorowe zmniejszają kwasowość w stosunku do kwasowości kwasu benzoowego. Ilustrują to dane dla wybranych kwasów:



Rozważenie wpływu grupy hydroksylowej i nitrowej na trwałość anionu karboksylanowego wyjaśnia obserwowane wartości pK_a . Pierwszy podstawnik zwiększa gęstość elektronową na atomie węgla związanym z grupą kwasową, destabilizując anion karboksylanowy:

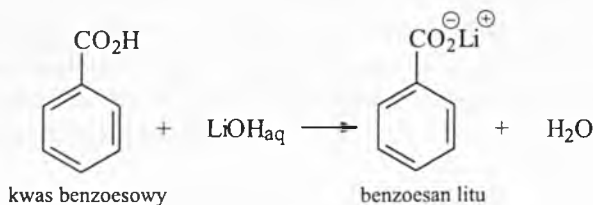


Wpływ grupy nitrowej jest odwrotny:

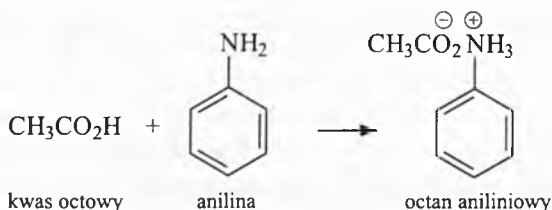
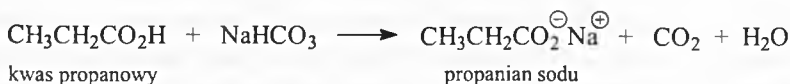


Należy zwrócić uwagę, że grupa hydroksylowa (podobnie jak aminowa), dzięki silniejszemu dodatniemu efektowi mezomerycznemu od ujemnego efektu indukcyjnego, jest w stosunku do pierścienia aromatycznego podstawnikiem elektrondonorowym. Ta sama grupa związana z atomem węgla o hybrydyzacji sp^3 jest podstawnikiem elektronoakceptorowym; w tym przypadku działa tylko ujemny efekt indukcyjny (wartość pK_a dla kwasu hydroksyoctowego jest mniejsza niż dla kwasu octowego).

Dzięki swym kwasowym właściwościom kwasy karboksylowe łatwo tworzą sole nie tylko z wodorotlenkami metali, np.:



ale nawet z tak słabymi zasadami jak wodorowęglan sodu czy aminy

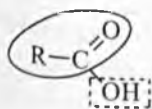


Reakcja z wodorowęglanem sodu jest podstawą chemicznego odróżniania kwasów od fenoli i alkoholi.

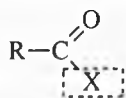
13.2. POCHODNE KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

Zamieniając podstawnik hydroksylowy przy **grupie acylowej** kwasu karboksylowego na inny atom lub grupę, otrzymuje się tzw. **pochodne kwasowe**. Pochodnymi kwasowymi są: halogenki acylu, bezwodniki, estry i amidy. Do pochodnych kwasowych, pomimo odmiennej budowy, zalicza się także nityle, ponieważ można je, podobnie jak inne przedstawione niżej związki, otrzymywać z kwasów, a także przekształcać w kwasy.

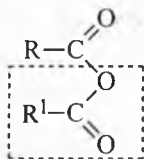
grupa acylowa



kwas



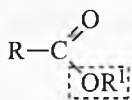
halogenek acylu



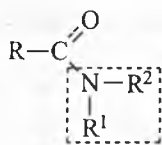
bezwodnik

R, R¹, R² = H, alkil, aryl
X = najczęściej Cl lub Br

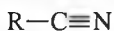
$\boxed{\text{W}}$ - grupa odchodząca w reakcji addycji-eliminacji (zob. rozdz. 13.3)



ester



amid



nitryl

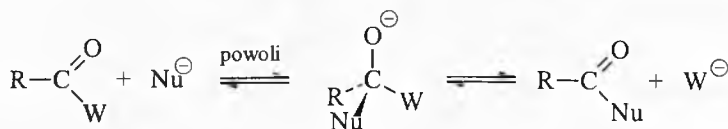
R, R¹, R² = H, alkil, aryl

X = najczęściej Cl lub Br

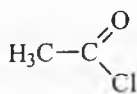
$\boxed{\text{W}}$ – grupa odchodząca w reakcji addycji-eliminacji (zob. rozdz. 13.3)

13.3. REAKCJA ADDYCJI-ELIMINACJI

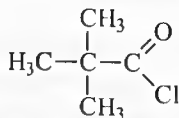
Przekształcanie kwasów w pochodne, pochodnych w kwasy oraz przekształcanie jednej pochodnej kwasowej w inną przebiega według tego samego, dwuetapowego schematu. W pierwszym etapie do atomu węgla grupy karbonylowej przyłącza się nukleofil Nu (**addycja**) a w drugim – odłącza się tzw. grupa odchodząca W (**eliminacja**):



Przedstawiony schemat jest schematem uproszczonym. Często nukleofil, związek pośredni lub/i grupa odchodząca mogą być cząsteczkami obojętymi. O szybkości całej reakcji decyduje etap pierwszy. Szybkość przyłączania nukleofilu zależy od dwóch czynników – **sterycznego i elektronowego**. Duże podstawniki przy karbonylowym atomie węgla utrudniają do niego dostęp nukleofilowi oraz destabilizują produkt pośredni przyłączenia (należy zauważyć, że wraz ze zmianą hybrydyzacji orbitali atomu węgla z sp^2 na sp^3 podstawniki zbliżają się do siebie). Z tego powodu chlorek acetylu jest bardziej reaktywny w reakcji addycji-eliminacji niż chlorek piwaloilu.



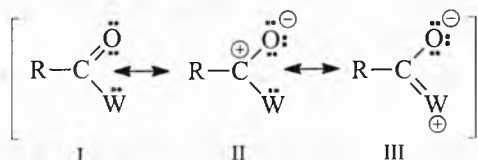
chlorek acetylu



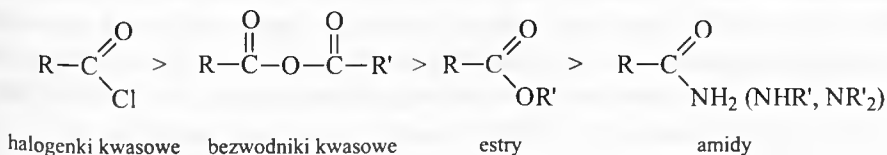
chlorek piwaloilu

Przyłączenie nukleofilu jest tym łatwiejsze, im bardziej elektrofilowy charakter ma karbonylowy atom węgla. Elektrofilowość tego atomu jest wynikiem po-

laryzacji wiązania karbonylowego (struktura II) oraz wpływu wywieranego na gęstość elektronową przez podstawnik W. Wszystkie podstawniki W, z jakimi ma się do czynienia w przypadku kwasów karboksylowych i ich pochodnych, charakteryzują się ujemnym efektem indukcyjnym, który zwiększa niedobór elektronów na karbonylowym atomie węgla. Przeciwdziała temu efekt mezomeryczny polegający na sprzężeniu wolnej pary elektronów podstawnika W z elektronami π wiązania karbonylowego (struktura III).



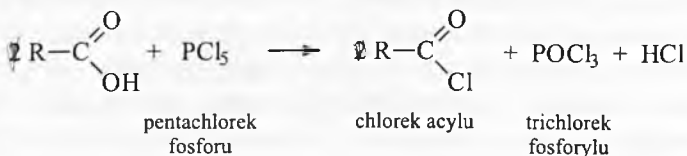
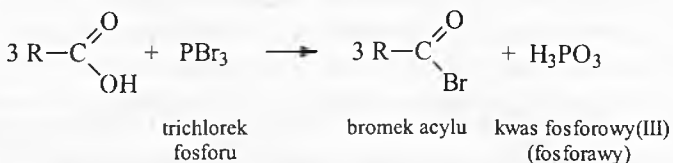
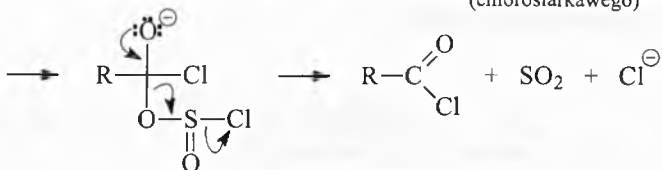
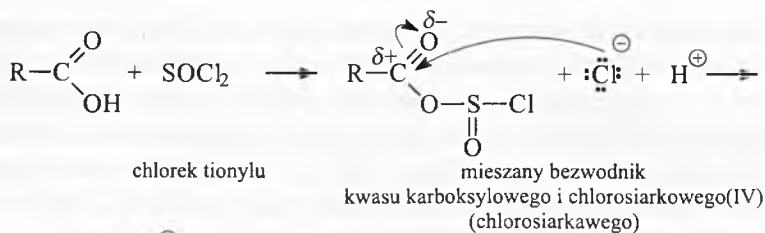
Efektywność sprzężenia p - π rośnie w szeregu $\text{Cl} < \text{O} < \text{N}$ (porównaj wpływ podstawników na szybkość aromatycznej substytucji elektrofilowej). W taki sam sposób zmienia się zatem udział struktury III w rzeczywistym rozkładzie elektronów. Udział struktury II, wskazujący na elektrofilowość karbonylowego atomu węgla, będzie więc największy w przypadku halogenków acylowych, a najmniejszy w przypadku amidów. Te przewidywania znajdują potwierdzenie we względnej reaktywności pochodnych kwasowych w reakcji addycji-eliminacji, która małe w szeregu:



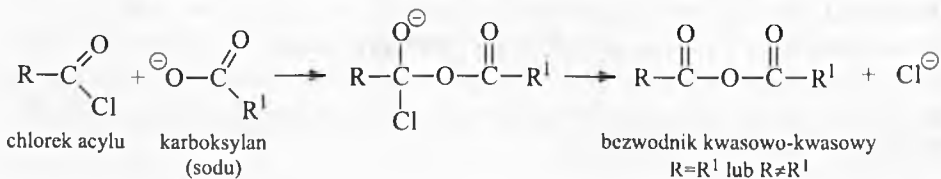
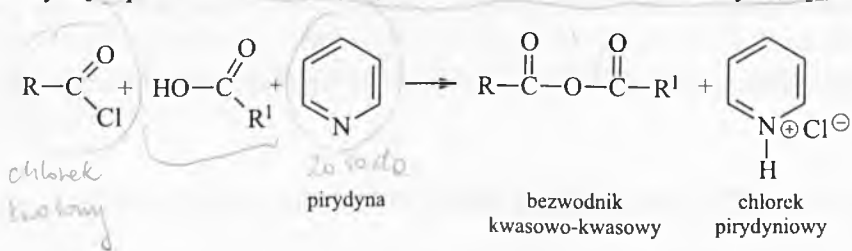
Przedstawione w rozdz. 13.3.1–13.3.4 przykłady ilustrują omawianą reakcję.

13.3.1. REAKCJE ADDYCJI-ELIMINACJI Z UDZIAŁEM KWASÓW

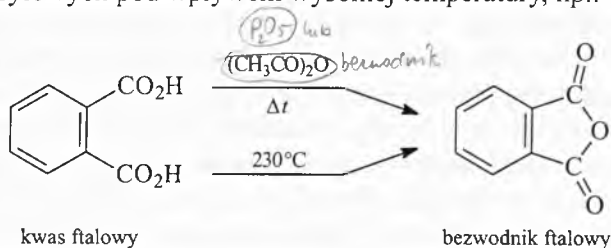
Halogenki kwasów karboksylowych otrzymuje się głównie w reakcji kwasu z chlorkiem tionylu lub tri- albo pentahalogenkami fosforu. W pierwszym etapie tworzy się produkt pośredni, mieszany bezwodnik, który następnie ulega reakcji addycji-eliminacji z anionem halogenkowym. Przebieg reakcji z udziałem SOCl_2 , PBr_3 lub PCl_5 ilustrują przykłady:



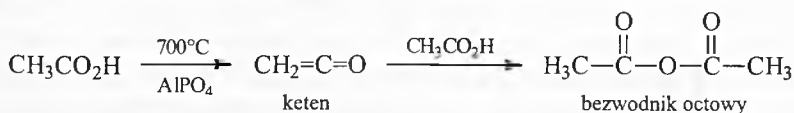
Bezwodniki kwasów karboksylowych otrzymuje się z kwasów przez działanie na nie chlorkami kwasowymi w obecności zasad. Zasady, np. pirydyna, wiążą powstający chlorowódor, przez co korzystnie wpływają na wydajność reakcji. Zamiast kwasu do reakcji z chlorkiem kwasowym można też użyć soli kwasu. Oba te sposoby są odpowiednie do otrzymywania bezwodników mieszanych, np.:



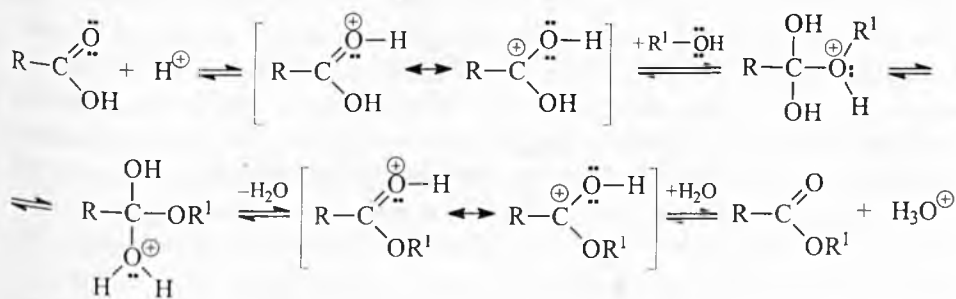
Inną metodą otrzymywania bezwodników jest odwadnianie kwasów. Jako środka odwadniającego używa się często pentatlenku fosforu lub bezwodnika octowego. **Bezwodniki cykliczne** otrzymuje się również przez odwodnienie kwasów dikarboksylowych pod wpływem wysokiej temperatury, np.:



Przemysłowa metoda otrzymywania bezwodnika octowego polega na wytworzeniu, w reakcji pirolizy kwasu octowego, ketenu i poddaniu go reakcji z kwasem octowym:



Kwasy karboksylowe alifatyczne i aromatyczne w reakcji z alkoholami pierwszo- i drugorzędowymi dają **estry**. Reakcja **estryfikacji** jest katalizowana mocnymi kwasami, najczęściej kwasem siarkowym. Rola katalizatora polega na protonowaniu atomu tlenu grupy karbonylowej, co zwiększa elektrofilowość karbonylowego atomu węgla i ułatwia przyłączenie słabego nukleofilu, alkoholu. Wszystkie etapy tej reakcji są odwracalne, a położenie równowagi zależy od budowy reagentów. Przebieg reakcji przedstawiono na schemacie:

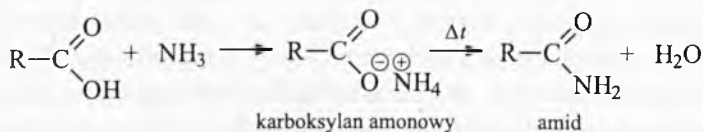


W celu zwiększenia wydajności estru stosuje się nadmiar jednego z reagentów lub usuwa produkty, wodę lub/i ester, w trakcie ich powstawania. Jeśli ester ma niższą niż substraty temperaturę wrzenia, to można go oddestylowywać. Wodę

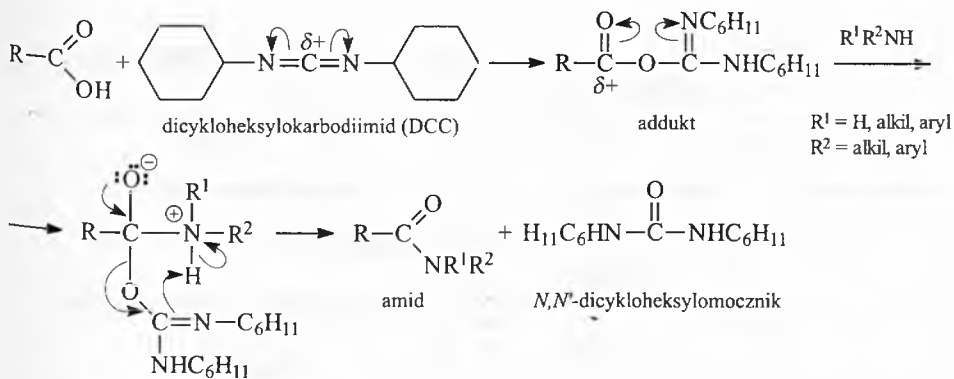
można usuwać za pomocą środka suszącego albo oddestylowywać w postaci azeotropu, np. z benzenem. Używany jako katalizator stężony kwas siarkowy, protonując powstającą wodę, także przyczynia się do zwiększenia wydajności estru.

Według przedstawionego schematu nie można otrzymywać estrów alkoholi trzeciorzędowych. Jak już było wspomniane o szybkości najwolniejszego etapu, a więc i o szybkości całej reakcji, w znacznym stopniu decydują czynniki steryczne. Jest zatem oczywiste, że utworzenie wiązania między karbonylowym atomem węgla a atomem tlenu alkoholu trzeciorzędowego, mającego dużą objętościową grupę alkilową, będzie przebiegało powoli. Jednocześnie obecność silnego kwasu mineralnego będzie sprzyjała reakcji dehydratacji alkoholu, której alkohole mogące utworzyć trwałe karbokationy, np. alkohole trzeciorzędowe, ulegają szczególnie łatwo.

Amidy pierwszorzędowe można otrzymywać z kwasów karboksylowych i amoniaku. W pierwszym etapie powstaje sól, karboksylan amonu. Ze względu na ładunek ujemny znajdujący się w obrębie grupy karboksylanowej, atom węgla tej grupy nie ma właściwości elektrofilowych i dlatego nie może przyłączyć nukleofilu, amoniaku. Jednak piroliza soli amonowej, podczas której następuje jej odwodnienie, daje, często z umiarkowanymi niestety wydajnościami, amid:



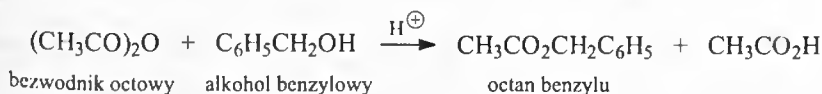
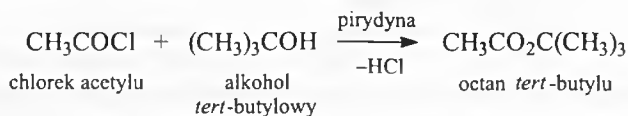
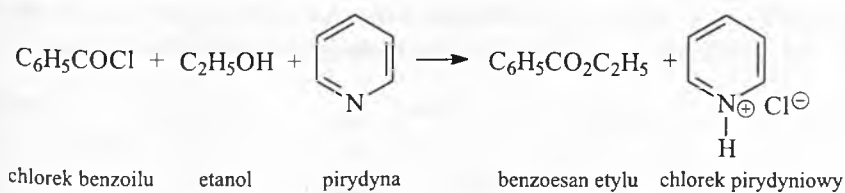
Amidy otrzymuje się z dobrymi wydajnościami i w łagodnych warunkach, jeśli do reakcji z aminą użyje się adduktu kwasu karboksylowego i dicykloheksylokarbodiimidu (**DCC**). Związek ten nie ma właściwości kwasowych kwasu karboksylowego, dzięki czemu nie zachodzi wspomniana wyżej, niekorzystna z punktu widzenia syntezy amidu, reakcja tworzenia soli amoniowej. Jednocześnie budowa adduktu przypomina nieco budowę bezwodnika kwasowego (jedno z wiązań C=O jest zastąpione wiązaniem C=N). Obecność w addukcie podwójnego, spolaryzowanego w kierunku azotu wiązania C=N zwiększa elektrofilowość karbonylowego atomu węgla. Dzięki temu aminy pierwszo- i drugorzędowe łatwo przyłączają się do atomu węgla grupy C=O adduktu. Powstały tetraedryczny produkt pośredni samorzutnie ulega rozpadowi, dając amid drugo- lub trzeciorzędowy i jako produkt uboczny – *N,N'*-dicykloheksylo-mocznik:

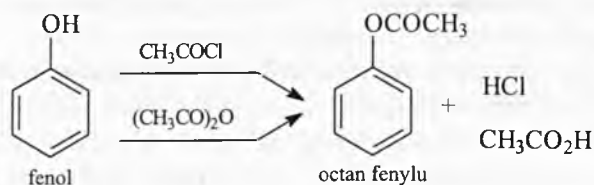
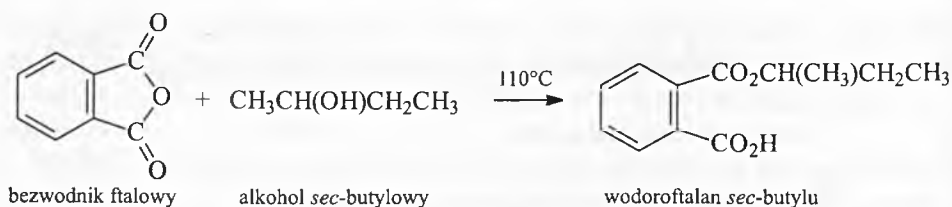


Reakcje te przebiegają w pokojowej temperaturze z wysokimi wydajnościami. Według analogicznego schematu w reakcji kwasów karboksylowych z alkohola-
mi powstają estry.

13.3.2. REAKCJE ADDYCJI-ELIMINACJI Z UDZIAŁEM CHLORKÓW I BEZWODNIKÓW KWASOWYCH

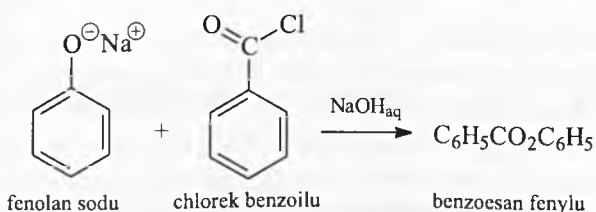
Ponieważ chlorki i bezwodniki kwasowe są bardziej reaktywne, więc ich reakcje z nukleofilami przebiegają znacznie szybciej niż odpowiednie reakcje kwasów. Niżej podane są przykłady ich reakcji z alkohola-
mi:



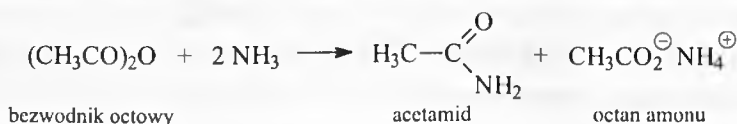


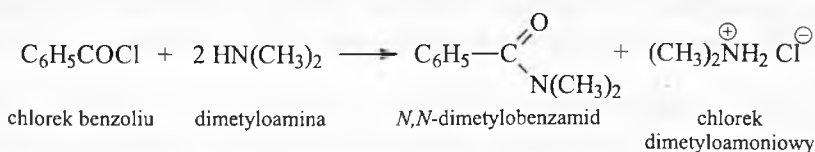
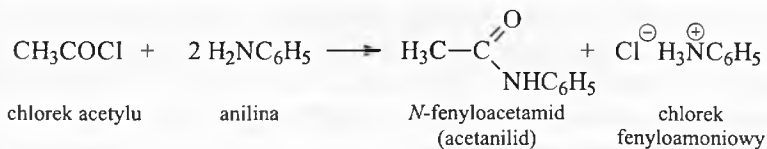
Warto zwrócić uwagę, że w ten sposób można otrzymać estry także alkoholi trzeciorzędowych oraz, jeśli w reakcji bierze udział chlorek lub bezwodnik kwasu alifatycznego, estry fenoli. Używana w reakcjach estryfikacji chlorkami kwasowymi pirydyna służy do wiązania powstającego chlorowodoru, co korzystnie wpływa na wydajność procesu.

Karbonylowy atom węgla w chlorkach kwasów aromatycznych z powodu sąsiedztwa elektronów π układu aromatycznego jest mniej elektrofilowy niż w chlorkach kwasów alifatycznych. Jednocześnie nukleofilowość fenolowego atomu tlenu, na skutek sprzężenia elektronów wolnej pary tego atomu z elektronami π pierścienia fenylowego jest mniejsza niż w alkoholach. Z tego powodu, aby otrzymać fenylowy ester kwasu aromatycznego reakcję między chlorkiem kwasowym i fenolem prowadzi się w środowisku alkalicznym. W tych warunkach fenol występuje w postaci jonu fenolanowego mającego lepsze właściwości nukleofilowe. Synteza jest znana pod nazwą **reakcji Schottena-Baumanna**:



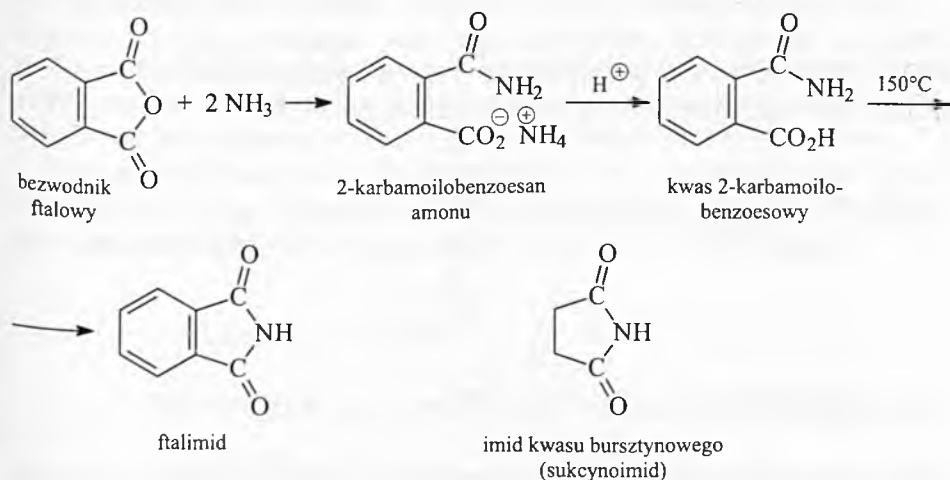
Chlorki i bezwodniki kwasowe łatwo reagują z amoniakiem oraz z aminami pierwszo- i drugorzędowymi, dając (odpowiednio) amidy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe:





Jeśli reakcję przeprowadza się z amoniakiem lub łatwo dostępną i taną aminą, to do zobojętnienia powstającego ubocznie halogenowodoru lub kwasu organicznego można użyć nadmiaru tych substratów. Jeśli natomiast chce się wykorzystać całą ilość aminy, to wydzielający się kwas można zobojętniać, np. wodorowęglanem sodu.

Z cyklicznych bezwodników kwasów dikarboksylowych można otrzymywać monoamidy, które mogą być łatwo przekształcone w **cykliczne imidy**:

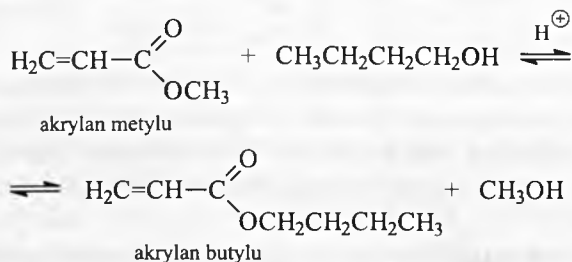


W podobny sposób otrzymuje się imid kwasu bursztynowego.

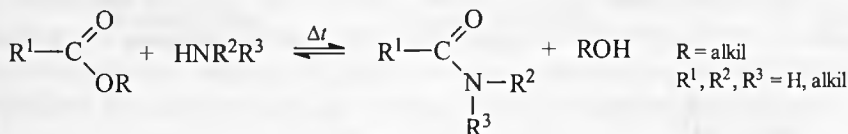
13.3.3. REAKCJE ADDYCJI-ELIMINACJI Z UDZIAŁEM ESTRÓW

Estry będące gorszymi akceptorami nukleofili niż chlorki lub bezwodniki kwasowe są rzadziej wykorzystywane w reakcjach addycji-eliminacji. Przykładem reakcji, w których znajdują zastosowanie jest **transestryfikacja**. Stosuje się ją

wtedy, gdy dostępny jest ester jednego alkoholu, a potrzebny jest ester innego (np. trudniej dostępnego) alkoholu. Przebieg katalizowanej kwasem reakcji jest identyczny z przebiegiem estryfikacji kwasu karboksylowego alkoholem. Jest to reakcja równowagowa. Zwykle substratem jest ester metylowy. Dzięki niskiej temperaturze wrzenia metanolu może on być oddestylowywany z mieszaniny reakcyjnej, co wydatnie zwiększa wydajność procesu. W podanym przykładzie ester metylowy kwasu akrylowego jest przekształcany w akrylan butylu:



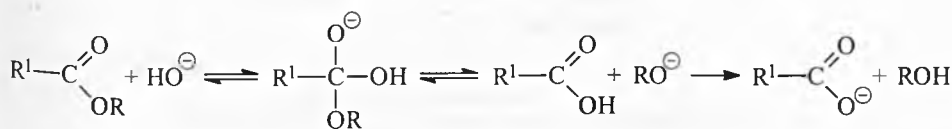
Drugą reakcją omawianego typu dotyczącą estrów jest ich **aminoliza**, czyli reakcja z amoniakiem oraz aminami pierwszo- i drugorzędowymi. Chociaż ta reakcja przebiega wolniej niż analogiczna reakcja z halogenkami kwasowymi, to jest czasami wykorzystywana do otrzymywania amidów, np.:



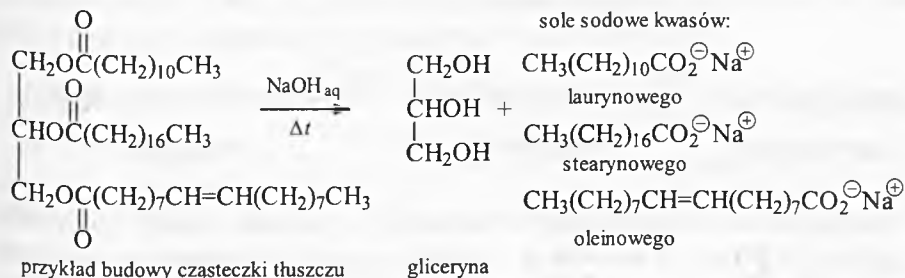
13.3.4. REAKCJE HYDROLIZY POCHODNYCH KWASOWYCH

Wszystkie pochodne kwasowe, chociaż z różną szybkością, ulegają reakcji addycji-eliminacji z wodą. Jednym z jej produktów jest kwas karboksylowy. W przypadku chlorków kwasowych i bezwodników hydroliza przebiega szybko, a nieraz gwałtownie. Hydroliza estrów, a tym bardziej amidów, wymaga **katalizatora**, którym mogą być protony lub jony wodorotlenowe. **Kwasowa hydroliza** estrów jest reakcją równowagową a jej przebieg jest dokładnym odwróceniem reakcji estryfikacji. W **hydrolizie zasadowej** jony hydroksylowe są nie tylko katalizatorem, lecz także reagentem. Powstający w końcowym etapie reakcji kwas jest przekształcany w sól. Ujemnie naładowany jon karboksylanowy nie ma właści-

wości elektrofilowych i nie może reagować z alkoholem. Ostatni etap jest więc nieodwracalny, dzięki czemu hydroliza przebiega ilościowo:

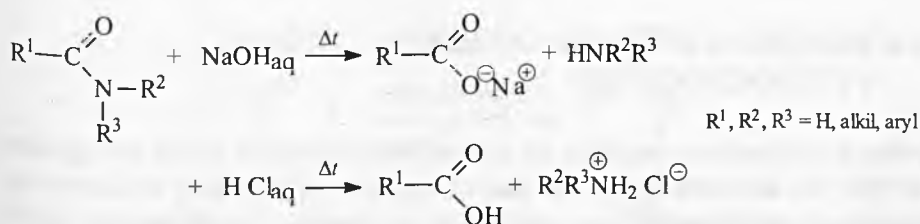


Według przedstawionego schematu zachodzi reakcja hydrolizy (**zmydlenia**) **tłuszczów**, czyli estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny, np.:



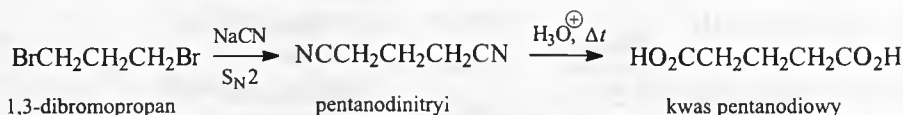
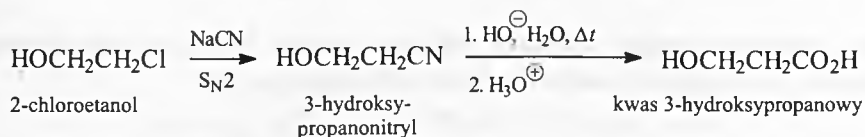
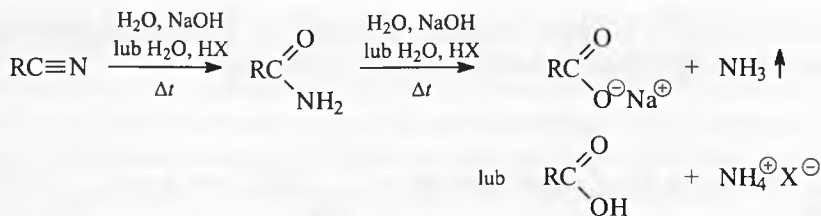
W wyniku hydrolizy tłuszczów powstają obok gliceryny sole sodowe lub potasowe kwasów alifatycznych o długich, prostych i posiadających parzystą liczbę atomów węgla w łańcuchach. Sole te są podstawowym składnikiem **mydła**.

Podobnie przebiega zasadowa hydroliza amidów; produktami są sól kwasu i amoniak lub amina. Hydroliza amidów w środowisku kwaśnym prowadzi do powstania kwasu karboksylowego i soli amonowej lub amoniowej, np.:

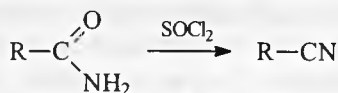


W obu przypadkach zajście reakcji powrotnych jest niemożliwe, dzięki czemu reakcje hydrolizy przebiegają z dużymi wydajnościami.

Najwolniej ulegają hydrolizie nityle. Ponieważ jednak nityle łatwo otrzymuje się w reakcji substytucji nukleofilowej z halogenków alkilowych, to często są wykorzystywane do syntezy amidów a przede wszystkim kwasów karboksylowych. Hydrolizę nityli można prowadzić w środowisku kwaśnym lub zasadowym, np.:

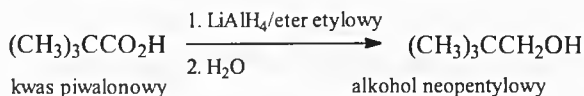
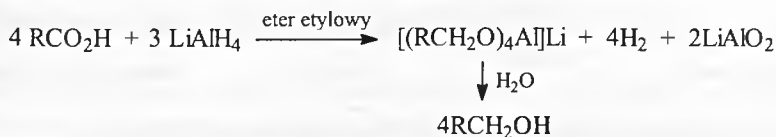


Nitryle zalicza się do pochodnych kwasowych, ponieważ z jednej strony można je zhydrolizować do kwasów, a z drugiej, mogą być otrzymywane przez odwodnienie amidów. Jako środki odwadniające używa się, np. chlorek tionylu (zob. przykład), pentatlenek difosforu, tlenochlorek fosforu, bezwodnik octowy.

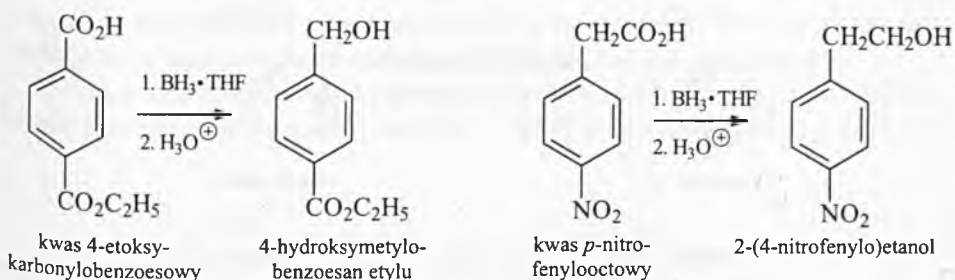


13.4. REDUKCJA KWASÓW KARBOKSYLOWYCH I ICH POCHODNYCH

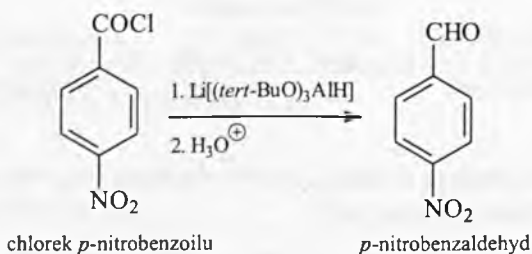
Kwasy karboksylowe redukuje się glinowodorkiem litu w eterze dietylowym lub THF (tetrahydrofuranie). Pierwszym etapem reakcji między kwasem a odczynnikami redukującymi jest utworzenie soli kwasu. Dzięki bardzo silnym właściwościom nukleofilowym atomów wodoru w jonie AlH_4^- (mają one charakter anionów wodorkowych) może nastąpić ich przyłączenie nawet do tak słabo elektrofilowego centrum jak atom węgla grupy karboksylanowej. Prowadzi to do powstania niewyodrębnialnego produktu pośredniego, aldehydu, który ulega kolejnej reakcji przyłączenia anionu wodorkowego i jako produkt końcowy, po zakwaszeniu mieszaniny poreakcyjnej, otrzymuje się alkohol pierwszorzędowy:



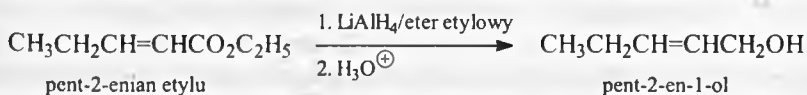
Kwasy karboksylowe mogą być zredukowane kompleksem boranu, BH_3 , z tetrahydrofuranem. Zaletą tego odczynnika jest to, że można go stosować w obecności takich podstawników jak grupa nitrowa lub estrowa, np.:

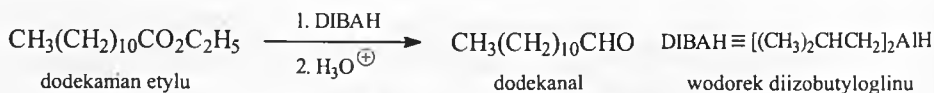


Chlorki i bezwodniki kwasowe podobnie jak kwasy redukuje się glinowodorkiem litu do alkoholi pierwszorzędowych. Przy zastosowaniu słabszego odczynnika redukującego, tri-*tert*-butoksyglinowodorku litu, reakcję można zatrzymać na etapie powstania aldehydu:

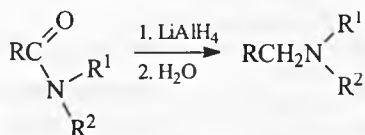


Estry można zredukować do alkoholi za pomocą glinowodorku litu, natomiast, używając wodorku diizobutyloglinu, $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$ (DIBALH), otrzymuje się z nich aldehydy:

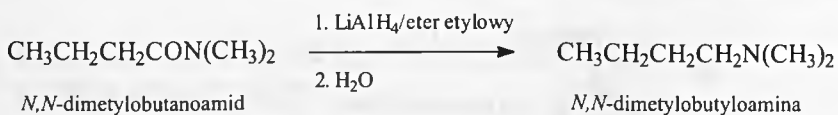
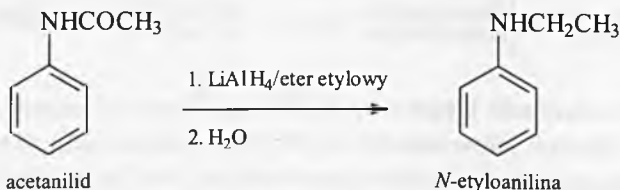
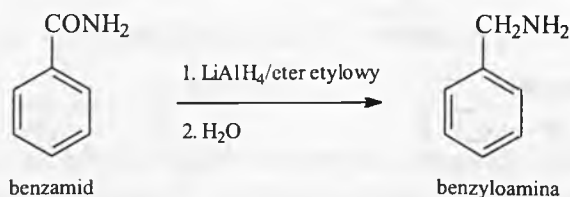




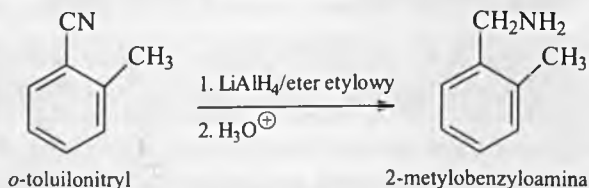
Amidy redukuje się glinowodorkiem litu do odpowiednich amin:



W zależności od rzędowości amidu można w ten sposób otrzymać aminy pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe, np.:



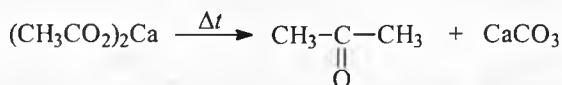
Również nityle ulegają redukcji glinowodorkiem litu. Otrzymuje się w ten sposób aminy pierwszorzędowe, np.:



Redukcja nityli wodorem na niklu Raneya również prowadzi do powstawania amin.

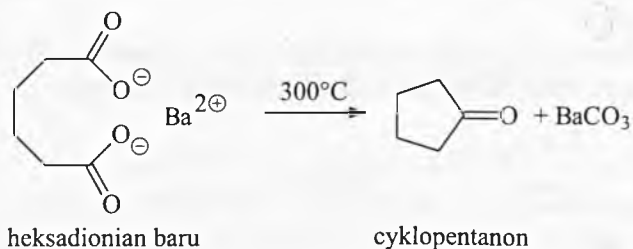
13.5. PIROLIZA SOLI KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

Piroliza karboksylanów metali dwuwartościowych, np. wapnia, żelaza(II) czy baru, jest wykorzystywana do syntezy ketonów. Metoda ta nadaje się do otrzymywania ketonów symetrycznych, np.:



Metodę tę można zastosować również do syntezy ketonów z różnymi podstawnikami przy grupie karbonylowej. Do reakcji bierze się wówczas mieszaninę soli dwóch odpowiednich kwasów. Przy planowaniu takiej syntezy należy wziąć pod uwagę, że jako produkty uboczne pozostają dwa ketony symetryczne. Obniża to wydajność reakcji i może utrudnić wyodrębnienie pożądanego produktu.

Pirolizę soli kwasów alkanodiowych stosuje się do otrzymywania ketonów cyklicznych, głównie o pięcio-, sześć- i siedmioczłonowych pierścieniach, np.:

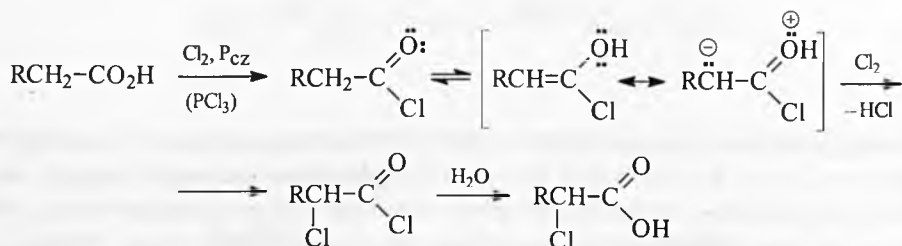
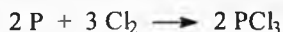


13.6. REAKCJE KWASÓW I ICH POCHODNYCH ZWIĄZANE Z OBECNOŚCIĄ ATOMÓW H_α

13.6.1. HALOGENOWANIE

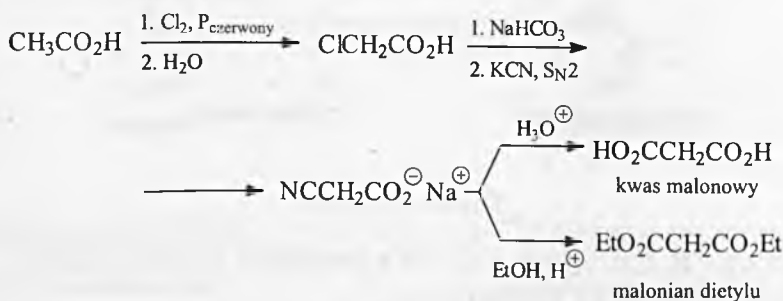
Jak wspomniano przy omawianiu reakcji ketonów, nawet niewielka ilość formy enolowej jaka występuje w równowadze z formą ketonową, pozwala na zajście różnych reakcji, np. halogenowania. Kwasy podobnie jak i amidy enolizują w tak małym stopniu, że analogiczne reakcje z ich udziałem nie zachodzą. Jednak została opracowana metoda (reakcja **Hella**, **Volharda** i **Zielińskiego**) α-halogenowania kwasów karboksylowych. Polega ona na działaniu chlorem lub bromem na kwas karboksylowy wobec czerwonego fosforu. W reakcji fluorowca z fosforem powstaje trihalogenek

fosforu, który przekształca kwas w halogenek kwasowy. Halogenek kwasowy w przeciwieństwie do kwasu ma zdolność enolizacji. Dzięki temu może nastąpić elektrofilowe przyłączenie fluorowca do wiązania podwójnego enolu. Hydrolizując powstały halogenek α -halogenokwasu, otrzymuje się α -halogenokwas, np.:



Wydajności tej reakcji są wysokie. Dobierając odpowiednie proporcje kwasu i fluorowca, można w ten sposób wymienić pożądaną liczbę atomów wodoru przy atomie węgla C_α . Zamiast mieszaniny fluorowca i fosforu do reakcji można użyć trihalogenofosforu.

α -Halogenokwasy są ważnymi półproduktami używanymi do otrzymywania innych związków. Przykładem jest synteza kwasu malonowego:

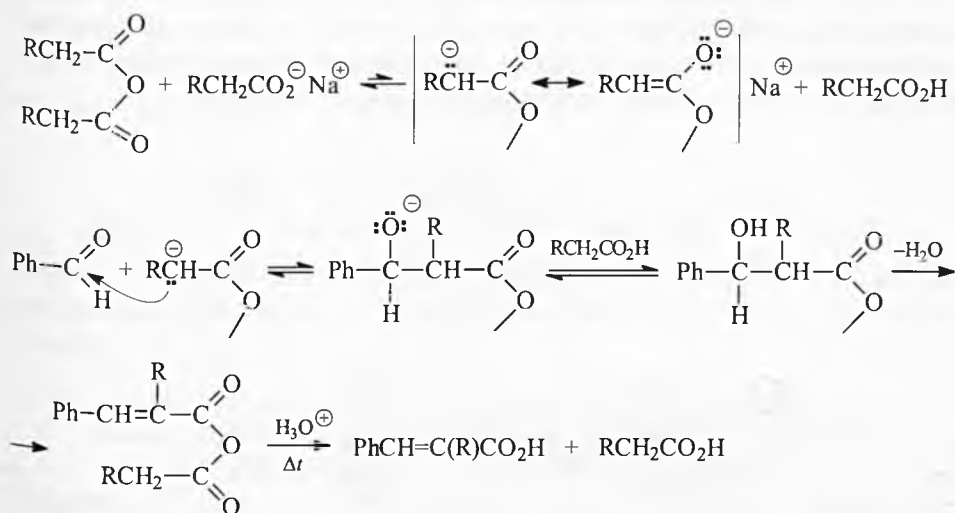


Warto zwrócić uwagę na ostatnią reakcję z przedstawionego ciągu. Zachodzą tu omówione wcześniej reakcje kwaśnej hydrolizy nityrylu lub, w przypadku działania etanolem wobec kwasowego katalizatora, estryfikacji grup karboksylowej i nityrylowej. Etanoliza nityrylu jest kolejnym przykładem możliwości przekształcania jednej pochodnej kwasowej w drugą.

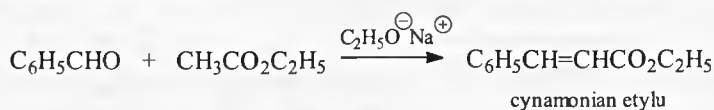
13.6.2. REAKCJA PERKINA

Atomy wodoru H_α w bezwodnikach kwasowych charakteryzują się właściwościami kwasowymi. Dzięki temu bezwodniki w reakcji z odpowiednią zasadą two-

rzą aniony enolanowe. Aniony te posiadają właściwości nukleofilowe i w związku z tym mogą się przyłączać do elektrofilowych atomów węgla grup karbonylowych. Reakcja ta nazywa się **reakcją Perkina**. Jej mechanizm jest analogiczny do mechanizmu kondensacji aldolowej. Jako katalizatora używa się sodowej lub potasowej soli odpowiedniego kwasu karboksylowego. Produktem jest **kwas karboksylowy α,β -nienasycony**. Przebieg reakcji jest następujący:



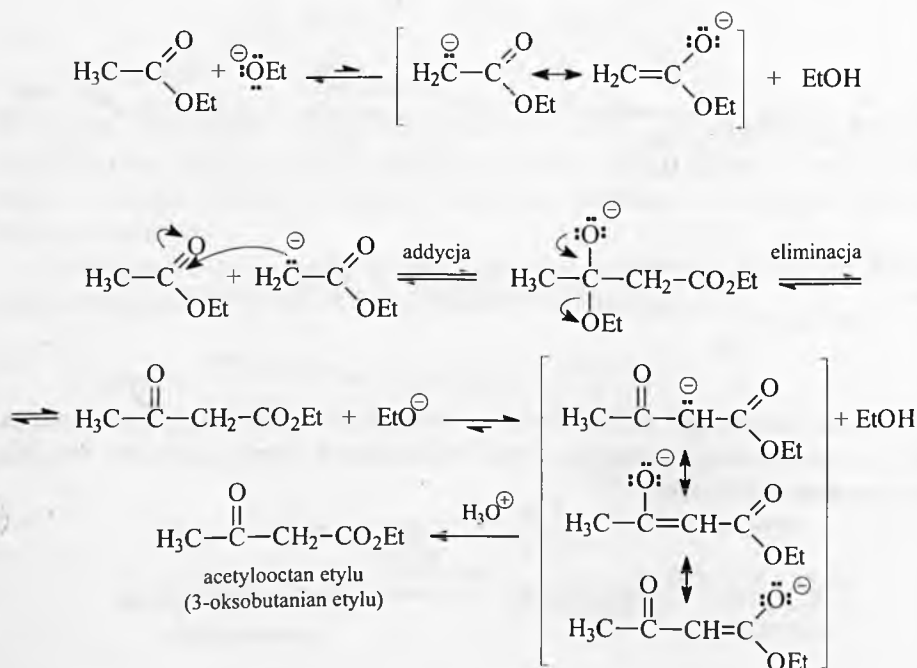
Według podobnego mechanizmu z aldehydami nieposiadającymi atomów H_α , np. aromatycznymi, reagują estry. Produktami tej reakcji są estry kwasów α,β -nienasyconych, np.:



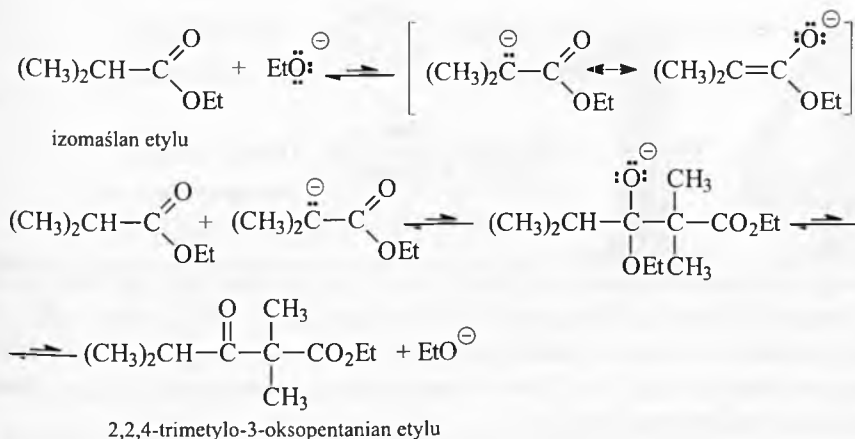
13.6.3. KONDENSACJA CLAISENA

Następnym przykładem reakcji, w której biorą udział aniony enolanowe powstałe z pochodnej kwasowej, jest kondensacja estrów znana pod nazwą **kondensacji Claisena**. Ulegają jej estry posiadające atomy wodoru w pozycji α . Katalizatorem reakcji a jednocześnie reagentem jest najczęściej etanolan sodu. Reakcja przebiega według mechanizmu addycji-eliminacji. W wyniku oderwania od cząsteczki estru protonu H_α przez anion etanolanowy powstaje pewna, niewielka ilość **anionu enolanowego** (jest to reakcja równowagowa), który przyłącza się

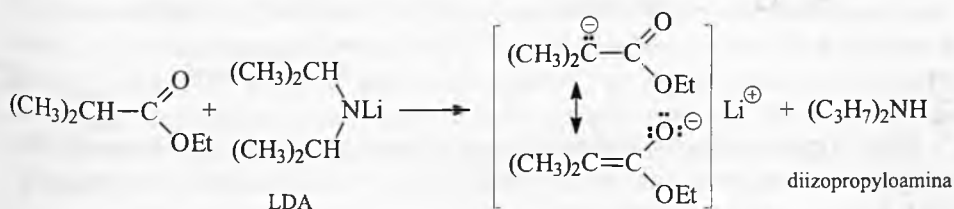
do atomu węgla grupy karbonylowej drugiej cząsteczki estru. Następująca po tym eliminacja jonu etanolowego daje β -ketoester. Protony grupy CH sąsiadującej z dwiema grupami karbonyłowymi wykazują większą kwasowość ($pK_a \sim 11$) niż etanol ($pK_a \sim 16$), dlatego powstały produkt reaguje z jonami alkoholowymi i w rezultacie w mieszaninie poreakcyjnej β -ketoester występuje w postaci trwałej soli (ładunek ujemny w anionie tej soli jest efektywnie zdelokalizowany). Dzięki korzystnemu położeniu równowagi tego etapu reakcji wydajności produktu kondensacji są duże. Aby wyodrębnić produkt w postaci obojętnej należy mieszaninę poreakcyjną zakwasić, np. kwasem octowym. Przebieg reakcji przedstawiono na przykładzie otrzymywania acetylooctanu etylu:



Sytuacja jest inna, jeśli do reakcji używa się estru, który posiada tylko jeden atom wodoru H_α . Powstający w tym przypadku β -ketoester nie ma atomu wodoru H_α ; nie może więc powstać sól produktu. Ponieważ reakcja jest reakcją równowagową, to jej wydajność zależy od trwałości produktu. β -Ketoester posiada czwartorzędowy atom węgla i związane z tym naprężenia steryczne powodują jego destabilizację. Jednocześnie stężenie anionu enolanowego w typowych warunkach stosowanych przy kondensacji Claisena (etanolan sodu jako zasada) jest niewielkie. Z tych powodów wydajność omawianej reakcji jest mała. Przykładem jest autokondensacja izomaślanu etylu:

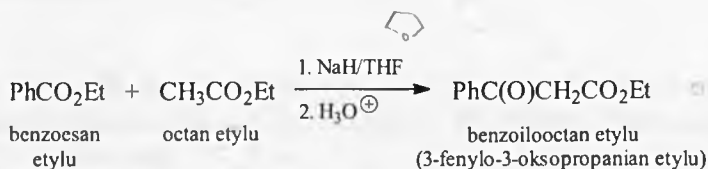


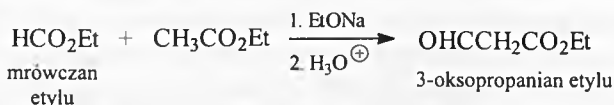
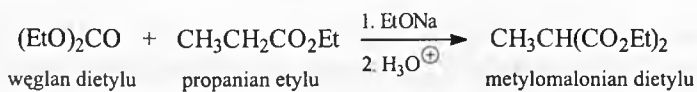
Poprawę wydajności można osiągnąć, stosując do wytworzenia z estru anionu enolanowego silną zasadę, np. diizopropylamid litu (LDA) lub trifenylo-metylosód:



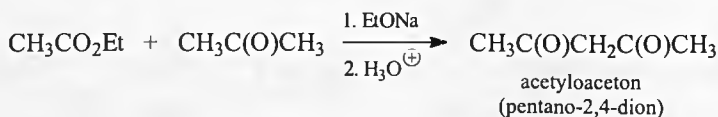
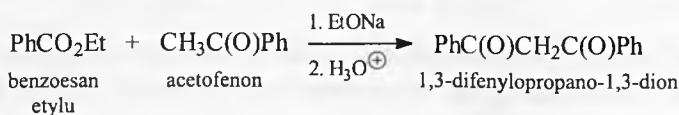
Stężenie enolanu jest wówczas znacznie większe niż w warunkach wcześniej omawianych, a więc i stężenie równowagowe produktu może być zadowalające.

Kondensacja Claisena może przebiegać nie tylko między cząsteczkami tego samego estru. Nukleofil może pochodzić od innego związku niż jego akceptor. **Krzyżowe kondensacje** mają jednak sens tylko wtedy, gdy akceptor nie może być prekursorem anionu enolanowego, czyli nie posiada atomów H_α . W przeciwnym razie w mieszaninie poreakcyjnej należy się spodziewać obecności czterech produktów. Podane reakcje są typowymi przykładami kondensacji Claisena między dwoma różnymi reagentami:

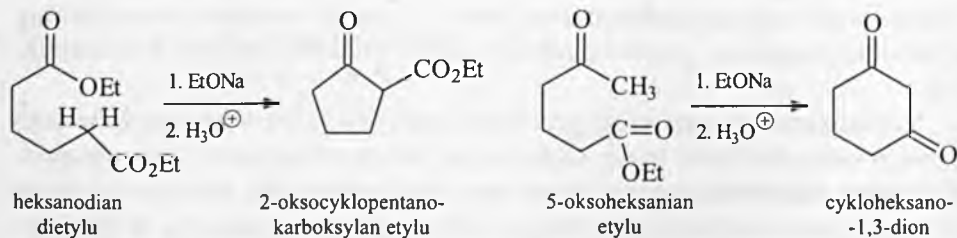




Donorem nukleofilu w omawianej reakcji może być nie tylko ester, ale także np. keton. Ponieważ ketony są silniejszymi C–H kwasami ($pK_a \sim 20$) niż estry ($pK_a \sim 25$) aniony enolanowe ketonów powstają znacznie łatwiej niż aniony enolanowe estrów. Dlatego w reakcji między tymi dwoma reagentami donorem nukleofilu jest głównie keton, a jego akceptorem ester, np.:



Estry kwasów dikarboksylovych oraz ketoestry ulegają **kondensacji wewnętrzzasteczkowej**, o ile w jej wyniku może powstać pierścień złożony z pięciu lub sześciu atomów węgla, np.:



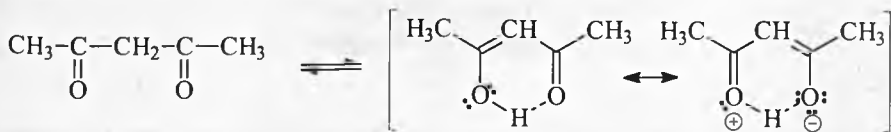
Tę wersję kondensacji nazywa się **reakcją Dieckmanna**.

ZWIĄZKI β-DIKARBONYLOWE

14

14.1. RÓWNOWAGA KETO-ENOLOWA. KWASOWOŚĆ

Związki, w których dwie grupy karbonylowe sąsiadują z tym samym atomem węgla nazywa się związkami β-dikarbonyłowymi. Przykładami związków należących do tej klasy są na przykład przedstawione poprzednio produkty kondensacji Claisena – β-ketoestry, β-diketony, a także diestry kwasów β-dikarboksylowych. Związki β-dikarbonylowe znacznie łatwiej ulegają enolizacji niż związki monokarbonylowe. Jest to związane ze stabilnością formy enolowej, na którą wpływa wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe oraz możliwość delokalizacji elektronów dzięki sprzężeniu p-π-π. Dla porównania przedstawiono położenie równowagi keto-enolowej dla acetonu i pentano-2,4-dionu:



w H₂O 85%

15%

czysta ciecz 20%

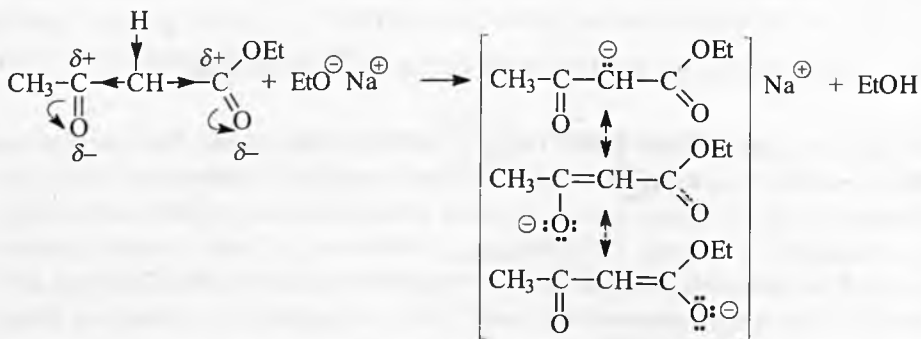
80%

Przy omawianiu przebiegu kondensacji Claisena wspomniano, że związki β-dikarbonylowe są stosunkowo silnymi C-H kwasami. Ilustrują to podane w tab. 14.1 wartości pK_a.

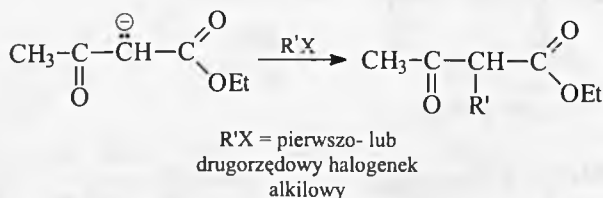
Tabela 14.1. Porównanie kwasowości związków β -dikarbonylowych z kwasowością innych wybranych związków

Związek	acetyloaceton	acetylooctan etylu	malonian dietylu	woda	etanol	aceton	butan
pK_a	9	11	13	15,7	16	19	60

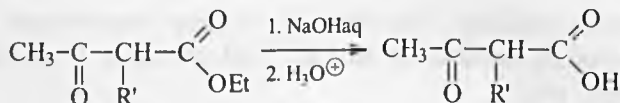
Łatwość dysocjacji wiązania C–H wynika ze stabilności anionu enolanowego powstającego w wyniku dysocjacji protonu (efektywna delokalizacja ładunku ujemnego). Dzięki tej właściwości łatwo jest otrzymać sól związku β -ketoestru, działając nawet umiarkowanie mocną zasadą, np. etanolanem sodu:

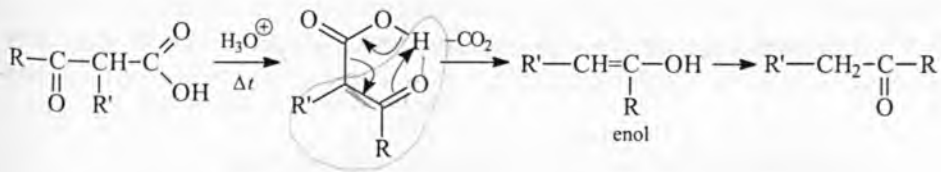


Anion powstałej soli jest nukleofilem i może brać udział w reakcjach substytucji typu S_N2 z pierwszo- i drugorzędowymi halogenkami lub tosyłanami alkilowymi, dzięki czemu można dokonywać modyfikacji szkieletu węglowego cząsteczki, np.:

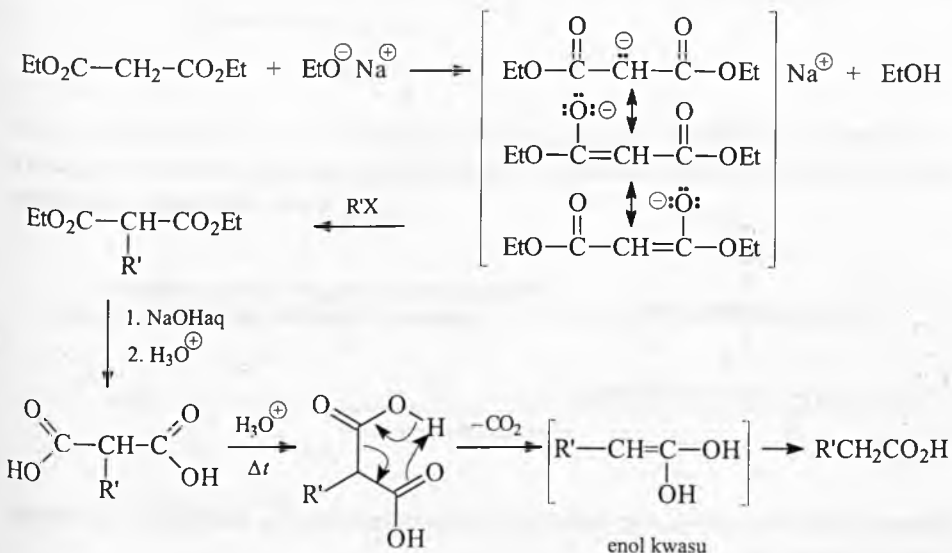


Użyteczność β -ketoestrów do syntezy innych związków, np. ketonów, jest związana również z tym, że otrzymywane z nich w wyniku hydrolizy, β -keto kwasy, w środowisku kwaśnym i w podwyższonej temperaturze, łatwo ulegają dekarboksylacji:





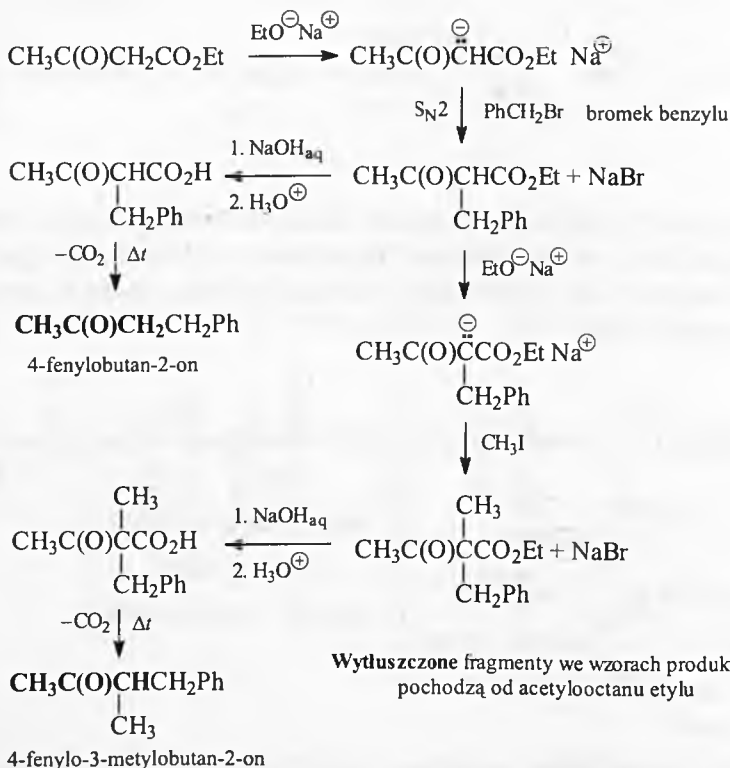
Analogiczne cechy posiada ester dietylowy kwasu malonowego i jego pochodne. Jego anion enolanowy można alkilować. Hydroliza tak zmodyfikowanego diestru a następnie dekarboksylacja powstałego β -dikwasu prowadzi do otrzymania kwasu monokarboksylowego:



14.2. PRZYKŁADY SYNTEZ Z WYKORZYSTANIEM ACETYLOOCTANU ETYLU LUB MALONIANU DIETYLU

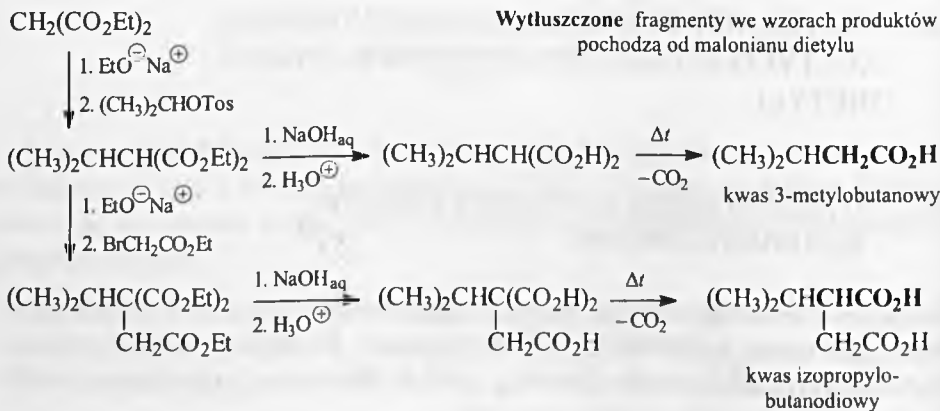
14.2.1. OTRZYMYWANIE KETONÓW I KWAŚÓW KARBOKSYLOWYCH

Dzięki możliwości alkilowania anionów enolanowych związków β -dikarbonylowych oraz łatwej dekarboksylacji β -ketokwasów, β -ketoestry wykorzystywane są do otrzymywania ketonów. Przebieg syntezy zilustrowano przykładem, w którym jako substrat użyto acetylooctan etylu:



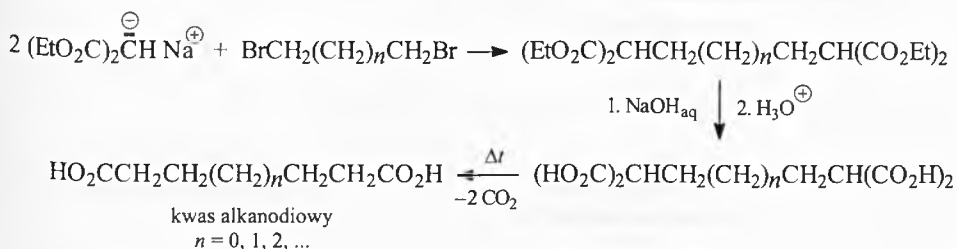
Wytłuszczone fragmenty we wzorach produktów pochodzą od acetylooctanu etylu

Stosując podobną sekwencję reakcji z malonianem dietylu, otrzymuje się kwasy karboksylowe, np.:

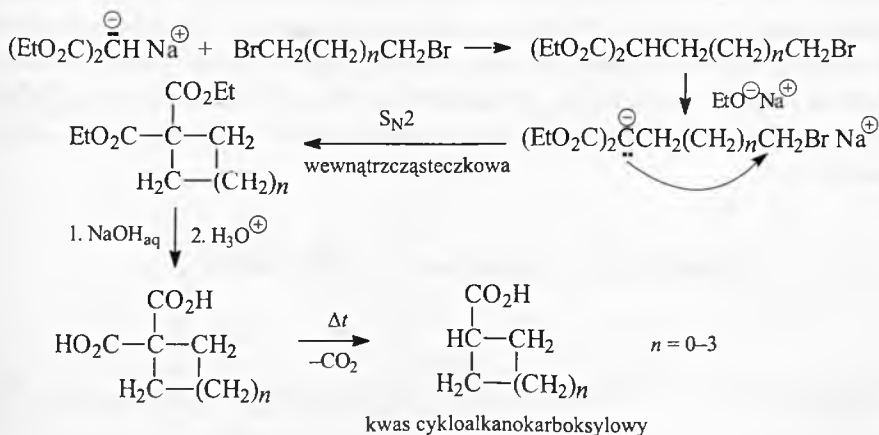


Wytłuszczone fragmenty we wzorach produktów pochodzą od malonianu dietylu

Malonian dietylu może być wykorzystany do syntezy kwasów α,ω -**dikarboksylowych**. W syntezie tej dwa mole enolanu sodu utworzonego z malonianu dietylu poddaje się reakcji z jednym molem α,ω -dihalogenoalkanu ($XCH_2(CH_2)_nCH_2X$, $n = 0, 1, 2, \dots$):

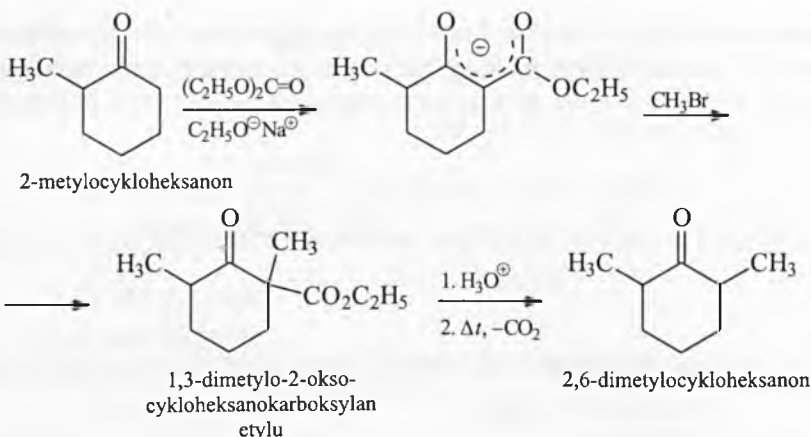


Jeśli jednak na jeden mol enolanu podziela się jednym molem dihalogenoalkanu, a następnie etanolanem sodu, to po hydrolizie i dekarboksylacji otrzyma się **kwas cykloalkanokarboksylowy**:



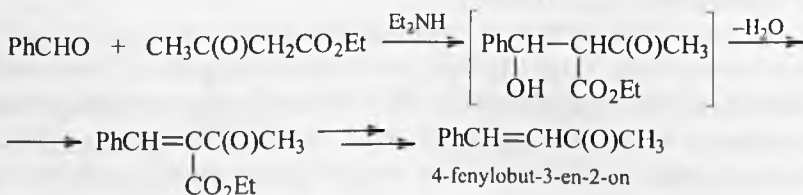
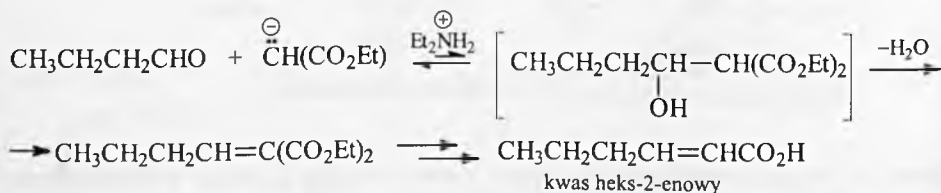
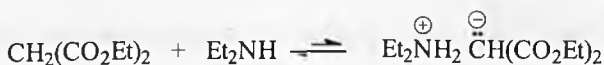
Również enolan acetylooctanu etylu (2 mol) reaguje z wyżej wymienionymi α,ω -dihalogenoalkanami (1 mol). Jest to metoda syntezy diketonów o ogólnym wzorze $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_{n+4}\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

Zastosowanie β -ketoestrów w syntezie organicznej nie ogranicza się tylko do acetylooctanu etylu. Ilustracją tego jest na przykład synteza 2,6-dimetylocykloheksanonu z 2-metylocykloheksanonu. Pierwszym etapem syntezy jest reakcja wyjściowego ketonu z węglanem dietylu. Powstała sól sodową cyklicznego β -ketoestru poddaje się alkilowaniu, np. halogenkiem metylu, a następnie hydrolizie i dekarboksylacji, np.:

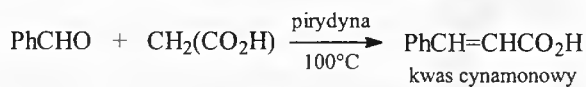


14.2.2. REAKCJA KNOEVENAGLA

Aniony enolanowe otrzymane z malonianu dietylowego lub acetylooctanu etylu (a także z innych związków o podobnych właściwościach) wchodzi w reakcje z aldehydami i ketonami. Przebieg reakcji przypomina kondensację aldolową. Jako zasady używa się amin, np. dietyloaminy lub pirydyny. Reakcja nosi nazwę **reakcji Knoevenagla**. Jej produktami są związki karbonylowe α,β -nienasycone. Jako przykłady podano syntezy kwasów heks-2-enowego i 4-fenylobut-3-en-2-onu:



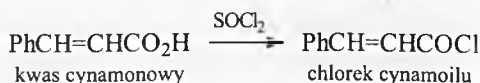
Modyfikacja tej metody, w której zamiast estru stosuje się kwas malonowy, nazywa się **reakcją Doebnera**. Przykładem tej reakcji jest synteza kwasu cynamonowego:



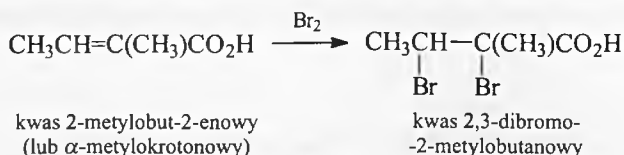
15

ZWIĄZKI KARBONYLOWE α,β -NIENASYCONE

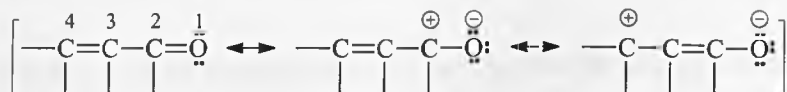
Związki karbonylowe α,β -nienasycone, są to związki, w których wiązanie podwójne C=C sąsiaduje z grupą karbonylową, np. aldehydową, ketonową, kwasową czy estrową. Niektóre reakcje z ich udziałem przebiegają w sposób typowy dla związków karbonylowych, np. otrzymywanie chlorków kwasowych:



lub alkenów, np. przyłączenie bromu do wiązania C=C:



Duża liczba reakcji przebiega jednak w sposób specyficzny, wynikający z rozkładu gęstości elektronowej w obrębie **sprzężonego układu wiązań podwójnych**. Wzory graniczne opisujące ten rozkład wskazują, że oprócz niedoboru elektronów na atomie węgla grupy karbonylowej, co jest charakterystyczne dla wszystkich związków karbonylowych, cząstkowy ładunek dodatni jest zlokalizowany również na atomie węgla C β :

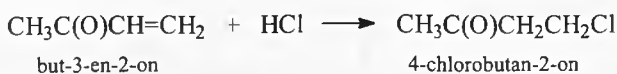
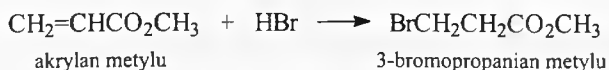
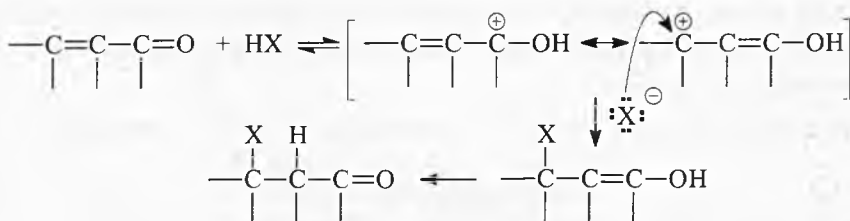


Należy się więc spodziewać, że o ile elektrofil będzie się przyłączał do pierwszego atomu wchodzącego w skład układu sprzężonego (atom tlenu), o tyle nukleofil może się przyłączać do atomu drugiego (karbonyłowy atom węgla) lub

czwartego (atom węgla C_β). Tego typu reakcje, przez analogię do addycji jakiej ulegają sprzężone dieny, określa się jako **addycję 1,2** lub **addycję 1,4**. Mechanizmy tych addycji zależą od środowiska w jakim reakcje przebiegają.

15.1. ADDYCJA W ŚRODOWISKU KWAŚNYM

Przykładem addycji przebiegającej w środowisku kwaśnym jest przyłączenie halogenowodoru. Pierwszym etapem jest przyłączenie protonu do atomu tlenu (**addycja elektrofilowa**). W drugim etapie, do powstałego karbokationu typu allilowego, przyłącza się anion halogenkowy. Anion przyłącza się do atomu węgla C_β , bo tylko wtedy, po przegrupowaniu formy enolowej do ketonowej, uzyskuje się trwały produkt. Przykładem tego typu reakcji jest przyłączenie halogenowodoru:



Należy zwrócić uwagę, że chociaż jest to w rzeczywistości addycja 1,4, to budowa produktu końcowego mogłaby sugerować, iż przyłączenie halogenowodoru nastąpiło bezpośrednio do wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$ i to niezgodnie z regułą Markownikowa.

15.2. ADDYCJA W ŚRODOWISKU ZASADOWYM

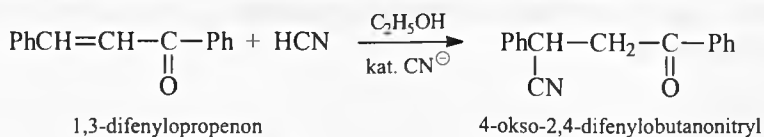
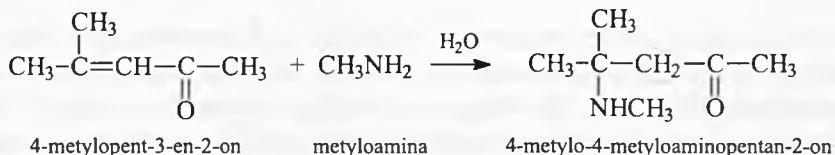
Wiele ważnych preparatywnie reakcji przyłączenia do związków α,β -nienasyconych przebiega w obecności katalitycznej ilości zasady. Zasada służy do wytwor-

Tabela 15.1. Przykłady związków mogących brać udział w reakcji Michaela

Akceptory nukleofili	Donory nukleofili
$CR^1R^2=CR^3CHO$	$R^1C(O)CHR^2C(O)R$
$CR^1R^2=CR^3C(O)R$	$R^1C(O)CHR^2CO_2R$
$CR^1R^2=CR^3CO_2R$	$CHR^1(CO_2Et)_2$
$CR^1R^2=CR^3CONH_2$	RO_2CCH_2CN
$CR^1R^2=CR^3CN$	

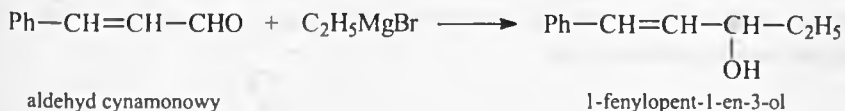
R, R¹, R², R³ = H, alkil, aryl

Związki karbonylowe α,β -nienasycone reagują w podobny do omawianego sposobu nie tylko z trwałymi anionami enolanowymi, lecz także z innymi cząstkami posiadającymi właściwości nukleofilowe, np. aminami. Według podobnego mechanizmu przebiega także katalizowana jonami cyjankowymi reakcja z cyjanowodorem:

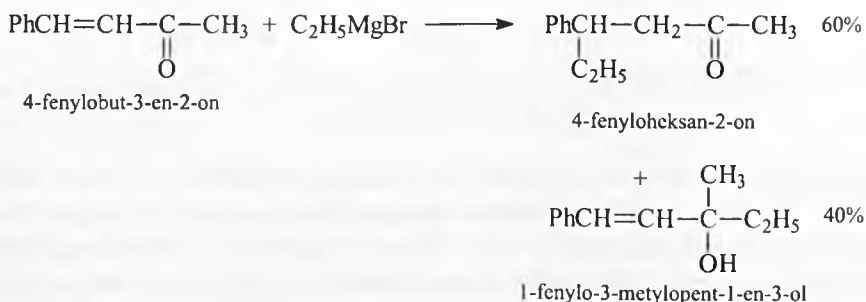


15.3. ADDYCJA ZWIĄZKÓW MAGNEZOORGANICZNYCH I MIEDZIOORGANICZNYCH (DIALKILOMIEDZIANÓW LITU)

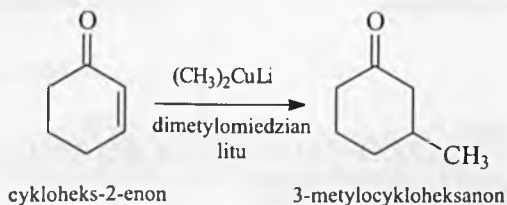
Do tej samej klasy reakcji należy addycja anionów alkilowych, których źródłem są **związki Grignarda**, do α,β -nienasyconych aldehydów i ketonów. W przypadku aldehydów przeważa addycja 1,2:



W przypadku ketonów otrzymuje się mieszaninę produktów przyłączenia 1,2 i 1,4, o której składzie decydują czynniki przestrzenne (wielkość podstawników przy atomach węgla CO i C β). Produkt przyłączenia 1,4 przeważa, jeśli reakcję przeprowadza się w obecności chlorku miedzi(I).

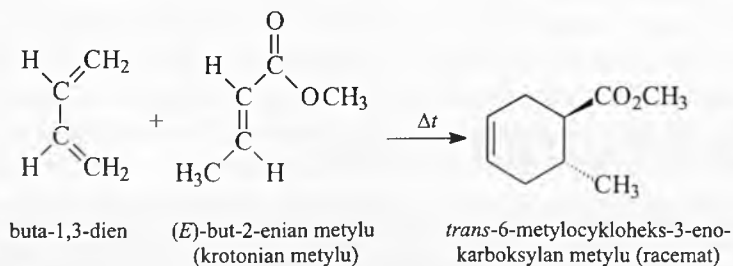
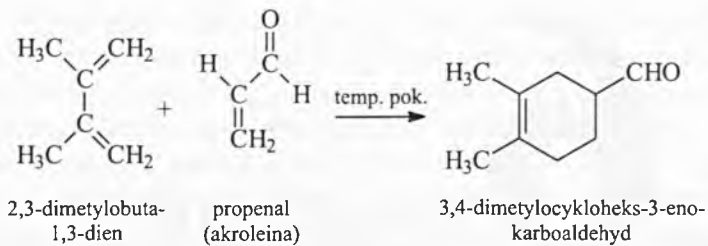


W tym miejscu należy wspomnieć o reakcji α,β -nienasyconych ketonów ze związkami miedziorganicznymi, tj. **dialkilo-** lub **diarylomiedzianami litu** (odczynnikami **Gilmana**). Przebiega ona według mechanizmu innego niż ten przedstawiony wcześniej (prawdopodobny jest udział anionorodników). Produkt reakcji ma budowę podobną do produktu przyłączenia 1,4; fragment organiczny odczynnika Gilmana przyłącza się zawsze do **atomu C β** . Prkładem jest synteza 3-metyloheksanonu:



15.4. REAKCJA DIELSA-ALDERA

Związki karbonylowe α,β -nienasycone są bardzo dobrymi dienofilami, dzięki czemu reakcje dienowe z ich udziałem przebiegają w łagodnych warunkach i z dużymi wydajnościami, np.:

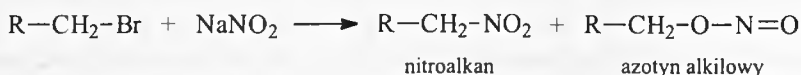


16

ZWIĄZKI NITROWE

16.1. NITROZWIĄZKI ALIFATYCZNE

Podstawową laboratoryjną metodą otrzymywania alifatycznych nitrozwiązków pierwszo- i drugorzędowych jest reakcja między odpowiednimi jodkami lub bromkami alkilowymi i azotynem srebra lub sodu (preferowany przy otrzymywaniu nitrozwiązków drugorzędowych) przebiegająca według mechanizmu S_N2 . Oprócz nitrozwiązku w reakcji tej powstają pewne ilości estru kwasu azotawego (azotowego(III)):

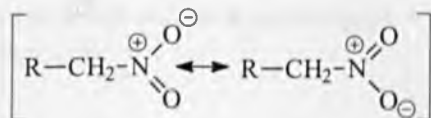


Jest to związane z budową elektronową anionu azotynowego, którego właściwości nukleofilowe wynikają z obecności par elektronowych zarówno na atomie tlenu jak i azotu:

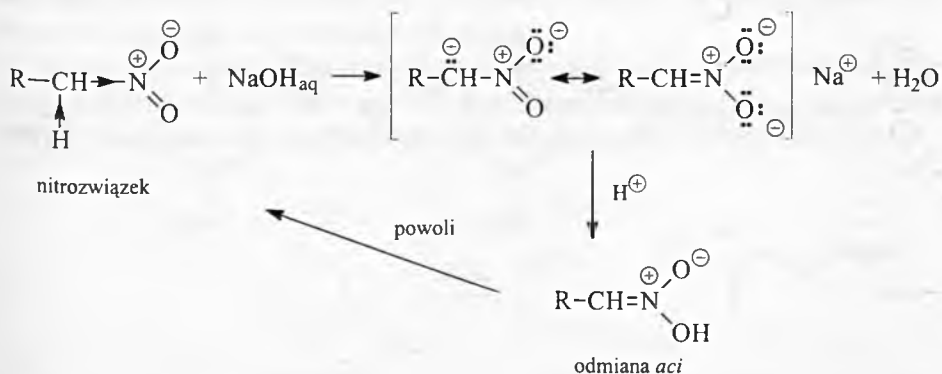


Tego rodzaju jony nazywa się **ambidentnymi**. Nitrozwiązki alifatyczne trzeciorzędowe otrzymuje się przez utlenianie odpowiednich amin.

Atom azotu grupy nitrowej ma hybrydyzację sp^2 na skutek czego wszystkie wiązania tworzone przez ten atom leżą w jednej płaszczyźnie. Badania rentgenograficzne wykazały, że oba wiązania N-O mają identyczną długość, dlatego rozmieszczenie elektronów opisuje się dwiema równoważnymi energetycznie strukturami rezonansowymi:



Grupa NO_2 ma duży moment dipolowy, co wpływa na niektóre właściwości nitrozwiązków, np. ich temperatury wrzenia są wyższe od temperatur wrzenia węglowodorów, fluorowcopochodnych czy eterów o podobnej masie cząsteczkowej. Formalny ładunek dodatni na atomie azotu powoduje, że grupa nitrowa jest jednym z najsilniej elektronoakceptorowych podstawników. Podstawnik ten wywiera silny, ujemny efekt indukcyjny na sąsiadujące z nim wiązania. Z tego powodu atomy wodoru związane z atomem węgla α mają właściwości kwasowe. Łatwość dysocjacji wiązania $\text{C}_\alpha\text{-H}$ jest spotęgowana tym, że dzięki efektywnej delokalizacji ładunku ujemnego, powstający w wyniku dysocjacji anion jest trwały. Wartość $\text{p}K_a$ nitrozwiązków wynosi ok. 10. Możliwe jest zatem utworzenie soli nitrozwiazku w reakcji z wodnym roztworem zasady sodowej. Dzięki temu pierwszo- i drugorzędowe nitrozwiazki, w odróżnieniu od nitrozwiazków trzeciorzędowych i aromatycznych, rozpuszczają się w alkaliach. Pod wpływem silnych kwasów sole nitrozwiazków można przekształcić w nitrozwiazek. Należy jednak zwrócić uwagę, że podczas tej reakcji, kinetycznie uprzywilejowane jest przyłączenie protonu do jednego z atomów tlenu grupy nitrowej. Powstaje w ten sposób dosyć trwała, kwasowa forma nitrozwiazku (tzw. **odmiana aci**), która następnie ulega powolnej **przemianie tautomerycznej** do formy pierwotnej, co ilustruje podany schemat:

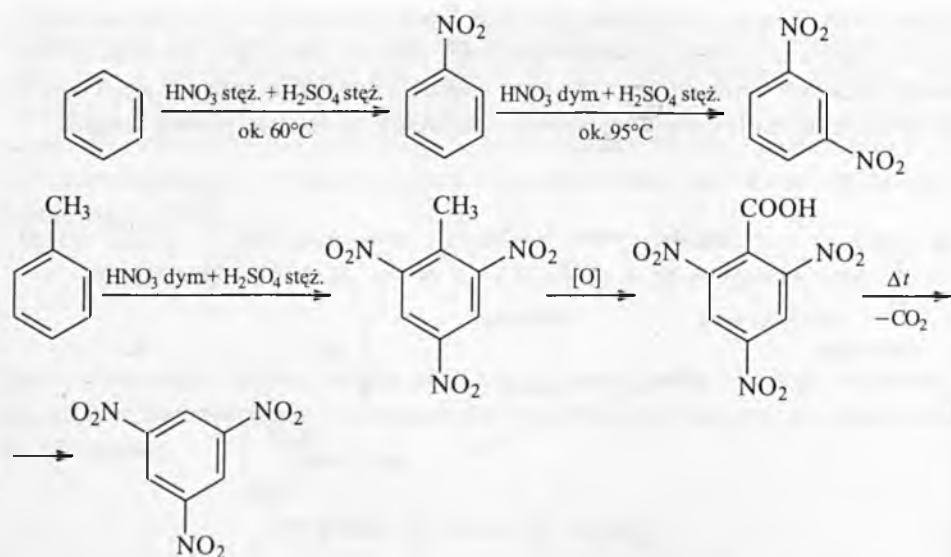


Nitrozwiazek i jego odmiana *aci* różnią się właściwościami. Na przykład, feylonitrometan jest cieczą, a jego odmiana *aci* ciałem stałym o temperaturze topnienia 84°C .

16.2. NITROZWIĄZKI AROMATYCZNE

Nitrozwiazki aromatyczne otrzymuje się przede wszystkim w reakcji nitrowania arenów mieszaniną nitrującą. Jest to reakcja substytucji elektrofilowej, która została omówiona w rozdziale dotyczącym związków aromatycznych. Wprowadzenie grupy nitrowej do pierścienia aromatycznego w istotny sposób zmienia jego

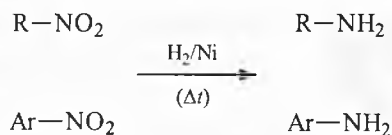
reaktywność. Ze względu na elektronoakceptorowy charakter tego podstawnika reakcje S_E nitroarenów przebiegają znacznie wolniej. Ilustruje to reakcja nitrowania benzenu. Nitrobenzen otrzymuje się nitrując benzen mieszaniną stęż. (65-proc.) kwasu azotowego i stęż. (98-proc.) kwasu siarkowego w temperaturze ok. 60°C . Przekształcenie nitrobenzenu w *m*-dinitrobenzen wymaga użycia dymiącego (98-proc.) kwasu azotowego i prowadzenia reakcji w wyższej temperaturze. Wpływ dwóch grup nitrowych uniemożliwia otrzymanie 1,3,5-trinitrobenzenu przez bezpośrednie nitrowanie *m*-dinitrobenzenu. Jeśli zamiast benzenu jako substratu użyjemy toluen, to dzięki elektronodonorowemu charakterowi grupy metylowej, możliwe jest otrzymanie 2,4,6-trinitrotoluenu (materiał wybuchowy – trotyl) na drodze wyczerpującego nitrowania. Związek ten, po utlenieniu grupy metylowej do karboksylowej i dekarboksylacji daje 1,3,5-trinitrobenzen. Przemiany te przedstawiono na poniższych schematach:



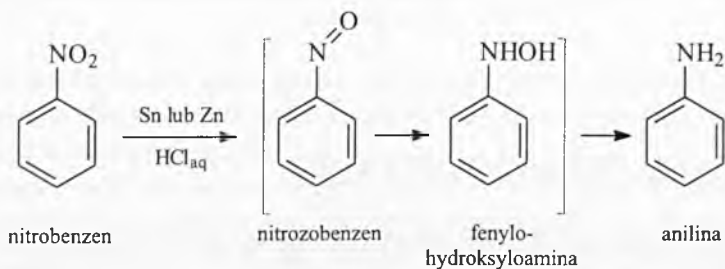
W rozdziale poświęconym fluorowcozwiązkom omówiono wpływ grupy nitrowej na reakcję aromatycznej substytucji nukleofilowej; im więcej grup nitrowych znajduje się w pozycjach *orto* i *para* w stosunku do fluorowca, tym jego podstawienie jest łatwiejsze.

16.3. REDUKCJA GRUPY NITROWEJ

Nitrozwiązki bardzo często są wykorzystywane jako substraty do otrzymywania amin pierwszorzędowych. Redukcję grupy nitrowej przeprowadza się za pomocą wodoru wobec katalizatora, np. niklu lub platyny:

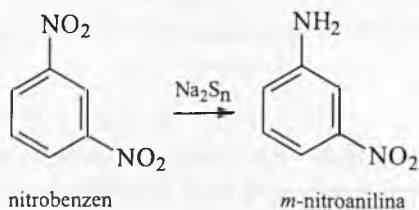


albo za pomocą metalu i kwasu solnego (w laboratorium stosuje się cynę lub cynk a w przemyśle, ze względów ekonomicznych – żelazo):

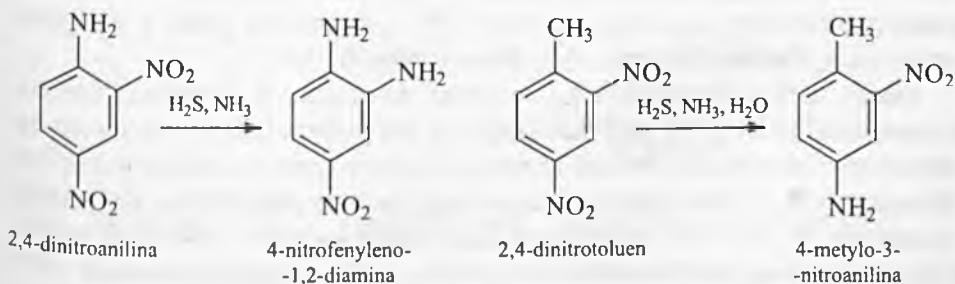


Ta druga metoda jest szczególnie często stosowana do redukcji nitro związków aromatycznych, m.in. nitrobenzenu. Niewyodrębnialnymi związkami pośrednimi są tu nitrozobenzen i fenylohydroksyloamina.

Bardzo pożyteczną z punktu widzenia syntezy reakcją jest **selektywna redukcja** jednej grupy nitrowej w *m*-dinitroarenach. Jako czynnik redukujący stosuje się tu wodne roztwory wodorosiarczku sodu, siarczku sodu lub amonu albo wielosiarczku sodu:



Niedogodnością omawianej metody jest to, że nie można z góry przewidzieć, która grupa nitrowa ulegnie redukcji, co ilustrują dwa podane przykłady:

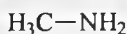


17

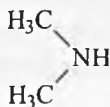
AMINY

17.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI AMIN

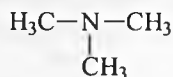
Aminy o małych masach cząsteczkowych (do pięciu atomów węgla w cząsteczce) są gazami lub niskowrzącymi cieczami, które dzięki możliwości tworzenia wiązań wodorowych z wodą mieszają się z nią w każdym stosunku. Rozpuszczalność w wodzie wyższych amin jest ograniczona. **Rzędowość aminy** określa liczba podstawników przy atomie azotu:



metyloamina
I-rzędowa



dimetyloamina
II-rzędowa

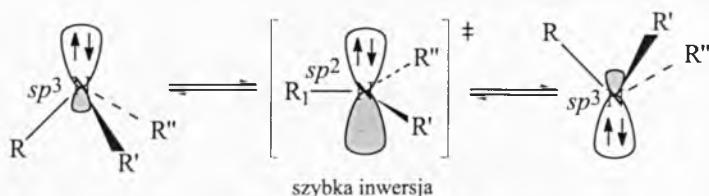


trimetyloamina
III-rzędowa

W tym przypadku rzędowość ma więc inne znaczenie niż na przykład w odniesieniu do alkoholi lub halogenków. Zatem *tert*-butyloamina, $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$, jest aminą pierwszorzędową chociaż grupa aminowa znajduje się przy trzeciorzędowym atomie węgla. Cząsteczki amin pierwszo- i drugorzędowych tworzą między sobą wiązania wodorowe, co wpływa na ich właściwości fizyczne, np. temperatura wrzenia aminy jest wyższa niż temperatura wrzenia alkanu o porównywalnej masie cząsteczkowej (t.w. dietyloaminy = 56°C , t.w. pentanu = 36°C). Wszystkie aminy mają charakterystyczny, nieprzyjemny zapach.

Aminy można traktować jako pochodne amoniaku, w cząsteczce którego przynajmniej jeden atom wodoru zastąpiony jest podstawnikiem alkilowym lub arylowym. Hybrydyzacja orbitali atomowych atomu azotu w aminach jest hybrydyzacją typu sp^3 . Stąd cząsteczki amin mają budowę piramidalną. Kąt między wiązaniami $\text{R}'-\text{N}-\text{R}$ jest mniejszy od kąta tetraedycznego i zależy od wielkości podstawników, np. dla amoniaku wynosi on 107° a dla trimetyloaminy 108° .

Wiązania atomu azotu ulegają bardzo szybkiej **inwersji**. W stanie przejściowym tego procesu atom azotu ma hybrydyzację sp^2 :

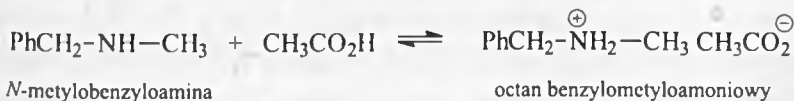
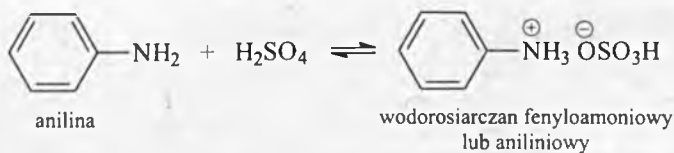
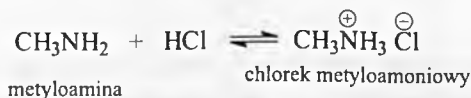
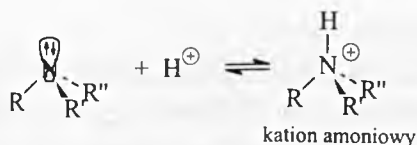


Na skutek niskiej bariery inwersji (ok. 12 kJ/mol) nie jest na przykład możliwe wyodrębnienie enancjomerów amin posiadających trzy różne podstawniki, pomimo chiralności takiej cząsteczki.

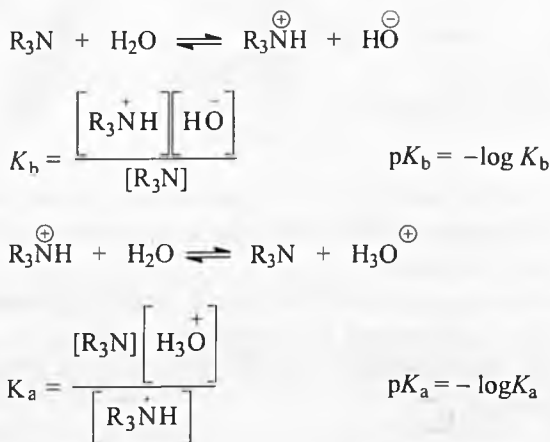
Jeśli podstawnik lub podstawniki przy atomie azotu są grupami alkilowymi, to taką aminę nazywa się **alifatyczną**. Jeśli przynajmniej jeden z podstawników jest aryłem, to taka amina ma nieco inne właściwości niż aminy alifatyczne – nazywa się ją aminą **aromatyczną**.

17.2. ZASADOWOŚĆ AMIN

Wszystkie aminy mają wspólną cechę wynikającą z obecności tzw. wolnej pary elektronów na atomie azotu. Jest nią zasadowość. Jej konsekwencją jest tworzenie z kwasami Brønsteda soli amoniowych, co ilustrują podane przykłady:



Miara zasadowości są stałe równowagi K_b lub stosowane w nowszych podręcznikach stałe równowagi K_a (dotyczące kwasowości jonu amoniowego), albo odpowiadające im ujemne logarytmy dziesiętne pK_b i pK_a :



Stałe K_a i K_b oraz pK_a i pK_b związane są następującymi zależnościami:

$$K_a \times K_b = 10^{-14}$$

$$pK_a = 14 - pK_b$$

Warto zapamiętać następujące reguły:

1. Im mniejsza jest wartość pK_b , tym silniejszą zasadą jest amina.
2. Im mniejsza jest wartość pK_a , tym silniejszym kwasem jest jon amoniowy.

Zatem im mocniejszą zasadą jest amina, tym słabszym kwasem jest kation amoniowy, i odwrotnie.

Zdolność atomu azotu do wiązania protonu, a więc jego zasadowość, zależy od rodzaju i liczby podstawników z nim związanych. Aminy alifatyczne są zasadami silniejszymi ($K_b = 10^{-3}-10^{-4}$, $pK_b = 3-4$, $K_a = 10^{-10}-10^{-11}$, $pK_a = 10-11$) niż amoniak ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$, $pK_b = 4,75$, $K_a = 5,6 \times 10^{-10}$, $pK_a = 9,25$) i aminy aromatyczne ($K_b < 10^{-9}$, $pK_b > 9$, $K_a > 10^{-5}$, $pK_a < 5$). Można to wytłumaczyć dodatnim efektem indukcyjnym grup alkilowych, który zwiększając gęstość elektronową na atomie azotu ułatwia przyłączenie protonu. Należało by zatem sądzić, że im amina jest wyżej rzędowa, tym silniejszą powinna być zasada. Przykładowe wartości K_b i pK_b amin alifatycznych oraz wartości K_a i pK_a ich soli amoniowych podano w tab.17.1.

Tabela 17.1. Wartości K_b , pK_b , K_a i pK_a wybranych amin alifatycznych

Amina	$K_b \times 10^4$	pK_b	$K_a \times 10^{11}$	pK_a
CH_3NH_2	4,4	3,35	2,3	10,65
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5,2	3,28	1,9	10,72
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,5	4,30	2,0	9,70
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	5,6	3,25	1,8	10,75
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	9,6	3,02	1,0	10,98
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	5,7	3,24	1,7	10,76

amina II - rzędowe najbardziej zasadowe

Zasadowość aminy drugorzędowej jest większa niż aminy pierwszorzędowej, natomiast zasadowość odpowiedniej aminy trzeciorzędowej jest mniejsza niż drugorzędowej. Należy pamiętać, że zasadowość amin odnosi się do roztworów wodnych, w których kationy amoniowe są w różny, zależny od rzędowości aminy, sposób solwatowane, co wpływa na ich stabilność, a więc także na położenie równowagi kwasowo-zasadowej. Oczekiwany wzrost zasadowości ze wzrostem rzędowości został stwierdzony w fazie gazowej (brak solwatacji). Jak wspomniano, aminy aromatyczne są znacznie słabszymi zasadami niż aminy alifatyczne i amoniak. Jest to związane z występującym w tych związkach sprzężeniem orbitalu p atomu azotu z układem π elektronowym pierścienia aromatycznego. Dzięki wynikającej stąd delokalizacji elektronów cząsteczka aminy uzyskuje pewną stabilizację. Dlatego przyłączenie protonu, które likwiduje tę stabilizację, wymaga dostarczenia wyższej energii, niż w przypadku amin alifatycznych. Przykładowe wartości K_b i pK_b amin aromatycznych oraz K_a i pK_a ich soli amoniowych przedstawiono w tab.17.2.

Tabela 17.2. Wartości K_b , pK_b , K_a oraz pK_a wybranych amin aromatycznych

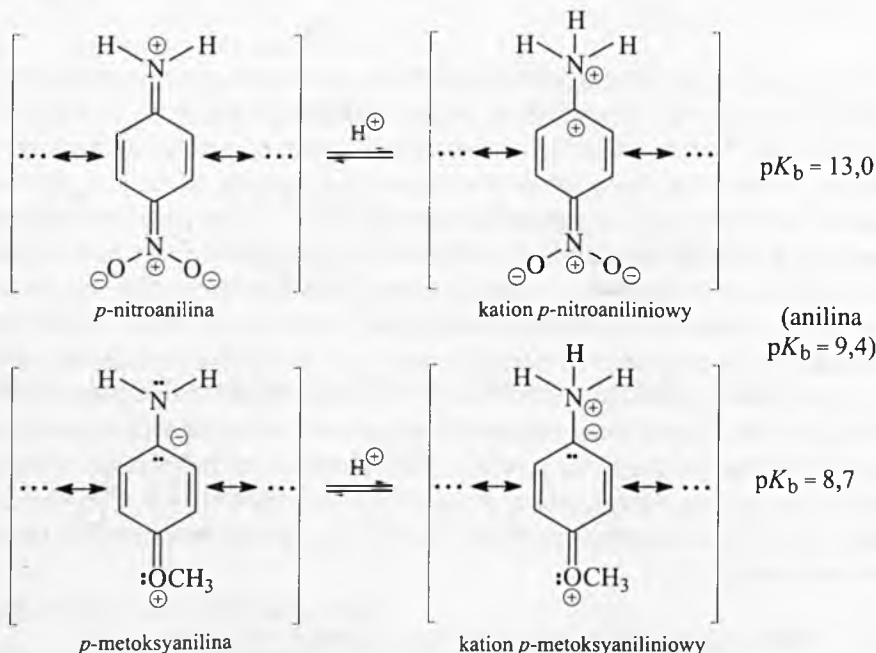
Amina	$K_b \times 10^{10}$	pK_b	$K_a \times 10^5$	pK_a
PhNH_2	3,8	9,42	2,6	4,58
PhNHCH_3	5,0	9,30	2,0	4,70
$\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$	11,5	8,93	0,9	5,06
PhNHPH	0,0006	13,22	16700	0,78

Zasadowość amin aromatycznych zależy od rodzaju podstawników znajdujących się przy pierścieniu aromatycznym. Podstawniki elektronoakceptorowe w pozycjach *orto* i *para* względem grupy aminowej zmniejszają, a elektrondonorowe zwiększają zasadowość aminy (wpływ podstawników w pozycji *meta* jest bardziej złożony). Podstawnik elektronoakceptorowy, sprzyjając sprzężeniu elektronów p atomu azotu z elektronami π pierścienia stabilizuje cząsteczkę aminy, natomiast destabilizuje jon amoniowy (zob. przedstawione struktury graniczne *p*-nitroaniliny i kationu *p*-nitroaniliniowego). Zatem protonowanie *p*-nitroaniliny

metadono:

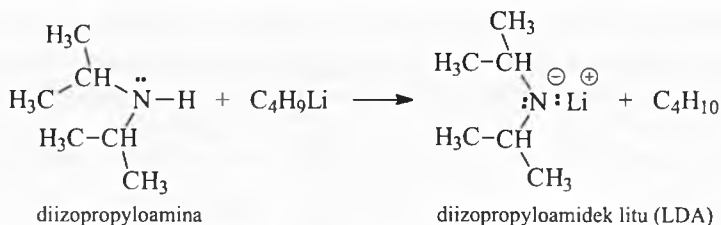
- NO_2 - zmniejsza zasadowość

jest mniej korzystne energetycznie niż protonowanie aniliny. Z tego powodu *p*-nitroanilina jest słabszą zasadą niż anilina. Odwrotny efekt wywierają podstawniki elektronodonorowe. Podstawniki tego typu, utrudniając sprzężenie elektronów *p* azotu z π elektronami pierścienia destabilizują cząsteczkę aminy, natomiast stabilizują jon amoniowy. Wpływ podstawnika elektronodonorowego na zasadowość amin aromatycznych ilustrują struktury graniczne *p*-metoksyaniliny i jonu *p*-metoksyaniliniowego:

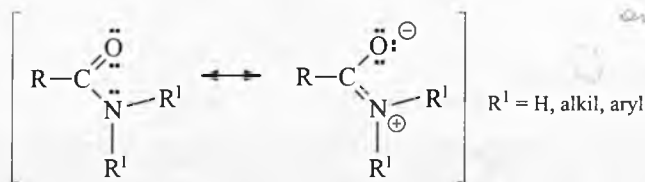


17.3. AMINY I AMIDY JAKO N-H KWASY

W myśl twierdzenia, że każdy związek posiadający atomy wodoru może zachowywać się jak kwas, o ile podziela się nań odpowiednio silną zasadą, aminy pierwszo- i drugorzędowe mogą być traktowane jako bardzo słabe **N-H kwasy** ($pK_a = 33-35$). Przykładami soli kwasów tego typu jest **amidek sodu** (NaNH_2) wykorzystywany na przykład do otrzymywania soli terminalnych alkinów, czy **diizopropylamidek litu (LDA)** używany na przykład do ilościowego wytwarzania soli enoli prostych ketonów. Aby przekształcić aminę w amidek należy na nią podzielać solą słabszego niż ona kwasu. Najczęściej jest to butylolit, np.:

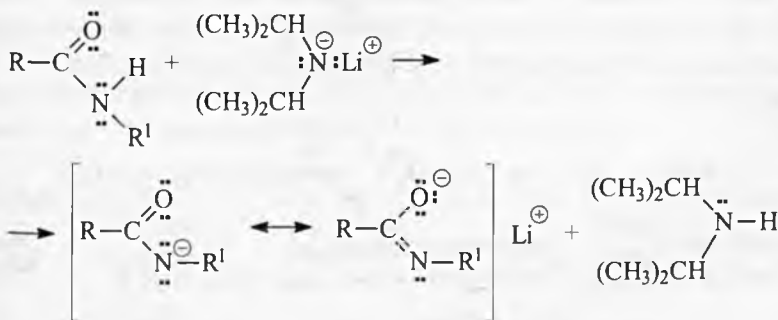


Pouczające jest porównanie kwasowości i zasadowości amoniaku, amin i amidów. Zamiana jednego podstawnika przy atomie azotu w aminie (lub atomu wodoru w amoniaku) na grupę acylową zasadniczo zmienia zarówno zasadowość tego atomu jak i kwasowość związanych z nim atomów wodoru. Częśćeczka amidu, dzięki efektywnemu sprzężeniu wolnej pary elektronów atomu azotu i elektronów π wiązania karbonylowego, osiąga pewien stopień stabilizacji. Protonowanie atomu azotu pozbawiłoby ją tej stabilizacji. Dlatego amidy są dużo słabszymi zasadami niż aminy i protonują się raczej na atomie tlenu:

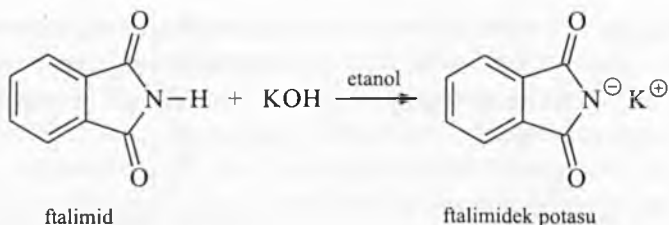


*aminy - lepsze zasady
amidy - gorsze*

Amidy wykazują natomiast znacznie silniejsze, w porównaniu z aminami ($\text{p}K_a \sim 38$) właściwości kwasowe ($\text{p}K_a = 14-16$). Wynika to stąd, że powstały po oderwaniu protonu **anion amidkowy** stabilizowany jest przez delokalizację ładunku ujemnego:



Jeśli przy atomie azotu znajdują się dwie grupy acylowe, jak to ma miejsce w **imidach**, to kwasowość atomu wodoru znacznie wzrasta ($\text{p}K_a = 9-10$) i do oderwania protonu można użyć słabszej zasady.

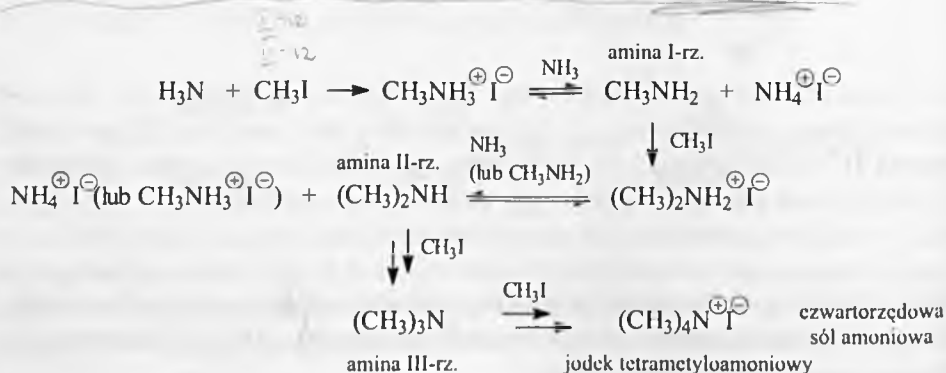


17.4. OTRZYMYWANIE AMIN

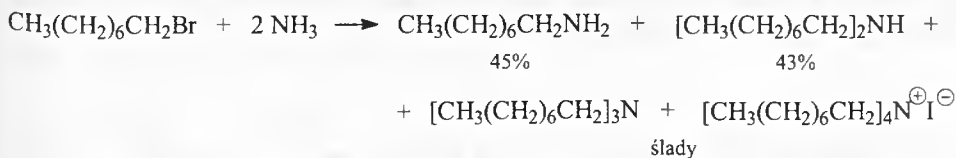
Szereg powszechnie stosowanych metod otrzymywania amin polegających na redukcji związków posiadających atom azotu, takich jak oksymy, zasady Schiffa, amidy, nityle i nitrozwiązki został omówiony w innych rozdziałach. W dalszej części niniejszego rozdziału przedstawiono kilka innych ważnych sposobów ich syntezy.

17.4.1. ALKILOWANIE

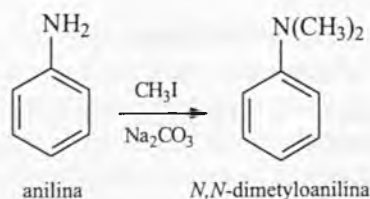
Amoniak reaguje z halogenkami alkilowymi pierwszo- i drugorzędowymi według mechanizmu S_N2 w wyniku czego powstaje halogenek amoniowy aminy pierwszorzędowej, który w równowagowej reakcji z amoniakiem daje halogenek amonu i aminę pierwszorzędową. Ponieważ, jak wcześniej zauważono, amina jest silniejszą zasadą, a więc i silniejszym nukleofilem niż amoniak, to można oczekiwać, że będzie ona reagowała w podobny do opisanego wyżej sposób z halogenkiem alkilowym z wytworzeniem aminy drugorzędowej. Ten cykl reakcji może się powtarzać aż do otrzymania **czwartorzędowej soli amoniowej**. Ilustruje to reakcja jodku metylu z amoniakiem. Z tego względu synteza aminy określonego rzędu bez domieszek amin innych rzędów tą metodą jest niemożliwa.



Nawet przy zastosowaniu nadmiaru amoniaku amina pierwszorzędowa nie jest głównym produktem mieszaniny poreakcyjnej. Przykładem jest skład mieszaniny otrzymanej w reakcji jednego mola bromku oktylu z dwoma molami amoniaku:



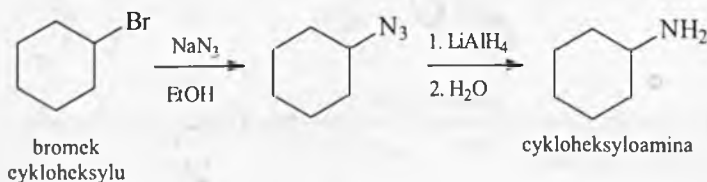
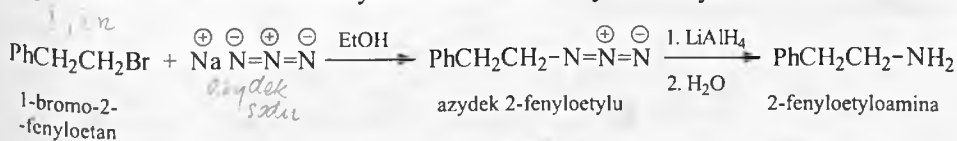
Dlatego tę metodę stosuje się wtedy, gdy z mieszaniny łatwo jest wydzielić poszczególne składniki (np. mają dostatecznie różne temperatury wrzenia) a substraty są tanie i uzyskanie wysokiej wydajności nie jest sprawą ważną. Jest ona odpowiednia na przykład do otrzymywania dialkiloanilin z aniliny:



Ze względu na przedstawione trudności aminy pierwszorzędowe otrzymuje się innymi metodami niż alkilowanie amoniaku. Niektóre z nich są opisane w dalszej części rozdziału.

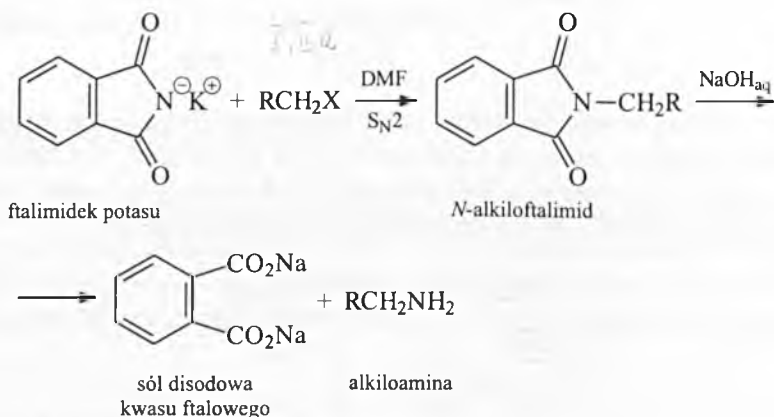
17.4.2. METODA AZYDKOWA

Metoda ta polega na reakcji pierwszo- lub drugorzędowego halogenku alkilowego z azydkiem sodu i redukcji powstałego azydku organicznego glinowodorkiem litu lub wodorem w obecności katalizatora, np. palladu. Zastosowanie tej metody przedstawiono na przykładzie syntezy 2-fenyletyloaminy i cykloheksyloaminy odpowiednio z 1-bromo-2-fenyletanolu i bromku cykloheksyłu:



17.4.3. METODA GABRIELA

Halogenki alkilowe pierwszo- i drugorzędowe reagują z ftalimidkiem potasu, dając *N*-alkiloftalimid, który po alkalicznej hydrolizie przekształca się w sól kwasu ftalowego i aminę pierwszorzędowną:

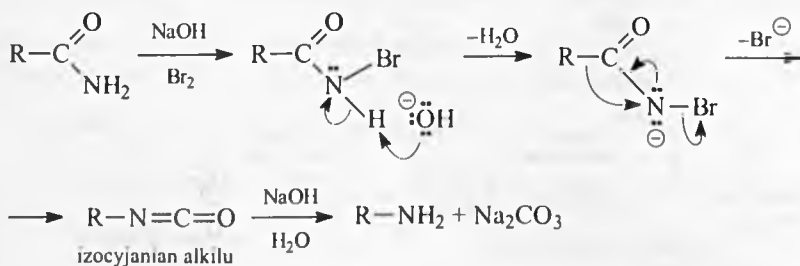


17.4.4. PRZEGRUPOWANIE HOFMANNA

Reakcję wykorzystuje się do syntezy amin pierwszorzędownych z pierwszorzędownych amidów.

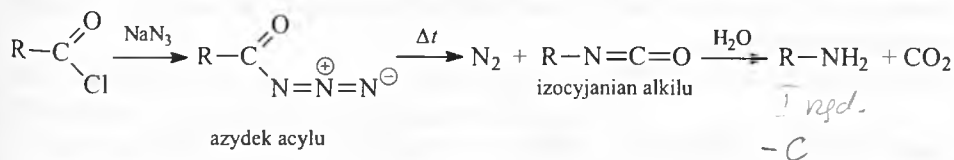


Jest to reakcja kilkuetapowa. Kolejne etapy to bromowanie atomu azotu, odszczenie protonu od atomu azotu, przegrupowanie powstałego anionu w izocyjanian i hydroliza izocyjanianu do aminy:



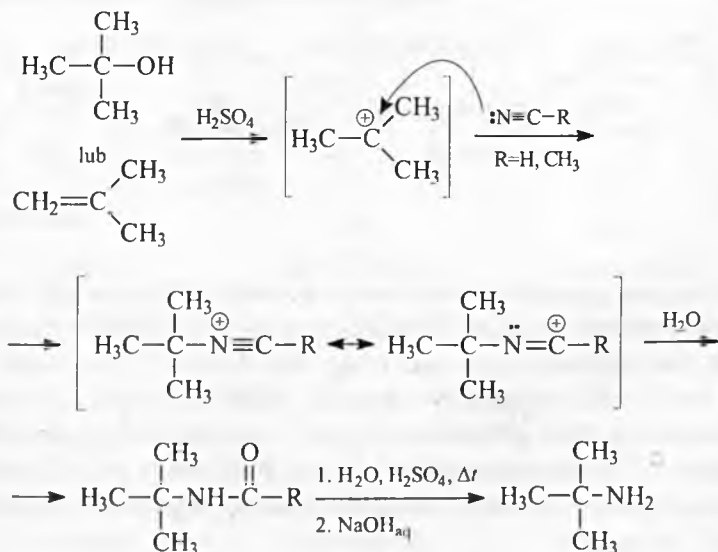
17.4.5. METODA CURTIUSA

Halogenki acylowe reagują z azydkiem sodu, dając azydki acylowe, ulegające w podwyższonej temperaturze przegrupowaniu do izocyjanianów, z których po hydrolizie otrzymuje się aminy pierwszorzędowe posiadające o jeden atom węgla mniej niż wyjściowe halogenki kwasowe:



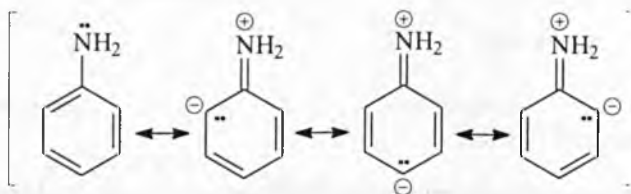
17.4.6. METODA RITTERA

Metoda ta, podobnie jak przegrupowanie Hofmanna i metoda Curtiusa jest dogodnym sposobem otrzymywania amin pierwszorzędowych, niezawierających amin wyższych rzędów, w których grupa aminowa jest związana z trzeciorzędowym atomem węgla. Substratami w tej reakcji są nityle oraz trzeciorzędowe alkohole lub alkeny mogące wytworzyć trzeciorzędowy karbokation. Karbokation tworzy wiązanie z atomem azotu nitylu. Następnie do powstałego jonu przyłącza się cząsteczka wody, tworząc *N*-podstawiony amid, który hydrolizuje się, uwalniając aminę. W reakcji częściej stosuje się cyjanowodor (powstający w środowisku reakcji z cyjanku sodu i kwasu siarkowego) niż acetonitryl ze względu na łatwiejszą hydrolizę formamidu. Przebieg tej metody został przedstawiony na przykładzie syntezy *tert*-butyloaminy z alkoholu *tert*-butylowego lub izobutyleny:

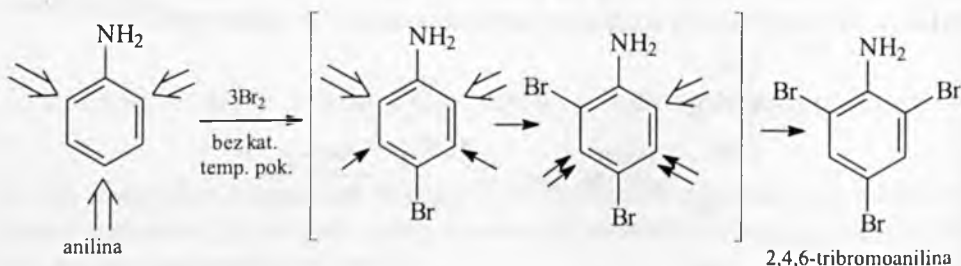


17.5. WPŁYW GRUPY AMINOWEJ I ACYLOAMINOWEJ NA REAKTYWNOŚĆ PIERŚCIENIA AROMATYCZNEGO

Podstawnik NR_2 ($\text{R}=\text{H}$ lub alkil) ma, obok ujemnie naładowanego atomu tlenu w jonach fenolanowych, najsilniejsze właściwości elektronodonorowe w stosunku do pierścienia aromatycznego. Możemy to przedstawić za pomocą struktur granicznych. Dlatego anilina i jej pochodne są bardzo podatne na reakcję podstawienia elektrofilowego.

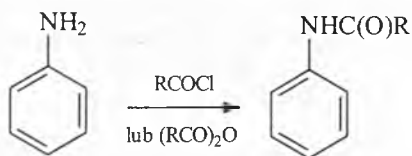


Bromowanie aniliny przebiega natychmiastowo w temperaturze pokojowej i nie wymaga katalizatora. Reakcja wprowadzenia pierwszego podstawnika przebiega równie łatwo w pozycji *orto* jak i *para*. Ponadto monobromo- i dibromopochodne aniliny, podobnie jak sama anilina, łatwo ulegają dalszemu bromowaniu, przy czym w każdym przypadku dominuje kierujący wpływ grupy aminowej (\Rightarrow) nad wpływem bromu (\rightarrow). Z tego powodu jedynym produktem, jaki w omawianej reakcji można otrzymać z dobrą wydajnością, jest 2,4,6-tribromoanilina:



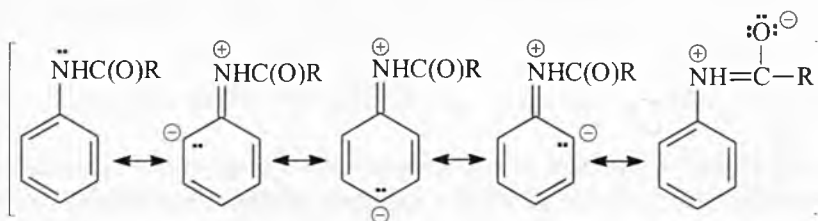
Aniliny nie poddaje się bezpośredniemu nitrowaniu. Po pierwsze, kwas azotowy ma właściwości utleniające a wzbogacony w elektrony pierścień aromatyczny jest podatny na utlenianie; prowadzi to do jego destrukcji. Po drugie, w silnie kwaśnym środowisku mieszaniny nitrującej grupa aminowa przekształca się w grupę amoniową, która jest podstawnikiem o silnych właściwościach elektroakceptorowych kierującym podstawienie elektrofilowe w pozycję *meta*. W rezultacie otrzymuje się z niezbyt dobrą wydajnością mieszaninę regioizomerów nitroanilin.

Oslabienie elektrodonorowości grupy NH_2 osiąga się, przekształcając ją w grupę amidową NHC(O)R w reakcji acylowania:

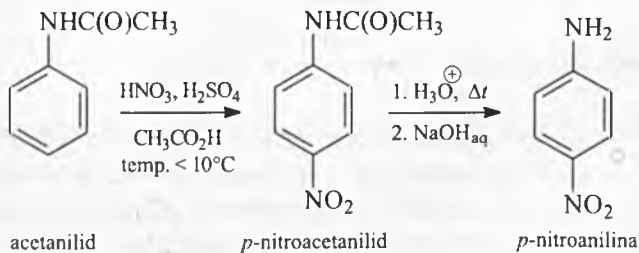
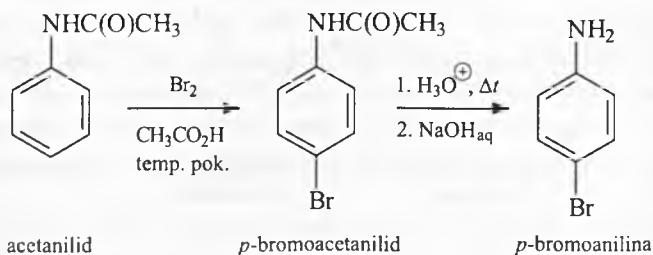


Jako odczynnika acylującego używa się chlorku lub bezwodnika kwasowego. W praktyce najczęściej stosuje się bezwodnik octowy.

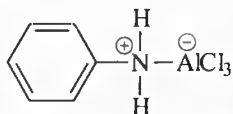
Para elektronowa atomu azotu jest w tych związkach sprzężona z elektronami π grupy karbonylowej, co osłabia jej sprzężenie z układem π elektronowym pierścienia aromatycznego. Sprzężenie pary elektronów azotu z elektronami π grupy karbonylowej i pierścienia benzenowego przedstawiono za pomocą struktur granicznych:



Ponadto *N*-acyloanilina jako amid nie ulega protonowaniu. Dzięki temu acetanilid można, zachowując łagodne warunki, bromować lub nitrować, otrzymując z dobrymi wydajnościami *p*-monopodstawione pochodne, które po hydrolizie dają odpowiednio *p*-bromo- lub *p*-nitroanilinę, np.:

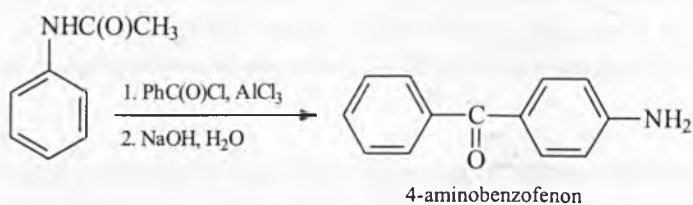


Aminy są silnymi zasadami Lewisa. Z tego powodu tworzą trwałe kompleksy z kwasami Lewisa (np. z AlCl_3)

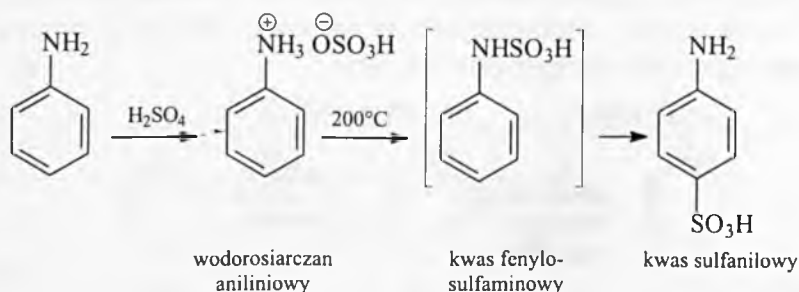


czego skutkiem jest odwrócenie wpływu podstawnika na gęstość elektronową pierścienia aromatycznego oraz dezaktywacja katalizatora.

Dlatego amin aromatycznych nie acyluje się metodą Friedla-Craftsa. Reakcji tej ulegają natomiast *N*-fenyloamidy (np. acetanilid):



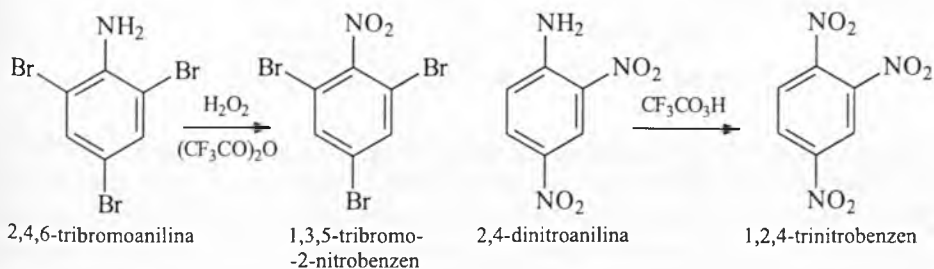
Anilinę można sulfonować kwasem siarkowym. Po zmieszeniu reagentów powstaje wodorosiarczan aniliniowy, który następnie poddaje się pirolizie. Pod wpływem wysokiej temperatury następuje odwodnienie soli z utworzeniem kwasu fenilosulfaminowego, który natychmiast przegrupowuje się do kwasu sulfanilowego:



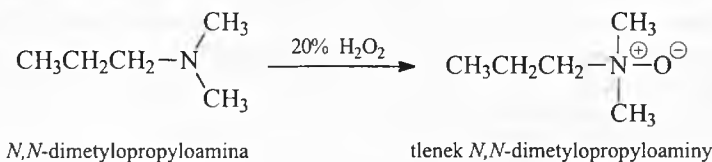
17.6. UTLENIANIE AMIN

Utlenianie pierwszo- i drugorzędowych amin alifatycznych jest reakcją wielokierunkową i prowadzi najczęściej do mieszaniny różnych produktów. Dlatego reakcja ta ma ograniczone znaczenie preparatywne. Niekiedy metodę tę stosuje się do utleniania amin pierwszorzędowych aromatycznych i pierwszorzędowych

alifatycznych z grupą aminową przy trzeciorzędowym atomie węgla w przypadkach, kiedy inny sposób otrzymania odpowiedniego nitro związku jest niemożliwy lub pracochłonny. Przykładem zastosowania reakcji utleniania amin jest synteza 1,3,5-tribromo-2-nitrobenzenu i 1,2,4-trinitrobenzenu z odpowiednich amin:

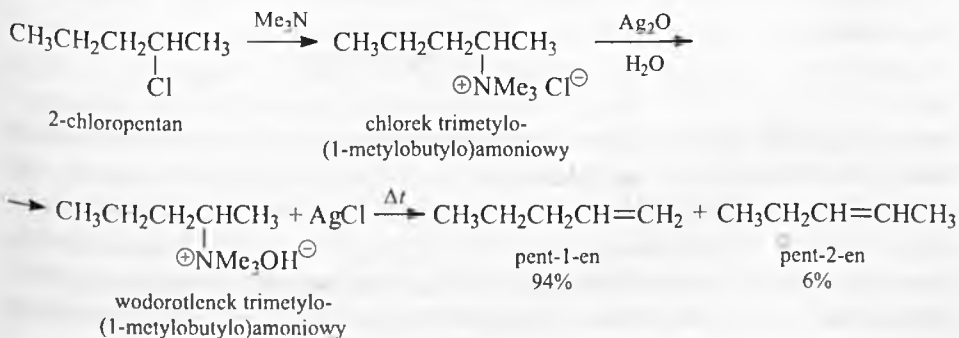


Aminy trzeciorzędowe utleniają się łatwo do tlenków amin przy użyciu nadtlenku wodoru lub peroksykwasu:



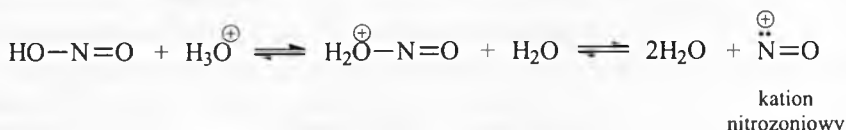
17.7. ELIMINACJA HOFMANNA

Pierwszo- i drugorzędowe halogenki alkilowe reagują z aminami trzeciorzędowymi, dając czwartorzędowe halogenki amoniowe, które można łatwo przekształcić w odpowiednie wodorotlenki. W wyniku ich pirolizy powstają alkeny mające, zgodnie z **regułą Hofmanna**, możliwie najmniejszą liczbę podstawników przy wiązaniu podwójnym (porównaj z regułą Zajcewa). Przekształcenie 2-chloropentanu w pent-1-en ilustruje zastosowanie tej metody w regioselektywnej syntezie terminalnych alkenów:

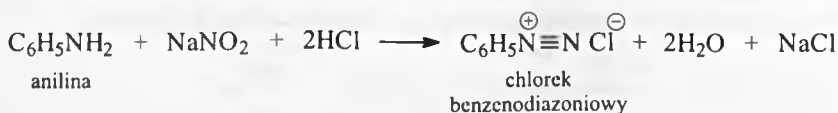
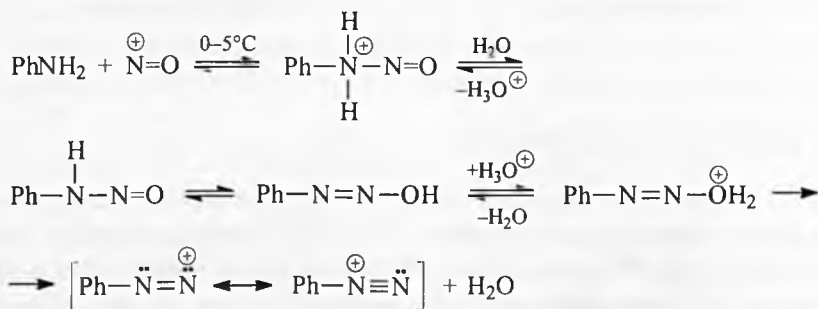


17.8. REAKCJE AMIN Z KWASEM AZOTOWYM(III) (AZOTAWYM)

Kwas azotawy jest związkami nietrwałym. Wytwarza się go bezpośrednio w środowisku reakcji, działając na azotyn sodu silnym kwasem mineralnym, np. solnym lub siarkowym:

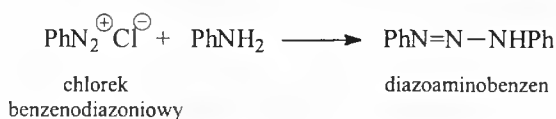


W warunkach reakcji kwas azotawy jest źródłem jonów nitrozoniowych, które natychmiast reagują z aminami. Produkt reakcji zależy od budowy aminy. Aromatyczne aminy pierwszorzędowe reagują z kwasem azotawym, tworząc **sole diazoniowe**, które są trwałe w temperaturze 0–5°C. Mechanizm reakcji diazowania został przedstawiony na przykładzie otrzymywania chlorku benzenodiazoniowego z aniliny:

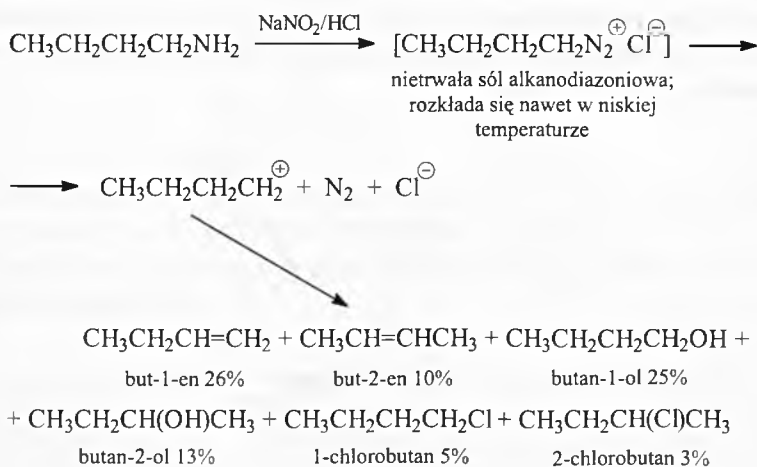


Ilość użytego do diazowania kwasu musi być większa (zwykle stosuje się 3 mole kwasu mineralnego na 1 mol diazowanej aminy) niż to wynika z równania stechiometrycznego (2 mole kwasu na 1 mol aminy). W silnie kwaśnym środowisku amina w trakcie całego procesu diazowania występuje w postaci soli aniliniowej. Przy zbyt małym stężeniu kwasu następuje cofnięcie stanu równowagi reakcji protonowania aminy, co prowadzi do sprzężenia powstałej już soli diazoniowej

z substratem, w wyniku którego powstają diazoaminoareny, np. chlorek benzenodiazoniowy reaguje z aniliną, dając diazoaminobenzen:



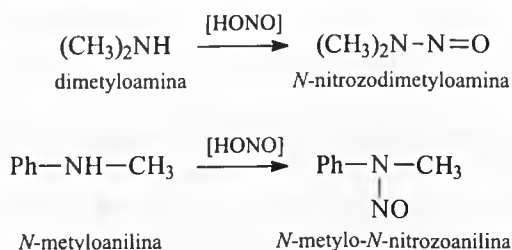
Podobnie reagują aminy pierwszorzędowe alifatyczne, ale powstające z nich sole diazoniowe są nietrwałe i nawet w niskiej temperaturze samorzutnie rozkładają się, wydzielając cząsteczki azotu i tworząc karbokation alkilowy, który następnie ulega różnym możliwym przegrupowaniom oraz reakcjom z różnymi, obecnymi w środowisku reakcji nukleofilami. Na schemacie przedstawiono, jako przykład, skład mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej podczas działania azotanem(III) (azotynem) sodu w obecności kwasu solnego na butyloaminę:



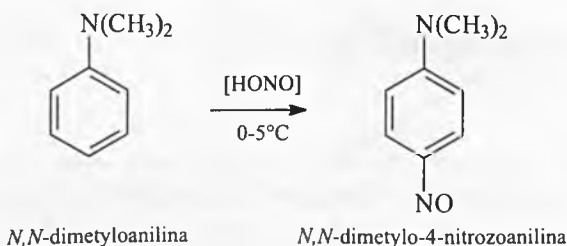
Z tego powodu reakcja pierwszorzędowych amin alifatycznych z kwasem azotawym nie ma znaczenia preparatywnego. Wykorzystuje się ją natomiast w analizie organicznej do odróżniania pierwszorzędowych amin alifatycznych od aromatycznych; w pierwszym przypadku podczas diazowania obserwuje się wydzielanie gazu (azotu), a w drugim przypadku powstaje sól diazoniowa, której obecność potwierdza się, przeprowadzając reakcję sprzęgania (zob. rozdz. 17.10), np. z 2-naftolem.

Aminy drugorzędowe alifatyczne i aromatyczne reagują z kwasem azotawym podobnie. W obu przypadkach powstają żółte, oleiste pochodne *N*-nitrozowe,

np. dimetyloamina reaguje z kwasem azotawym, dając *N*-nitrozodimetyloaminę, a *N*-metyloanilina – *N*-metylo-*N*-nitrozoanilinę. Reakcja ta nie pozwala odróżnić amin alifatycznych od aromatycznych. Jest natomiast wykorzystywana do określania rzędowości amin.

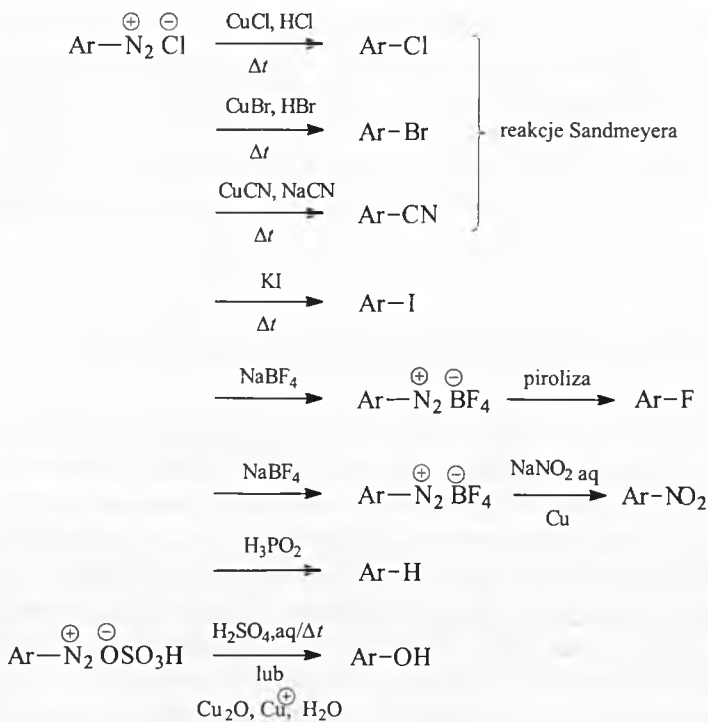


Aminy alifatyczne trzeciorzędowe reagują z kwasem azotawym, dając złożoną mieszaninę produktów i dlatego reakcja ta nie ma znaczenia preparatywnego. Trzeciorzędowe aminy aromatyczne ulegają reakcji nitrozowania w pierścieniu (reakcja substytucji elektrofilowej), dając *p*-nitrozo podstawione pochodne, np.: w reakcji *N,N*-dimetyloaniliny z kwasem azotawym otrzymuje się *N,N*-dimetylo-4-nitrozoanilinę:

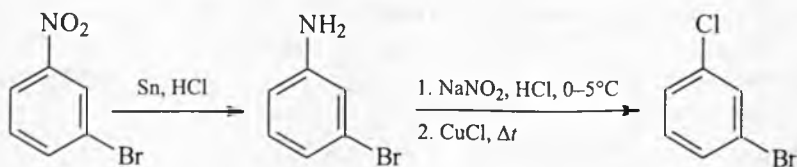


17.9. ZASTOSOWANIE SOLI ARENODIAZONIOWYCH W SYNTEZIE

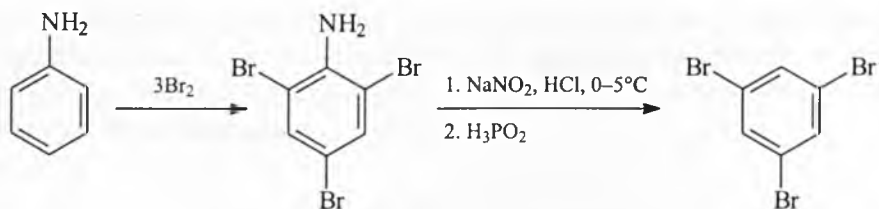
Sole diazoniowe aromatycznych amin pierwszorzędowych są szeroko stosowane do otrzymywania wielu pochodnych aromatycznych, np. halogenków arylowych, nityli, fenoli, nitrozwiązków itp. Z wyjątkiem otrzymywania jodo- i fluoroarenów, reakcje te prowadzi się w obecności soli miedzi(I). Przykłady reakcji, które pozwalają zastąpić grupę diazoniową innym podstawnikiem przedstawiono na następnej stronie:



Dzięki tym reakcjom możliwe jest wprowadzanie do pierścienia aromatycznego podstawników, których nie można byłoby wprowadzić za pomocą reakcji substytucji elektrofilowej. Ilustruje to przykład otrzymywania *m*-bromochlorobenzenu z *m*-bromonitrobenzenu:

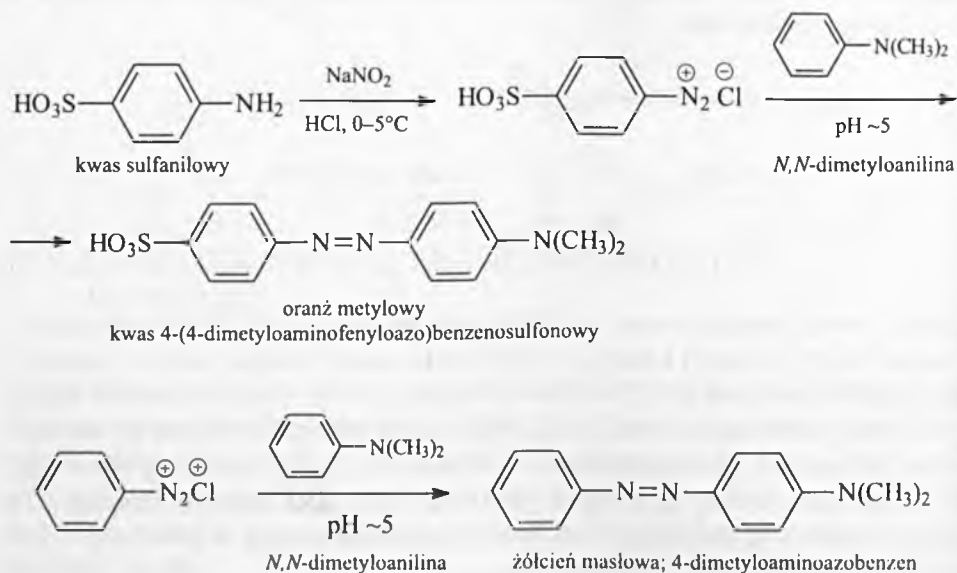


Bardzo ważną preparatywnie jest reakcja soli diazoniowych z kwasem podfosforowym (H_3PO_2), dzięki której grupę aminową można zastąpić atomem wodoru. Przykładem jest synteza 1,3,5-tribromobenzenu. Związku tego nie można otrzymać przez elektrofilowe bromowanie benzenu; w ten sposób można by ewentualnie otrzymać 1,2,4-tribromobenzen. Właściwości grupy aminowej powodują, że bromowanie aniliny przebiega bardzo łatwo (bez katalizatora, w temperaturze pokojowej). Zastąpienie grupy aminowej omawianą metodą w powstałej 2,4,6-tribromoanilinie daje 1,3,5-tribromobenzen:

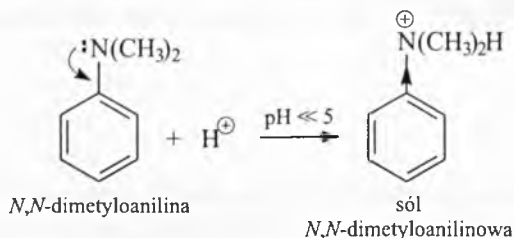


17.10. REAKCJE SPRZĘGANIA SOLI DIAZONIOWYCH

Kation diazoniowy może brać udział w reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej. Jednak, ze względu na jego słabo elektrofilowy charakter, do zajścia reakcji niezbędne jest, aby pierścień aromatyczny reagującego z nim arenu miał znacznie zwiększoną gęstość elektronową. Dlatego reakcje S_E z udziałem kationu diazoniowego zachodzą tylko z pochodnymi aniliny i fenolanów. Reakcję tego typu nazywa się **sprzęganiem**. W jej wyniku powstają **związki azowe**, które w zależności od budowy mają różne barwy. Związki azowe są szeroko stosowane jako barwniki w przemyśle farbiarskim i spożywczym, a także jako wskaźniki alkacymetryczne, np. sprzęganie odpowiednich soli diazoniowych z *N,N*-dimetyloaniliną wykorzystano w syntezie oranżu metylowego (wskaźnika alkacymetrycznego) lub żółcieni masłowej, która dawniej była stosowana do barwienia masła:

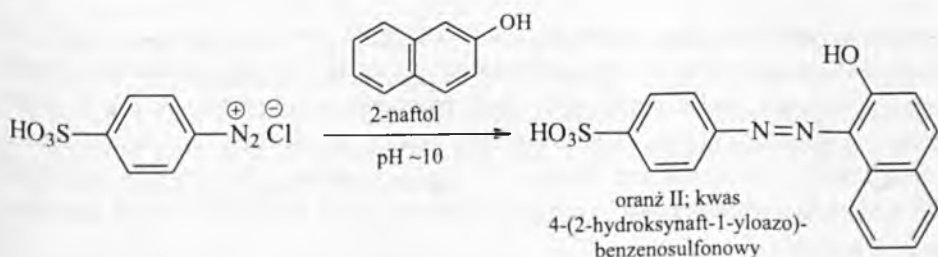


Z podanych przykładów można wywnioskować, że sole diazoniowe sprzęgają się z aminami w środowisku słabo kwaśnym. Przy zbyt niskim pH cała ilość *N,N*-dimetyloaniliny występuje w postaci soli *N,N*-dimetyloaniliniowej, w której pierścień aromatyczny jest zubożony w elektrony (grupa $-(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H})^+$ jest podstawnikiem silnie elektroakceptorowym), co uniemożliwia zajście reakcji ze słabym elektrofilem jakim jest kation arenodiazoniowy.



Z drugiej strony w środowisku zbyt alkalicznym sól diazoniowa przekształca się w kwas benzenodiazowy, Ph-N=N-OH , lub jego sól, $\text{Ph-N=N-O}^- \text{Na}^+$; żaden z tych związków nie ma właściwości elektrofilowych. Stwierdzono doświadczalnie, że sprzęganie soli diazoniowych z aminami osiąga maksymalną szybkość przy pH 5–9.

W przypadku sprzęgania z fenolami korzystniejsze jest środowisko słabo zasadowe (pH ~10), w którym fenole występują w postaci anionów fenolanowych; pierścień aromatyczny anionu jest silniej wzbogacony w elektrony niż pierścień fenolu, dlatego łatwiej ulega reakcji S_E z kationem diazoniowym. Otrzymywanie wskaźnika alkacymetrycznego, oranżu II, ilustruje sprzęganie soli diazoniowych z fenolami:



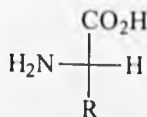
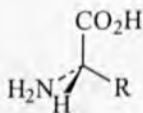
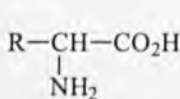
18

AMINOKWASY I PEPTYDY

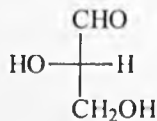
Jak sama nazwa wskazuje, aminokwasy są związkami posiadającymi w cząsteczce zarówno grupę karboksylową jak i aminową. Wśród aminokwasów najważniejszą grupę stanowią te, których oba podstawniki są związane z tym samym atomem węgla – są to tzw. α -aminokwasy. Szczególne znaczenie α -aminokwasów wynika stąd, że zbudowane są z nich najważniejsze biocząsteczki, peptydy. Określenie peptydy odnosi się do oligomerów i polimerów aminokwasów połączonych wiązaniami amidowymi, nazywanymi w tym przypadku także **wiązaniem peptydowymi**. Rozdział ten zawiera podstawowe zagadnienia dotyczące aminokwasów i peptydów.

18.1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI AMINOKWASÓW

Naturalne peptydy zbudowane są z dwudziestu α -aminokwasów, z których wszystkie, z wyjątkiem kwasu aminooctowego (glicyny) są związkami chiralnymi. Ponieważ podstawniki są w nich rozmieszczone podobnie jak w aldehydzie L -glicerynowym, więc wszystkie należą do **szeregu L** . (Do określania konfiguracji w systemie D/L stosuje się wzory rzutowe Fischera.) W systemie R/S wszystkie aminokwasy z wyjątkiem cysteiny ($R = CH_2SH$) mają konfigurację absolutną S .



α -aminokwas
szeregu L



aldehyd
 L -glicerynowy

Aminokwasy będące składnikami naturalnych peptydów mają powszechnie używane nazwy zwyczajowe. W tabeli 18.1 przedstawiono podstawowe dane dla kilku wybranych aminokwasów.

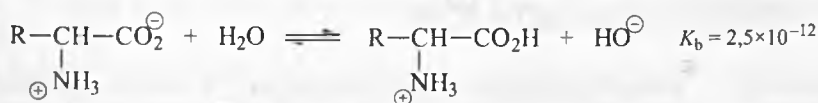
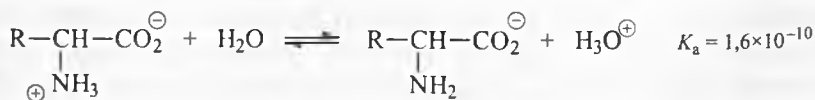
Tabela 18.1. Nazwy i punkty izoelektryczne (pI) wybranych α -aminokwasów

Podstawnik R	Nazwa aminokwasu	Skróty nazwy	pI
H	glicyna*	Gly, G	6,0
CH ₃	alanina	Ala, A	6,0
PhCH ₂	fenylalanina	Phe, F	5,5
i-Pr	walina	Val, V	6,0
HOCH ₂	seryna	Ser, S	5,7
HSCH ₂	cysteina	Cys, C	5,0
HO ₂ CCH ₂	kwas asparaginowy	Asp, D	3,0
H ₂ N(CH ₂) ₄	lizyna	Lys, K	9,8

*Jedyny aminokwas achiralny.

Obecność w cząsteczce dwóch grup funkcyjnych o przeciwstawnych właściwościach, kwasowej grupy karboksylowej i zasadowej grupy aminowej, jest przyczyną szczególnych cech aminokwasów. Właściwości aminokwasów różnią się zasadniczo od właściwości kwasów i amin.

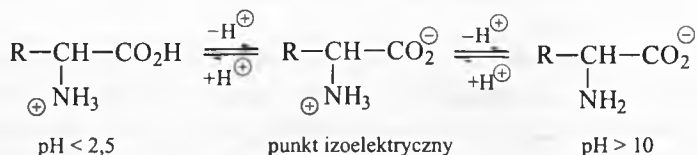
1. Aminokwasy występują w postaci soli „wewnętrznych” i dlatego mimo małej masy cząsteczkowej są nielotnymi, krystalicznymi ciałami stałymi, topiącymi się z rozkładem w wysokich temperaturach. Z tego samego powodu są one rozpuszczalne w wodzie a nierozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych.
2. Stałe zarówno kwasowości jak i zasadowości aminokwasów są bardzo małe; na przykład dla glicyny ($K_a = 1,6 \times 10^{-10}$, $K_b = 2,5 \times 10^{-12}$) są o kilka rzędów wielkości mniejsze od odpowiednich wartości dla kwasów karboksylowych ($K_a \sim 10^{-5}$) i amin alifatycznych ($K_b \sim 10^{-4}$). Wynika to stąd, że zgodnie z przedstawionymi równaniami, te stałe określają kwasowość protonu grupy amoniowej (a nie karboksylowej) i zasadowość atomu tlenu anionu karboksylanowego (a nie atomu azotu grupy aminowej):



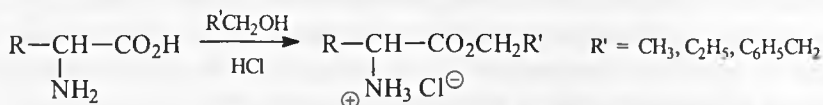
sól „wewnętrzna”,
betaina, jon obojnaczy

Zagadnienie omówione w p. 2 dotyczy aminokwasów zawierających jedną grupę karboksylową i jedną grupę aminową. Aminokwasy zawierające dodatkową grupę aminową (np. lizyna) lub karboksylową (np. kwas asparaginowy) mają wyraźnie zaznaczony charakter zasadowy lub kwasowy.

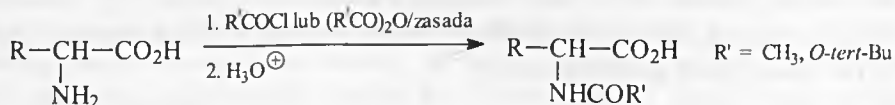
W mocno kwaśnym środowisku aminokwasy istnieją w postaci kationów amoniowych a w silnie zasadowym jako aniony karboksylanowe. Przy pewnej, charakterystycznej dla danego aminokwasu wartości pH występują one w postaci elektrycznie obojętnych soli „wewnętrznych”, nazywanych również **betainami** lub **jonami obojnaczymi**. Takie pH nosi nazwę **punktu izoelektrycznego** (pI). Wartości punktu izoelektrycznego dla wybranych aminokwasów podano w tab. 18.1.



Aminokwasy wykazują reakcje charakterystyczne zarówno dla grupy karboksylowej jak i aminowej. Na przykład, w reakcji z pierwszorzędowymi alkoholami w obecności nadmiaru kwasu mineralnego (najczęściej jest to chlorowódor) powstają sole (chlorowodorki) estrów aminokwasów. Używa się tu nadmiaru kwasu co jest niezbędne dla pozabawienia grupy aminowej właściwości zasadowych.

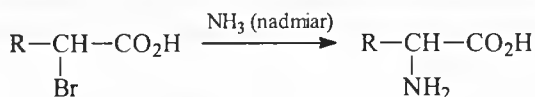


Innym przykładem jest reakcja z chlorkami lub bezwodnikami kwasów karboksylowych, w wyniku której powstają *N*-acylowe pochodne. Zarówno estry, jak i acylowe pochodne aminokwasów mają zastosowanie w laboratoryjnej syntezie peptydów.

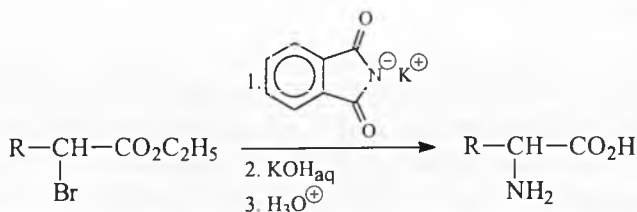


18.2. SYNTEZA AMINOKWASÓW

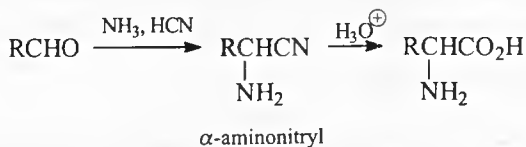
Aminokwasy w postaci racematów można otrzymywać z kwasów α -bromokarboksylowych (rozdz. 16), stosując metody typowe dla syntezy amin z halogenopochodnych, np. reakcję z nadmiarem amoniaku:



Można je również otrzymać metodą Gabriela z estrów (najczęściej etylowych) α -bromokwasów (rozdz. 17):



Aminokwasy można również otrzymywać z aldehydów (metoda Streckera). Kluczowym etapem jest reakcja aldehydów z amoniakiem i cyjanowodorem, w której powstają α -aminonitryle. Przekształca się je w α -aminokwasy przez hydrolizę w środowisku kwaśnym:



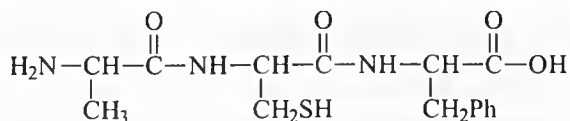
Metoda ta jest wykorzystywana do produkcji aminokwasów na skalę przemysłową.

18.3. BUDOWA PEPTYDÓW

Peptydy dzieli się na oligopeptydy składające się z kilku reszt aminokwasowych (np. dipeptydy, tripeptydy itd.) oraz polipeptydy, które zawierają od 50 do 2000 reszt aminokwasowych. Polipeptydy są podstawowymi elementami białek. W skład białka może wchodzić jeden lub kilka łańcuchów polipeptydowych.

Na jednym końcu łańcucha peptydowego znajduje się grupa karboksylowa (tzw. **grupa C-końcowa**) a na drugim grupa aminowa (tzw. **grupa N-końcowa**). Zwyczajowo peptydy przedstawia się w ten sposób, że reszta N-końcowa znajdu-

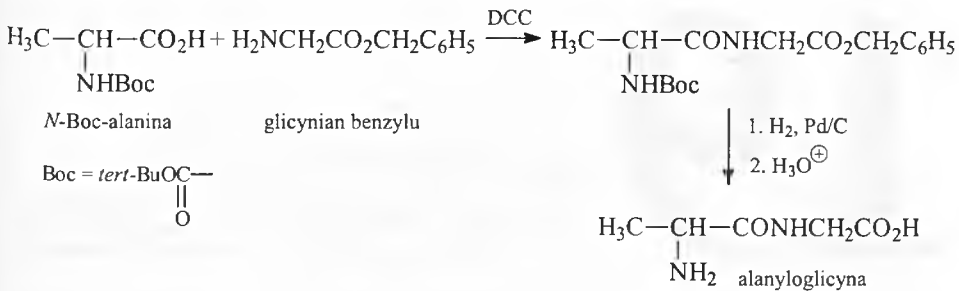
je się po lewej stronie wzoru a C-końcowa – po prawej. Wzorów strukturalnych używa się do przedstawienia budowy oligopeptydów składających się z kilku aminokwasów, np.:



Budowę bardziej złożonych związków przedstawia się za pomocą trzy- lub jedno-literowych skrótów. Przedstawiony wcześniej związek to tripeptyd: Ala-Cys-Phe lub ACF. Analiza peptydów o nieznannej budowie składa się z kilku etapów. Pierwszym z nich i jednocześnie najłatwiejszym jest ustalenie jakości i ilości tworzących je aminokwasów. W tym celu peptyd poddaje się hydrolizie przy użyciu gorącego stężonego kwasu solnego. Otrzymaną mieszaninę aminokwasów analizuje się metodami chromatograficznymi. Kolejne etapy polegają na ustaleniu sekwencji aminokwasów (tzw. struktury pierwszorzędowej) oraz budowy przestrzennej łańcucha peptydowego. Analizy te są bardzo złożone i w kursie podstawowym chemii organicznej nie będą omawiane.

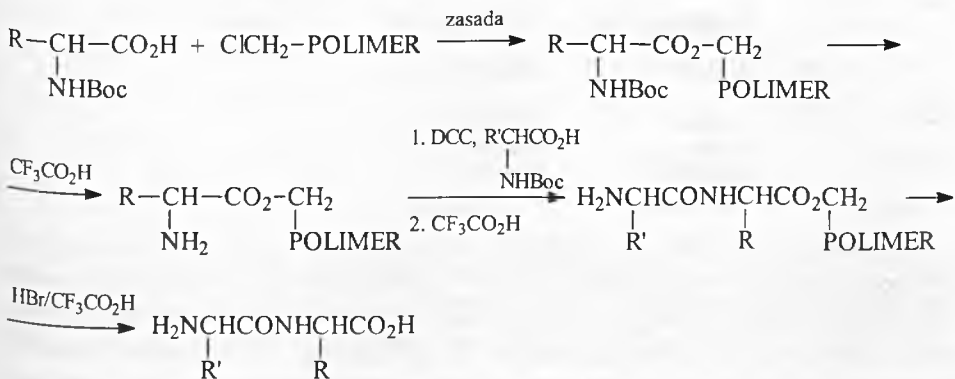
18.4. SYNTEZA PEPTYDÓW

Synteza peptydu polega na utworzeniu wiązania amidowego między grupą karboksylową jednego aminokwasu a grupą aminową drugiego aminokwasu. Jest wiele prostych metod otrzymywania amidów ze związków monofunkcyjnych, np. reakcja między estrem lub chlorkiem kwasowym a aminą. Ze względu jednak na obecność w cząsteczce aminokwasów obu grup funkcyjnych, aminowej i karboksylowej, zastosowanie tych metod prowadziłoby do powstawania złożonych mieszanin produktów. Dlatego w laboratoryjnych metodach syntezy peptydów stosuje się pochodne aminokwasów, w których jedna z grup funkcyjnych jest zabezpieczona. Stosuje się kilka sposobów zabezpieczania. Najczęściej grupę karboksylową estryfikuje się alkoholem benzylovym, a grupę aminową przekształca się w grupę *tert*-butoksykarbonyloaminową. (Grupę *tert*-butoksykarbonylową oznacza się skrótem Boc). Z tak zabezpieczonych aminokwasów można otrzymać peptyd, stosując typowe metody syntezy amidów (rozdz. 16). Na przykład, reakcja *N*-Boc-alaniny z glicynianem benzylu w obecności dicykloheksylokarbodiimidu (DCC) daje dipeptyd, w którym obie grupy funkcyjne są zabezpieczone:



Grupy zabezpieczające dobiera się tak, aby podczas ich usuwania nie nastąpiło rozerwanie wiązania peptydowego. Estrową grupę benzylową usuwa się, stosując katalityczną wodorolizę, a grupę Boc poddaje się łagodnej hydrolizie kwasowej. Produktami ubocznymi są odpowiednio toluen oraz ditlenek węgla i alkohol *tert*-butylowy.

Dużym postępowaniem w syntezie peptydów było opracowanie przez Merrifielda syntezy peptydów na **stałym podłożu**. Przedstawiona synteza dipeptydu ilustruje zasadę działania tej metody. W pierwszym etapie przyłącza się *N*-Boc-aminokwas (np. *N*-Boc-alaninę) do nierozpuszczalnego w wodzie polimeru zawierającego grupy chlorometylowe. Następnie usuwa się grupę Boc i na jej miejsce przyłącza się inny aminokwas. Z utworzonego dipeptydu usuwa się grupę Boc, a następnie odłącza dipeptyd od stałego nośnika działaniem bromowodoru w kwasie trifluorooctowym:



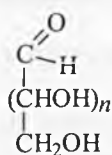
Możemy również postąpić inaczej. Po usunięciu grupy Boc kontynuujemy syntezę, powtarzając wielokrotnie wymienione etapy. Opisany proces syntezy jest w pełni zautomatyzowany. Stosując tę metodologię, można uzyskać polipeptydy składające się z ponad stu reszt aminokwasowych.

19

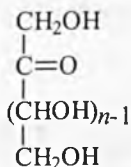
SACHARYDY (WĘGLOWODANY, CUKRY)

19.1. BUDOWA I NAZEWNICTWO MONOSACHARYDÓW

Termin węglowodany pochodzi od wzoru sumarycznego związków należących do tej klasy, który można zapisać w postaci $C_n(H_2O)_n$. Związki te dzieli się na monosacharydy (cukry proste) oraz oligosacharady i polisacharydy, których cząsteczki składają się z połączonych ze sobą odpowiednio kilku lub większej liczby monosacharydów. Monosacharydy są łańcuchowymi polihydroksyaldehydami lub ketonami o przedstawionych niżej ogólnych wzorach:



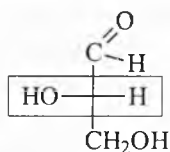
aldoza,
np. dla $n = 3$
aldopentoza



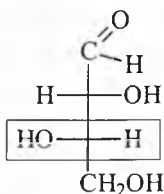
ketoza,
np. dla $n = 4$
ketohekszoza

$n = 2$ tetroza
 $n = 3$ pentoza
 $n = 4$ heksoza

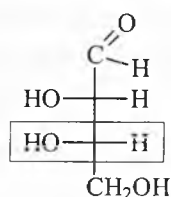
Sacharydy są związkami chiralnymi, posiadającymi najczęściej kilka asymetrycznych atomów węgla. Każdy diastereoizomeryczny sacharyd posiada swoją własną nazwę zwyczajową, np. w przypadku sacharydów o czterech atomach węgla w cząsteczce są to erytroza i treoza. Do określenia, z którym enancjomerem danego sacharydu ma się do czynienia używa się **dużych liter D i L**. Oznaczają one konfigurację absolutną na najbardziej odległym od grupy karbonylowej asymetrycznym atomie węgla. Literę L (lub D) przypisuje się tym sacharydom, których konfiguracja absolutna na wspomnianym atomie jest taka sama jak w aldehydzie **L(-)-glicerynowym** lub **D(+)-glicerynowym**. Zasadę określania konfiguracji sacharydów za pomocą oznaczeń D i L pokazano na przykładzie tetroz-erytrozy i treozy. Monosacharydy występujące w przyrodzie mają konfigurację D.



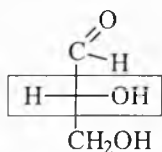
aldehyd L(-)-glicerynowy



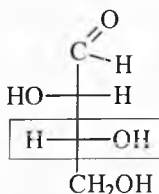
L(-)-treoza



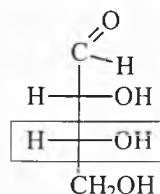
L-(+)-erytroza



aldehyd D(+)-glicerynowy



D(-)-treoza



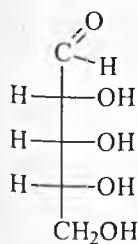
D(-)-erytroza

Poniżej przedstawiono przykładowe wzory sacharydów pięcio- (pentoz) i sześciowęglowych (heksoz).

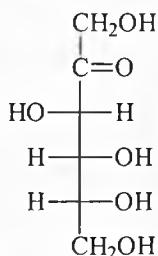
aldopentoz

ketoheksoz

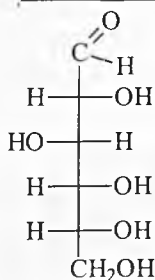
aldoheksozy



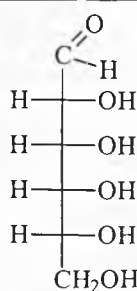
D-ryboza



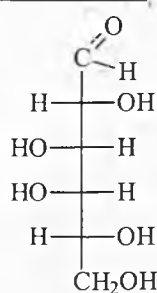
D-fruktoza



D-glukoza



D-alloza

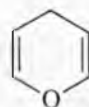


D-galaktoza

W rzeczywistości budowa sacharydów jest bardziej złożona. Mają one bowiem tendencję do występowania w postaci **cyklicznych pięcio- i sześcioczłonowych hemiacetali**, w których, podobnie jak w furanie lub piranie, jednym z członów jest atom tlenu:



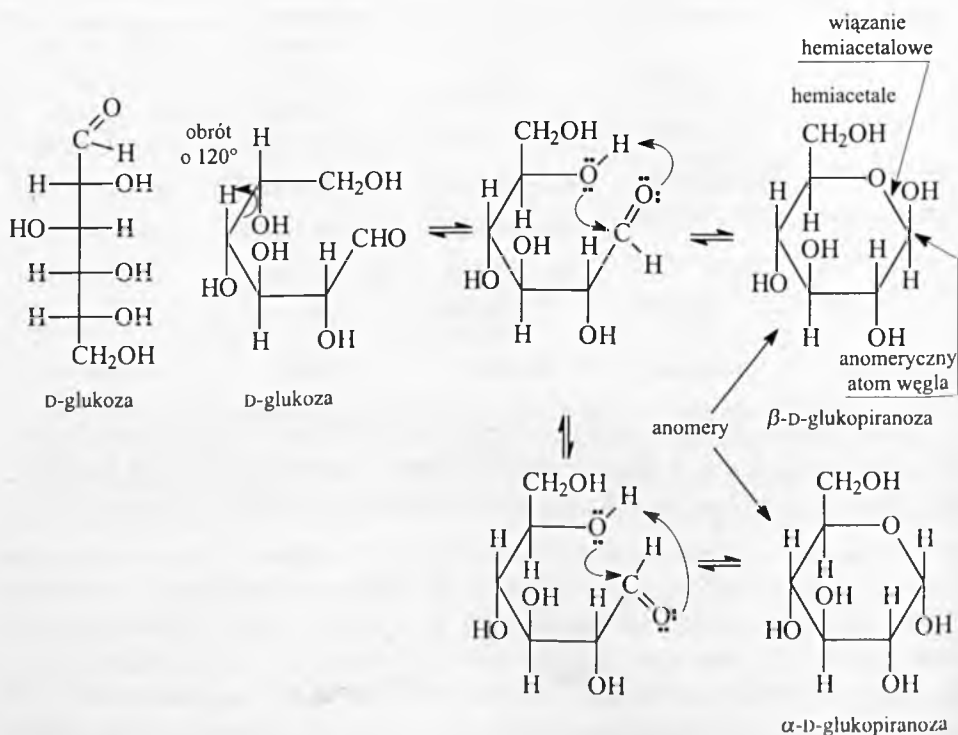
furan



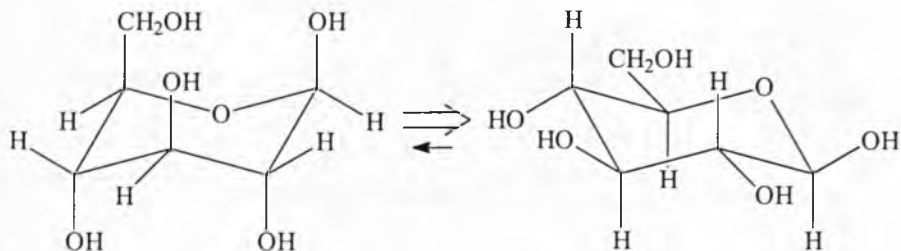
piran

Dlatego do określenia wielkości powstającego pierścienia do nazwy sacharydu wstawia się człon **furano** lub **pirano**, np. gluko-pirano-za, frukto-furano-za.

W wyniku zamknięcia pierścienia, karbonylowy atom węgla zmienia hybrydyzację z sp^2 na sp^3 i staje się nowym centrum stereogenicznym. Ten atom nazywa się **anomerycznym atomem węgla**. Związki różniące się wyłącznie konfiguracją absolutną na anomerycznym atomie węgla nazywa się anomerami. Anomery oznaczają się literami α i β . Anomer β to ten, w którym absolutne konfiguracje na anomerycznym i najbardziej od niego odległym asymetrycznym atomie węgla są takie same. Dla piranoz szeregu D, w anomerze β , hemiacetalowa grupa hydroksylowa i grupa CH_2OH znajdują się po tej samej, a w anomerze α po przeciwnych stronach pierścienia. Anomery są diastereoizomerami, dzięki czemu można je rozdzielić. Mają one różne właściwości chemiczne i fizyczne, np. skręcalność właściwą. Skręcalność wodnego roztworu każdego z anomerów zmienia się w czasie aż do osiągnięcia stałej, identycznej dla obu przypadków wartości. Jest to związane z ustalaniem się równowagi między obydwooma anomerami. Ten proces nazywa się **mutarotacją**; jego przebieg przedstawiony został na przykładzie mutarotacji glukozy. Posłużono się przy tym wzorami, w których przyjmuje się, że pierścień ma budowę płaską, tzw. **wzoramii Hawortha**.



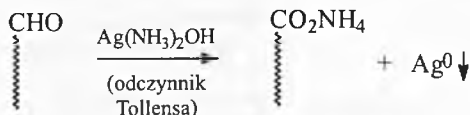
W rzeczywistości pierścienie piranozowe mają formę krzesłową i mogą występować w postaci dwóch konformerów krzesłowych (zob. równowaga konformacyjna β -D-glukopiranozy):



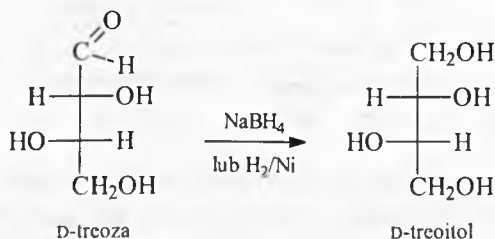
równowaga konformacyjna β -D-glukopiranozy

19.2. WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE MONOSACHARYDÓW

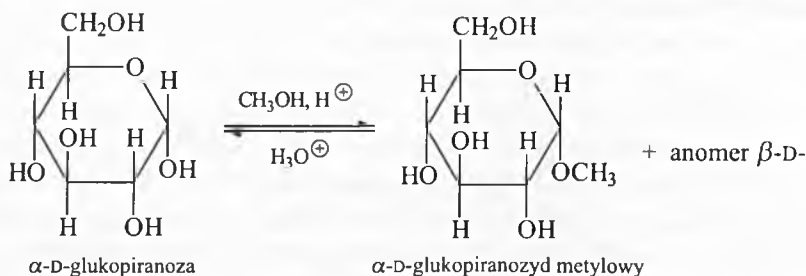
Sacharydy, będąc hydroksyaldehydami, wykazują właściwości charakterystyczne dla obu posiadanych grup funkcyjnych. Grupa aldehydowa łatwo ulega utlenieniu, dlatego monosacharydy dają pozytywny wynik próby Tollensa i Fehlinga:



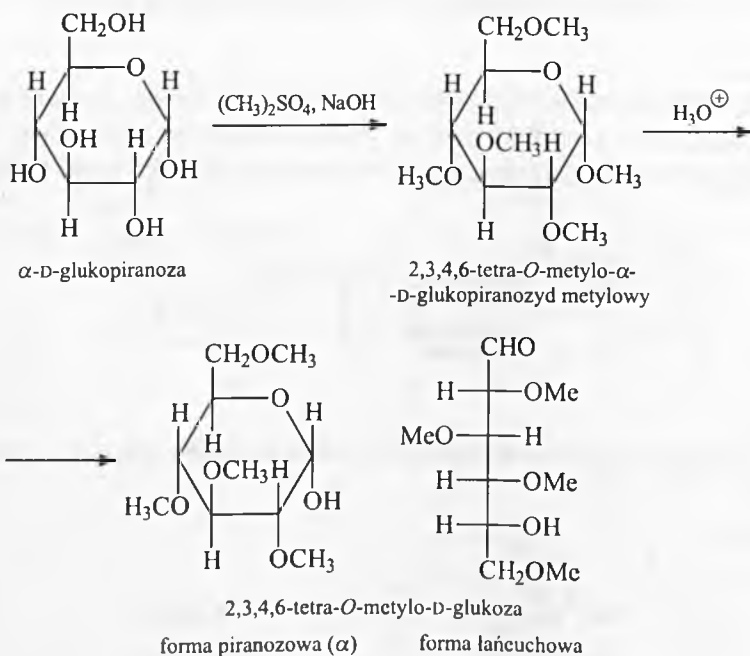
Można ją również zredukować, otrzymując związki polihydroksylowe, tzw. alditole, np.:



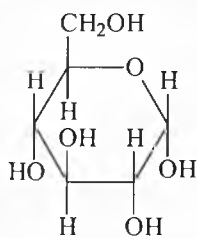
Sacharydy, będąc hemiacetalami, mogą w środowisku kwaśnym reagować z alkoholami, tworząc acetale, czyli tzw. glikozydy:



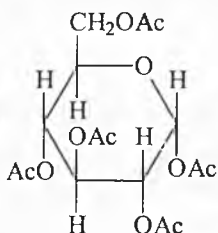
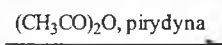
Jeśli sacharyd podda się działaniu typowego środka metylującego, np. siarczanu dimetylu, to wszystkie grupy hydroksylowe zostaną przekształcone w grupy metoksyłowe. Spośród nich, grupa znajdująca się przy pierwszym atomie węgla jako jedyna ulega hydrolizie w środowisku kwaśnym:



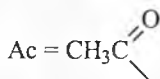
Ten cykl reakcji jest pomocny przy ustalaniu wielkości pierścienia tworzonego przez badany sacharyd. W reakcji z bezwodnikiem octowym w obecności pirydyny sacharydy dają *O*-acetylowe pochodne, np.:



α -D-glukopiranoza



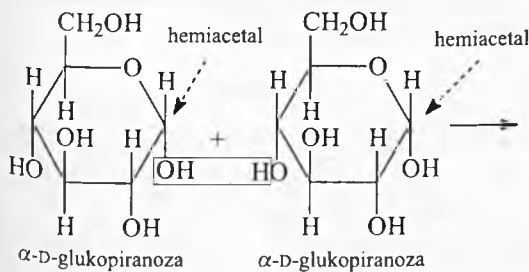
1,2,3,4,6-penta-O-acetylo- α -D-glukopiranoza



grupa acetylowa

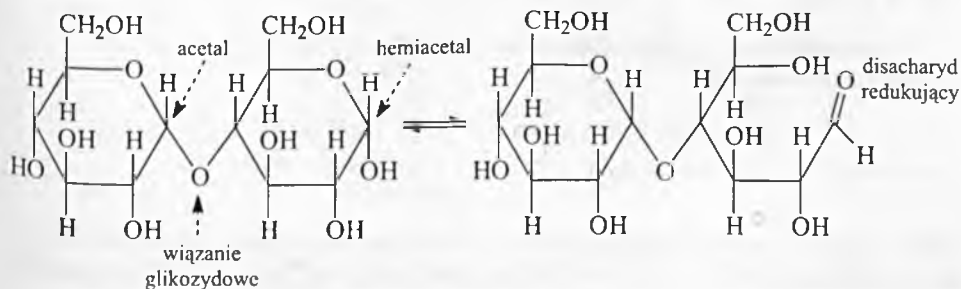
19.3. DI- I POLISACHARYDY

W reakcji acetalizacji rolę alkoholu spełnia często druga cząsteczka sacharydu. W ten sposób monosacharydy łączą się, tworząc oligo- i polisacharydy. Jeśli do acetalizacji użyta zostanie inna niż anomeryczna grupa hydroksylowa drugiego sacharydu, to w powstałym disacharydzie jedno z wiązań pozostaje wiązaniem hemiacetalowym w związku z tym w roztworze wodnym istnieje pewna ilość formy otwartej. Takie oligosacharydy, podobnie jak wszystkie monosacharydy, dają pozytywny wynik próby Tollensa lub Fehlinga i dlatego nazywa się je redukującymi (np. maltoza).



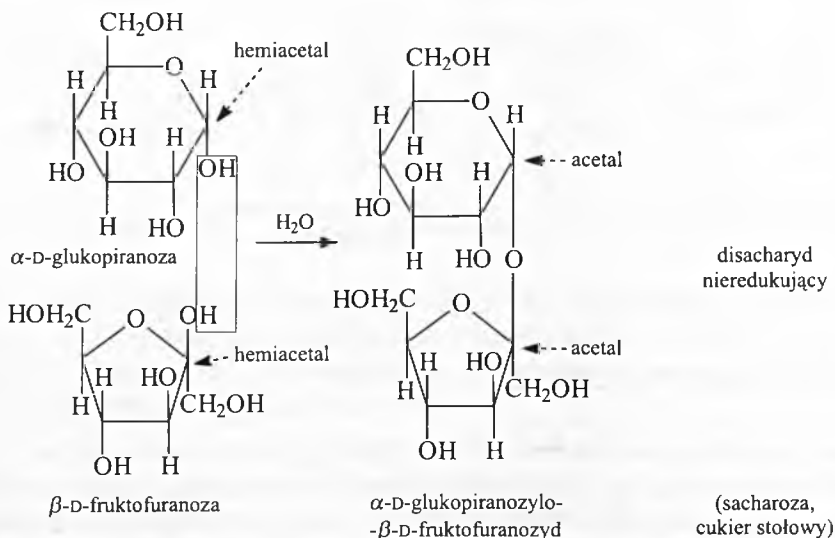
α -D-glukopiranoza

α -D-glukopiranoza

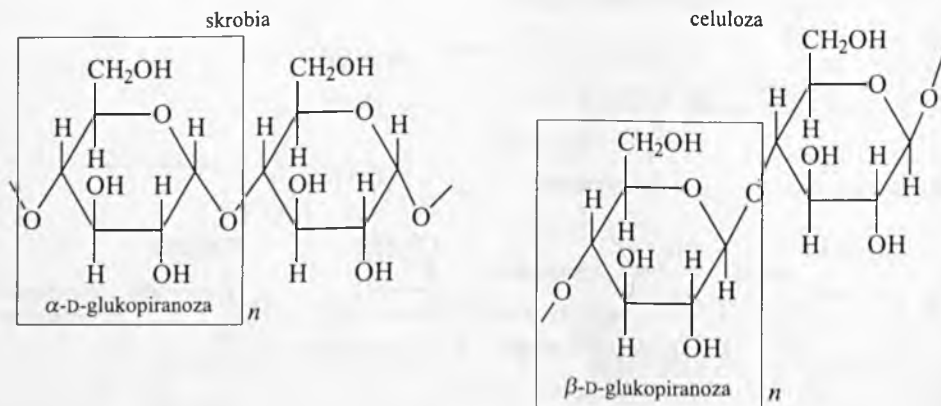


4-O- α -D-glukopiranozylo- α -D-glukopiranoza [(+)-maltoza, produkt hydrolizy skrobi]

Jeśli w reakcji acetalizacji wezmą udział dwie hemiacetalowe grupy hydroksylowe, to powstały związek nie będzie posiadał wiązania hemiacetalowego. Takie oligosacharydy nazywa się nieredukującymi (np. sacharoza).



Polisacharydy składają się z wielu cząsteczek cukrów prostych połączonych wiązaniami glikozydowymi. Typowymi przykładami polisacharydów są skrobia i celuloza. Jest warto podkreślenia, że oba te związki, posiadające jakże różne właściwości chemiczne i fizyczne, są zbudowane z połączonych ze sobą D-glukopiranoz, z tym że w przypadku skrobi jest to anomer α , a w przypadku celulozy – β :



Oligo- i polisacharydy ulegają hydrolizie w obecności katalitycznych ilości kwasów protonowych lub enzymów. Przemysłowa metoda otrzymywania glukozy polega na hydrolizie skrobi.

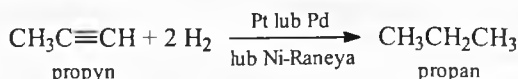
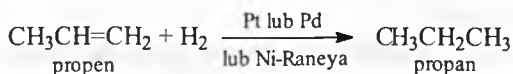
PODSUMOWANIE
METOD SYNTEZY
POSZCZEGÓLNYCH
KLAS ZWIĄZKÓW

20

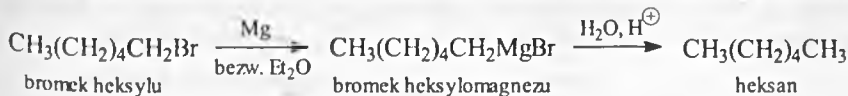
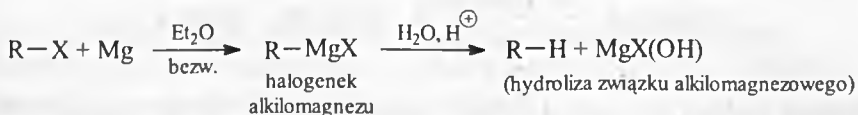
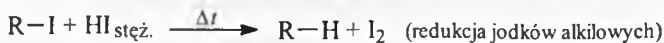
20.1. METODY OTRZYMYWANIA ALKANÓW

20.1.1. METODY POLEGAJĄCE NA USUWANIU GRUP FUNKCYJNYCH

KATALITYCZNE UWODORNIE NIE ALKENÓW LUB ALKINÓW

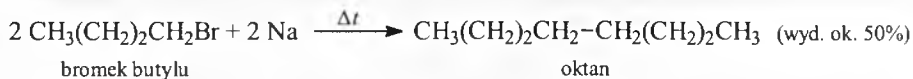
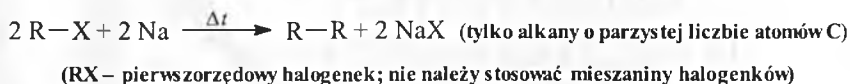


REDUKCJA HALOGENKÓW ALKILOWYCH LUB HYDROLIZA ZWIĄZKÓW GRIGNARDA

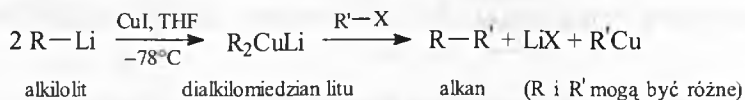


20.1.2. SYNTEZA SZKIELETU WĘGLOWEGO

REAKCJA WURTZA



REAKCJA HALOGENKÓW ALKILOWYCH (BROMKÓW, JODKÓW) Z DIALKILOMIEDZIANAMI LITU



R = dowolna grupa alkilowa

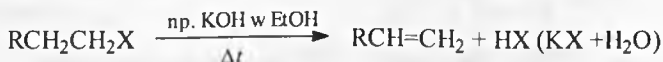
R' = CH₃, I-rz. alkil, II-rz. cykloalkil (można otrzymywać alkan y o **nieparzystej liczbie atomów C**)

X = I lub Br

20.2. METODY OTRZYMYWANIA ALKENÓW

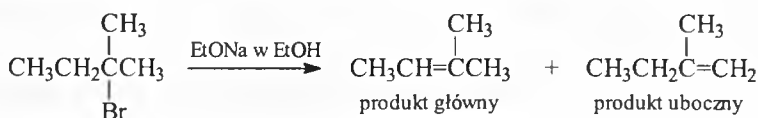
20.2.1. METODY POLEGAJĄCE NA REAKCJACH ELIMINACJI

Z HALOGENOALKANÓW – ELIMINACJA CZĄSTECZKI HX POD WPLYWEM SILNYCH ZASAD

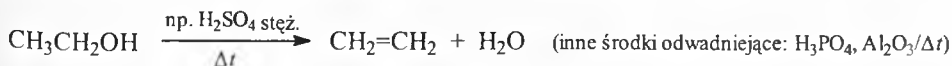


Łatwość zachodzenia reakcji rośnie z rzędowością RX: III-rz. > II-rz. > I-rz.; często uzyskuje się mieszaninę produktów z przewagą alken u trwalszego (tj. bardziej podstawionego).

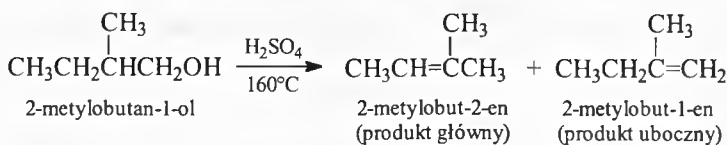
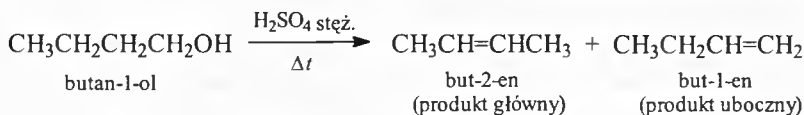
Przykład:



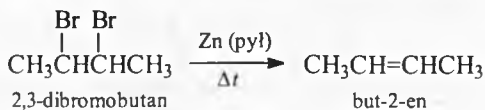
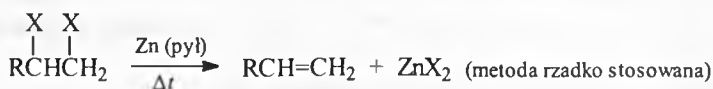
Z ALKOHOLI – ELIMINACJA CZĄSTECZKI WODY POD WPLYWEM MOCNYCH KWASÓW



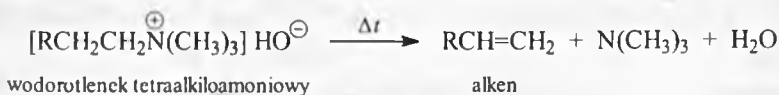
\u0141atwo\u015b\u0107 zachodzenia reakcji ro\u015bnie z rz\u0119dowo\u015bci\u0105 R-OH: III-rz. > II-rz. > I-rz.; bardzo cz\u0119sto uzyskuje si\u0119 mieszanin\u0119 alken\u00f3w z przewag\u0105 alkenu trwalszego (tj. bardziej podstawionego, a ponadto nast\u0119puj\u0105 **przegrupowania**).

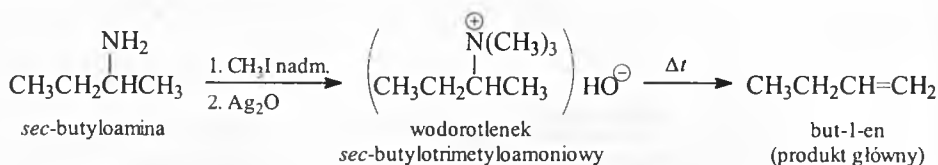


Z WICYNALNYCH DIHALOGENOZWI\u0104ZK\u00d3W – ELIMINACJA CZĄSTECZKI X₂

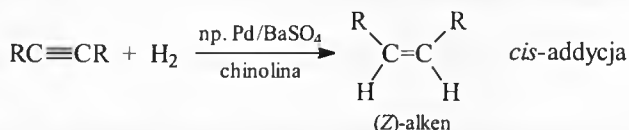


ELIMINACJA HOFMANNA – ELIMINACJA TRZECIORZ\u0119DOWEJ AMINY Z CZWARTORZ\u0119DOWYCH WODOROTLENK\u00d3W AMONIOWYCH – METODA OTRZYMYWANIA ALKEN\u00d3W TERMINALNYCH

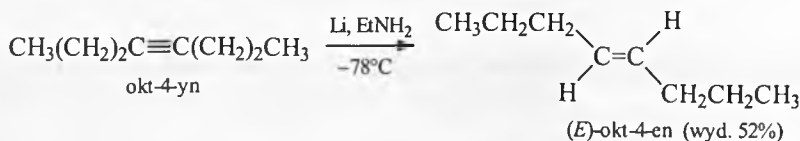
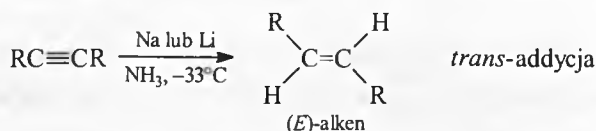
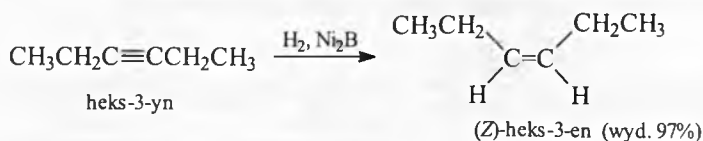




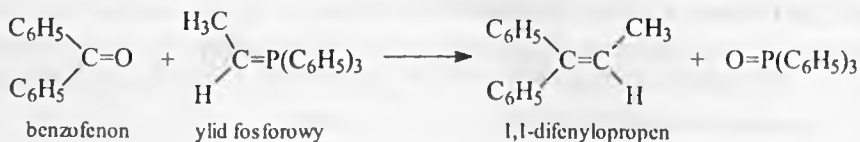
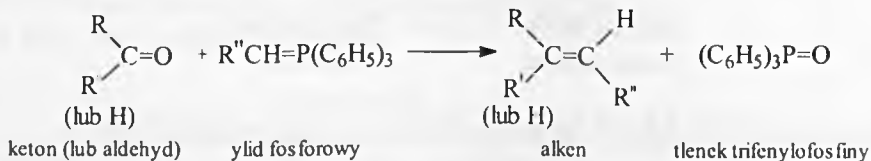
20.2.2. CZĘŚCIOWA REDUKCJA WIĄZANIA POTRÓJNEGO W ALKINACH – REAKCJA STEREOSELEKTYWNA



Inne katalizatory: katalizator Lindlara (Pd, CaCO₃, chinolina), katalizator P-2 (Ni₂B)

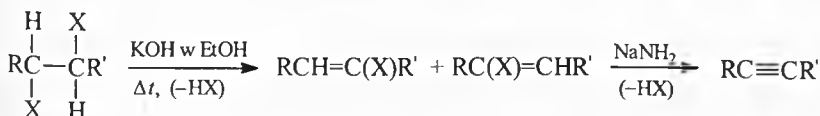
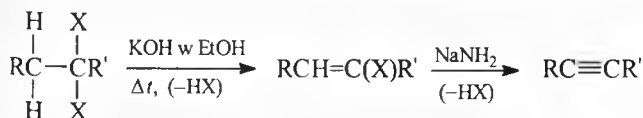


20.2.3. REAKCJA WITTIGA – „BUDOWANIE” WIĄZANIA C=C Z DWÓCH SUBSTRATÓW



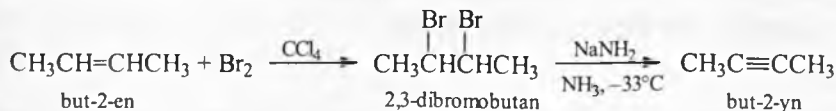
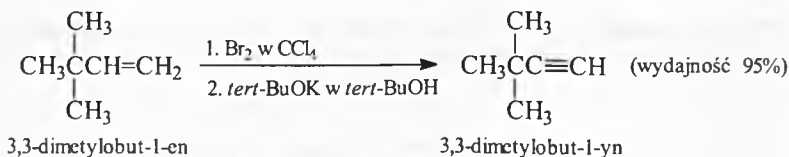
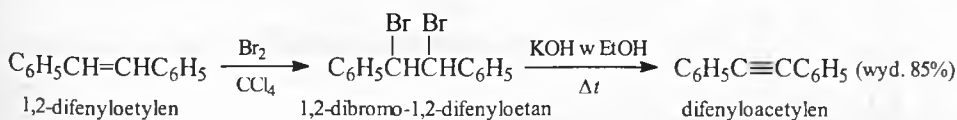
20.3. METODY OTRZYMYWANIA ALKINÓW

20.3.1. REAKCJA ELIMINACJI HX Z DIHALOGENOZWIĄZKÓW WICYNALNYCH I GEMINALNYCH

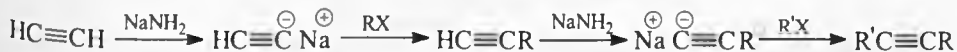


(eliminacja drugiej cząsteczki HX wymaga użycia bardzo silnej zasady, najlepiej NaNH_2 lub *tert*-BuOK)

Przykłady przekształcania alkenów w alkiiny:

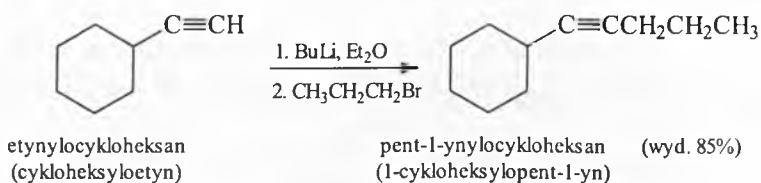
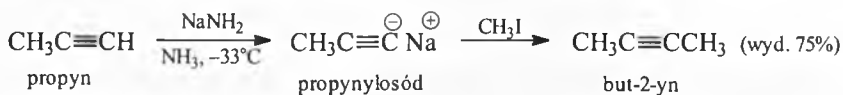


20.3.2. PRZEDŁUŻANIE ŁAŃCUCHA WĘGLOWEGO W ACETYLENIE



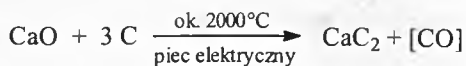
(RX i R'X – pierwszorzędowe halogenki alkilowe)

Przykłady reakcji:



20.3.3. PRZEMYSŁOWE METODY SYNTEZY ACETYLENU

Z KARBIDU (METODA STARA)



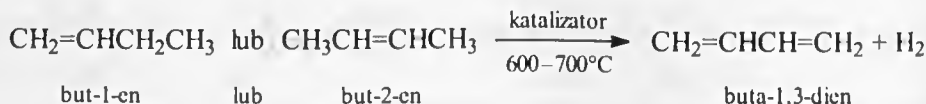
Z GAZU ZIEMNEGO (METODA NOWSZA)



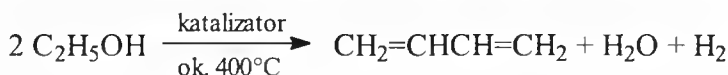
20.4. METODY OTRZYMYWANIA DIENÓW (WAŻNYCH PRZEMYSŁOWO)

20.4.1. BUTA-1,3-DIEN

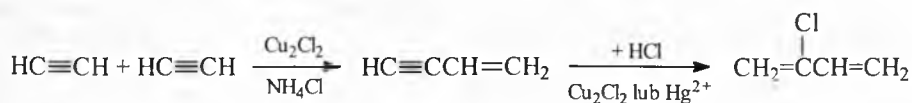
Metoda przemysłowa polegająca na katalitycznym odwodornieniu butenów (petrochemia)



Metoda Lebediewa z alkoholu etylowego (stara metoda przemysłowa)



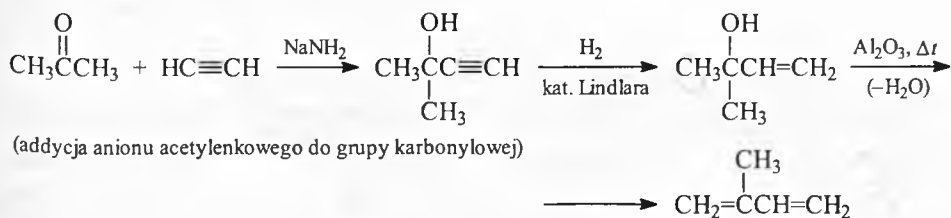
20.4.2. CHLOROPREN (2-CHLOROBUTA-1,3-DIEN)



dimeryzacja acetylenu

selektywna addycja HCl (zgodnie z reg. Markownikowa)

20.4.3. IZOPREN (2-METYLOBUTA-1,3-DIEN)

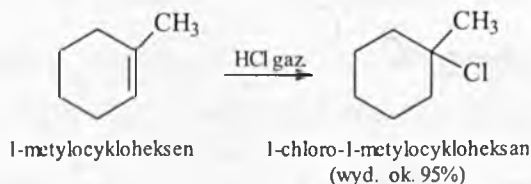
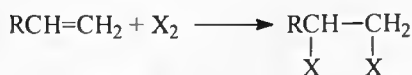
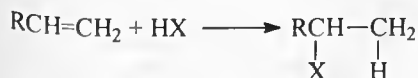


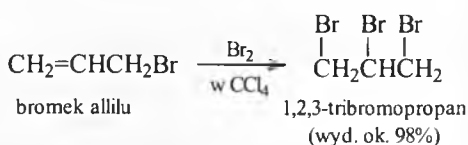
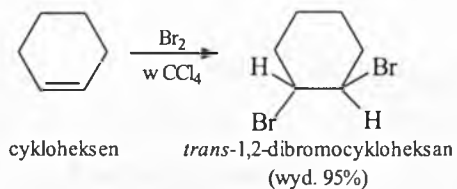
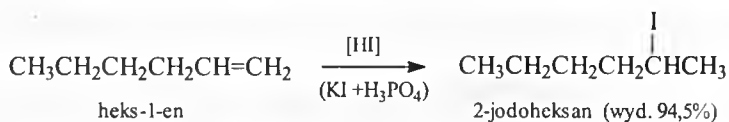
(addycja anionu acetylenkowego do grupy karbonylowej)

20.5. METODY OTRZYMYWANIA FLUOROWCOZWIĄZKÓW

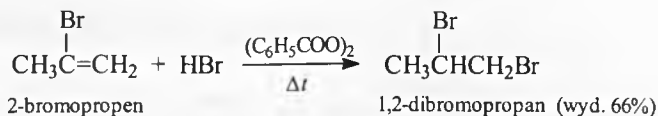
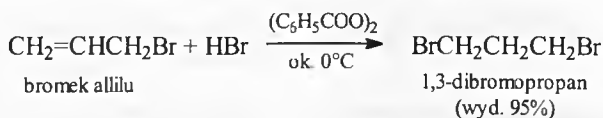
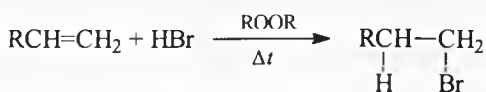
20.5.1. HALOGENKI ALKILOWE

ELEKTROFILOWA ADDYCJA HX (LUB X₂) DO C=C (ZGODNIE Z REGUŁĄ MARKOWNIKOWĄ)

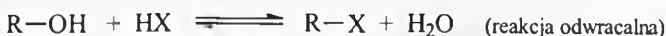




RODNIKOWA ADDYCJA HBr DO C=C WOBEC NADTLENKÓW (NIEZGODNIE Z REGUŁĄ MARKOWNIKOWA; HCl i HI NIE ULEGAJĄ TAKIEJ REAKCJI)

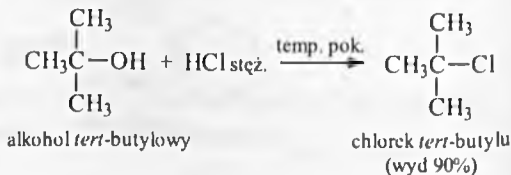
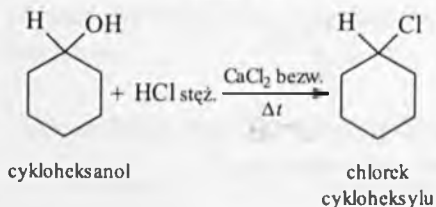
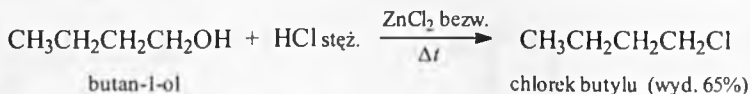


REAKCJE ALKOHOLI Z HX: (X = Cl, Br, I)

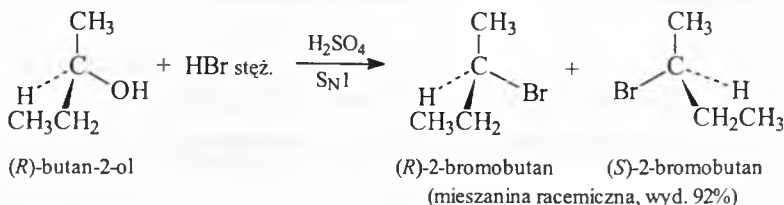
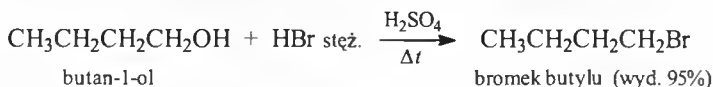


reaktywność ROH: III-rz. > II-rz. > I-rz. reaktywność HX: HI > HBr > HCl

Otrzymywanie chlorków:

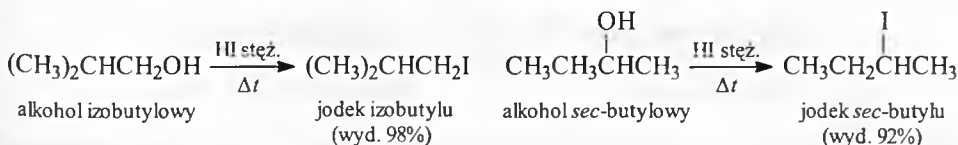


Otrzymywanie bromków:



(HBr można również generować w środowisku reakcji, np. z bromku sodu i kwasu siarkowego: $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{NaHSO}_4$)

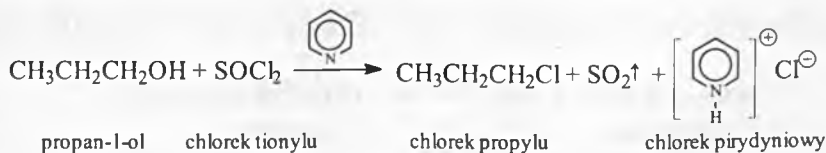
Otrzymywanie jodków:



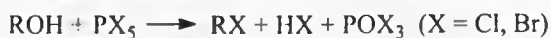
(HI można również generować w środowisku reakcji, np. z jodku potasu i kwasu fosforowego: $\text{KI} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HI} + \text{KH}_2\text{PO}_4$)

REAKCJE ALKOHOLI Z CHLOROWCOWYMI POCHODNYMI SIARKI I FOSFORU

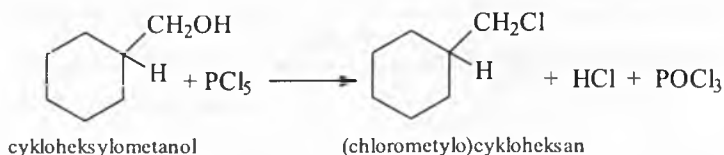
Z chlorkiem tionylu (przede wszystkim **pierwszorzędowe** alkohole):



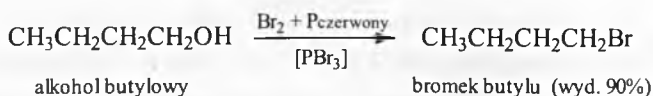
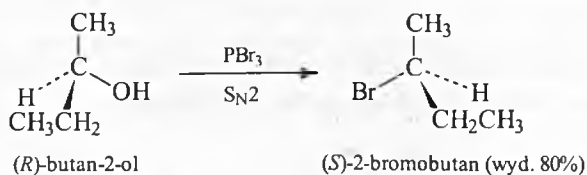
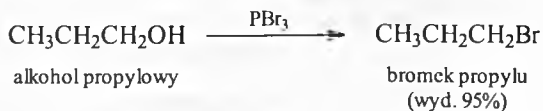
Z halogenkami fosforu (alkohole pierwszo- i drugorzędowe):



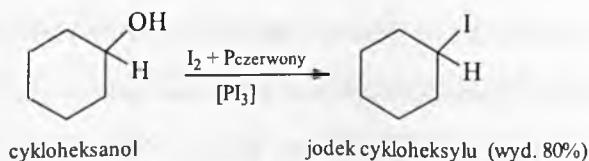
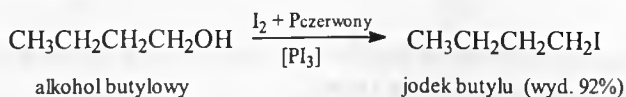
Chlorki:



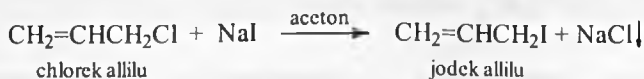
Bromki:



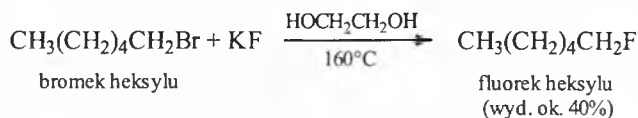
Jodki:



REAKCJE WYMIANY HALOGENU: Cl (Br) → I ORAZ Cl (Br) → F (REAKCJA S_N2)

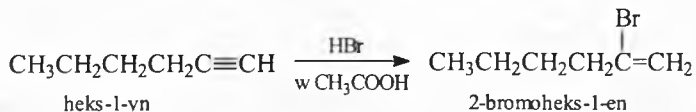
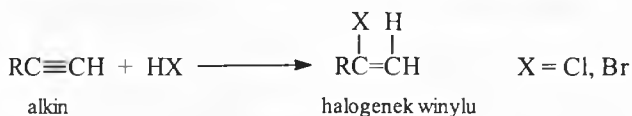


(NaI rozpuszcza się w acetonie, a NaCl i NaBr są w acetonie nierozpuszczalne)

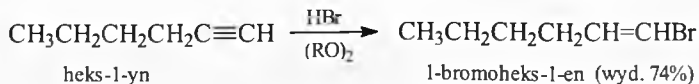


20.5.2. HALOGENKI WINYLOWE

ELEKTROFILOWA ADDYCJA HX DO ALKINÓW (ZGODNIE Z REGUŁĄ MARKOWNIKOWĄ)

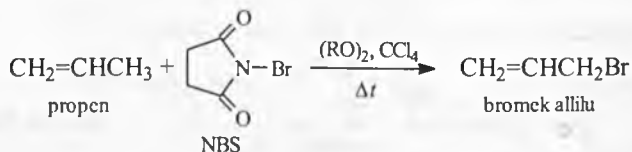


RODNIKOWA ADDYCJA HBr DO ALKINÓW (NIEZGODNIE Z REGUŁĄ MARKOWNIKOWĄ)

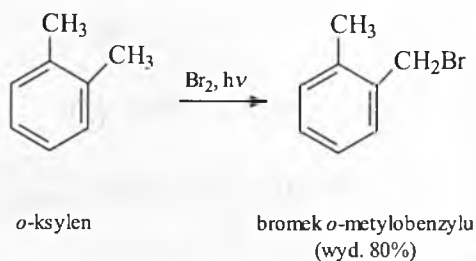
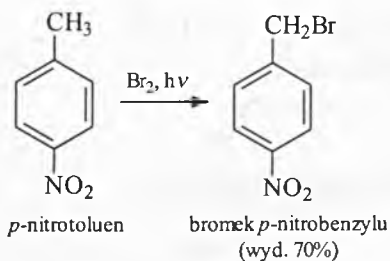
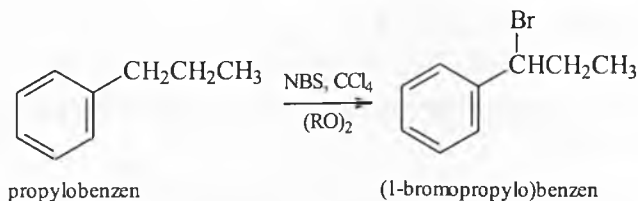
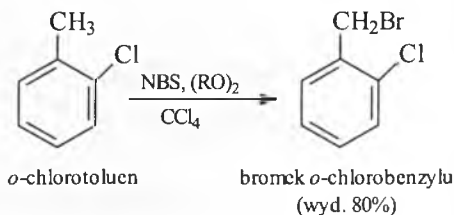
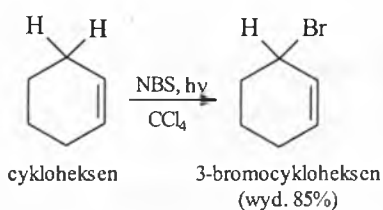


20.5.3. HALOGENKI ALLILOWE I BENZYLOWE

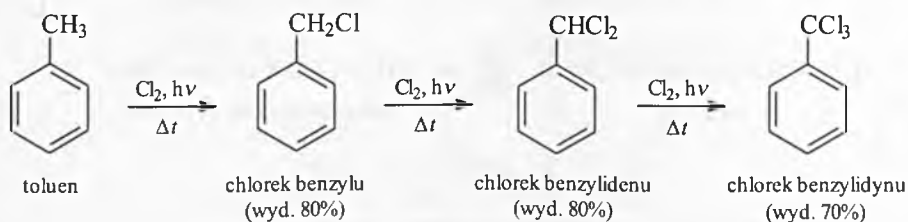
REAKCJA RODNIKOWEGO BROMOWANIA W POZYCJI ALLILOWEJ I BENZYLOWEJ



NBS = *N*-bromosukcynoimid (*N*-bromoimid kwasu bursztynowego)



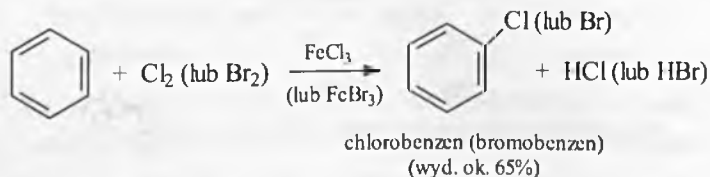
REAKCJA RODNIKOWEGO CHLOROWANIA W POZYCJI BENZYLOWEJ

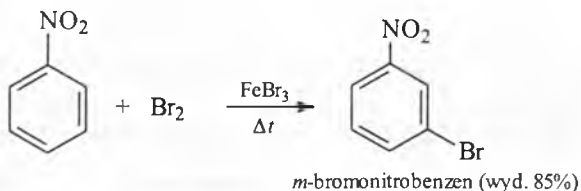


20.5.4. HALOGENKI ARYLOWE (AROMATYCZNE)

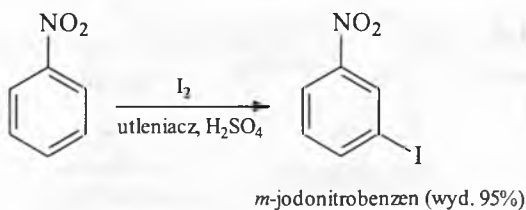
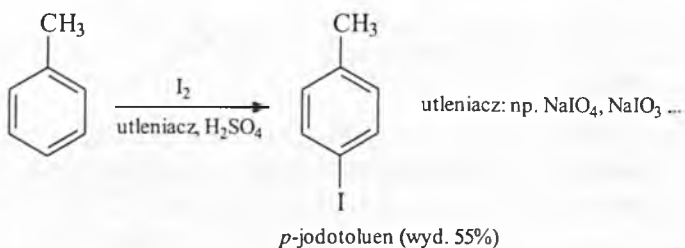
REAKCJE ELEKTROFILOWEJ SUBSTYTUCJI AROMATYCZNEJ

Wprowadzanie chloru i bromu wobec kwasów Lewisa:

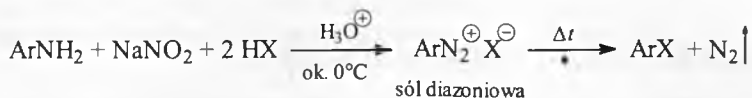




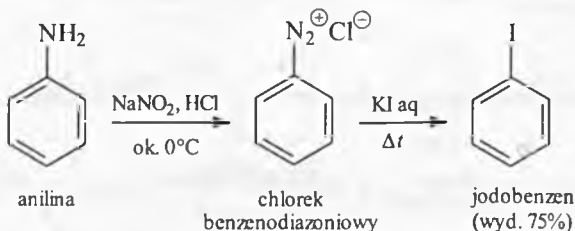
Wprowadzanie jodu wobec środków utleniających:

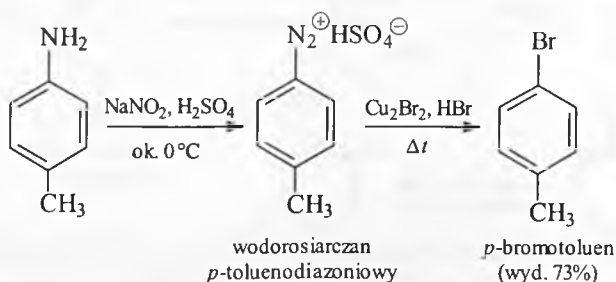
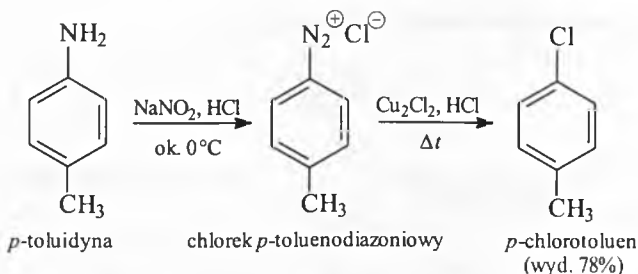
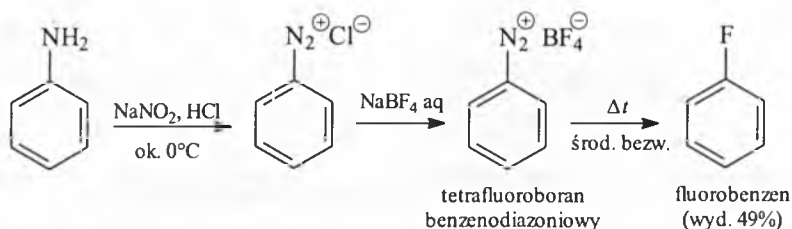


REAKCJE ROZKŁADU AROMATYCZNYCH SOLI DIAZONIOWYCH (OTRZYMYWANIE DOWOLNYCH HALOGENKÓW AROMATYCZNYCH)



* dla $\text{ArCl} - \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ w HCl aq; dla $\text{ArBr} - \text{Cu}_2\text{Br}_2$ w HBr aq; dla $\text{ArI} - \text{KI}$ aq; dla $\text{ArF} - \text{X}^- = \text{BF}_4^-$ (środowisko bezwodne)



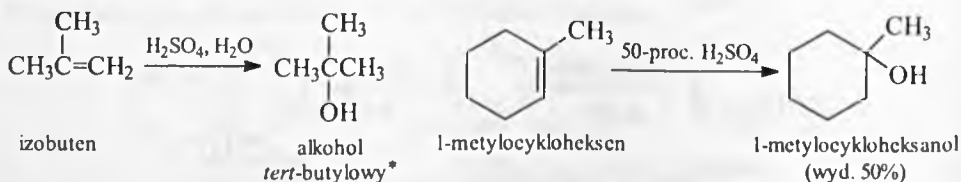


20.6. METODY OTRZYMYWANIA HYDROKSYZWIĄZKÓW

20.6.1. METODY OTRZYMYWANIA ALKOHOLI

ADDYCJA WODY DO WIĄZANIA C=C W ALKENACH WOBEC KWASÓW (np. H₂SO₄)

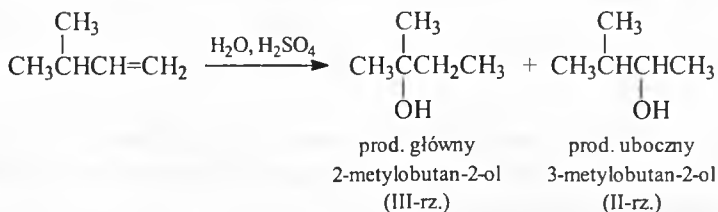
Reakcja jest odwracalna i regioselektywna, tj. przebiega zgodnie z regułą Markownikowa. Z niesymetrycznie podstawionych alkenów otrzymuje się wyżej rzędowe alkohole.



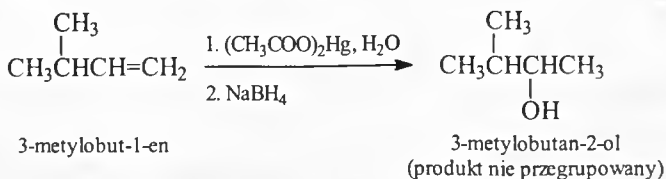
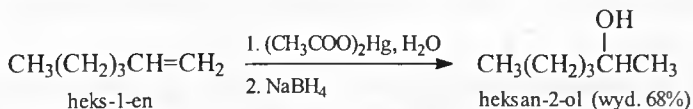
* Przemysłowa metoda otrzymywania alkoholu *tert*-butylowego.

Wady tej metody:

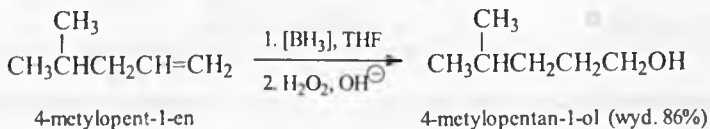
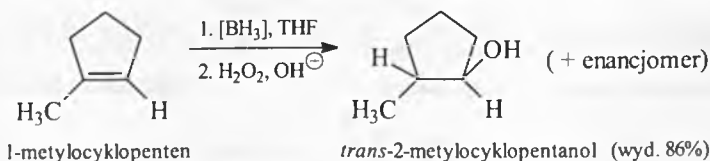
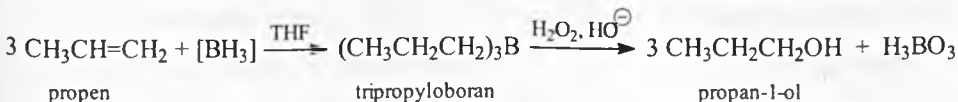
- w środowisku mocnych kwasów alkeny (zwłaszcza rozgałęzione) mogą ulegać oligomeryzacji,
- powstający karbokation może ulegać przegrupowaniu (I-rz. → II-rz. lub II-rz. → III-rz.).



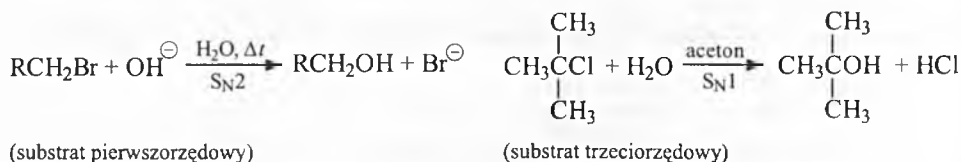
REAKCJA HYDROKSYRTĘCZCOWANIA-REDUKCJI. (REGIOSELEKTYWNA, PRZEBIEGAJĄCA ZGODNIE Z REGUŁĄ MARKOWNIKOWA I BEZ PRZEGRUPOWANIA, LABORATORYJNA METODA OTRZYMYWANIA ALKOHOLI Z ALKENÓW)



REAKCJA BOROWODOROWANIA-UTLENIANIA. (REAKCJA REGIOSELEKTYWNA I STEREOSELEKTYWNA – *syn* ADDYCJA)



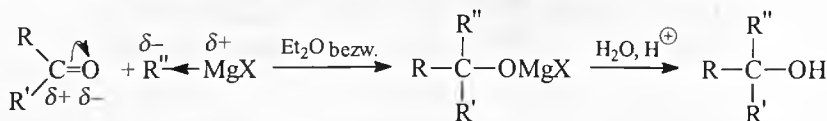
REAKCJA HYDROLIZY HALOGENKÓW PIERWSZORZĘDOWYCH (S_N2)
I TRZECIORZĘDOWYCH (S_N1)



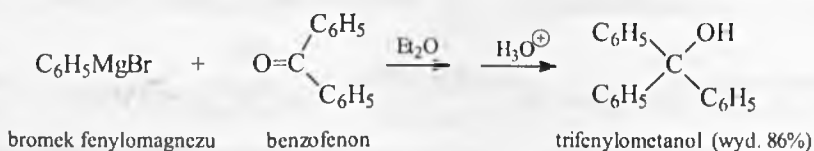
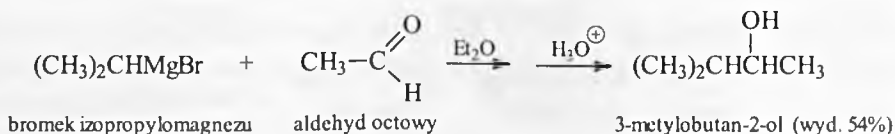
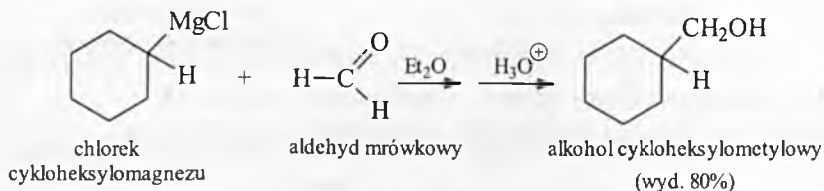
Metoda ma ograniczone zastosowanie z uwagi na możliwość równoczesnego przebiegu reakcji E2 (zwłaszcza dla drugorzędowych substratów) lub reakcji E1 (dla trzeciorzędowych substratów).

REAKCJE ADDYCJI ODCZYNNIKÓW GRIGNARDA DO ALDEHYDÓW,
KETONÓW, ESTRÓW I EPOKSYDÓW

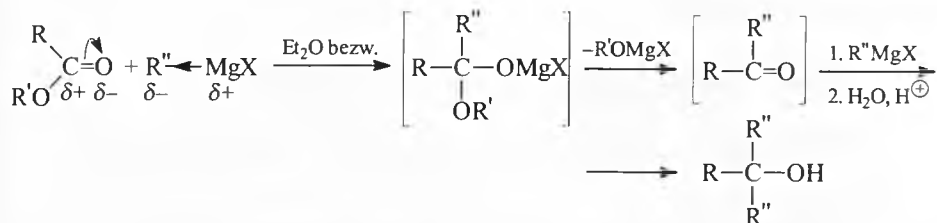
Ogólny przebieg reakcji R''MgX z aldehydami (R' = H) lub z ketonami:



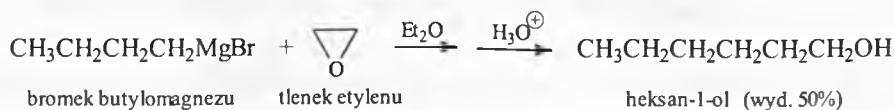
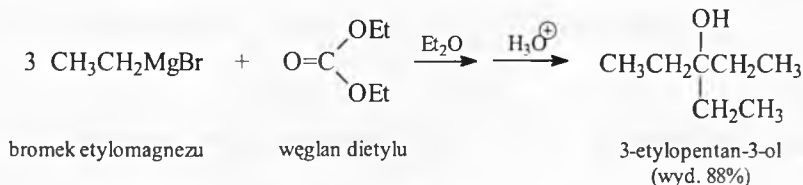
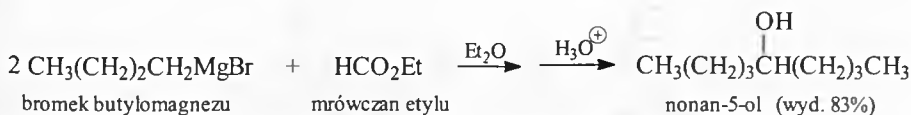
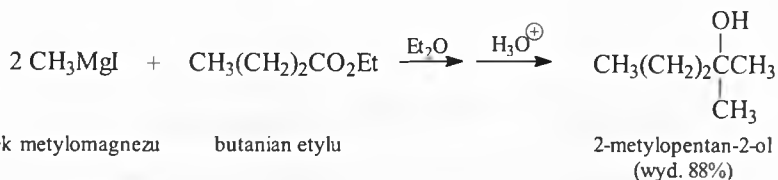
Przykłady:



Ogólny przebieg reakcji R''MgX z estrami:

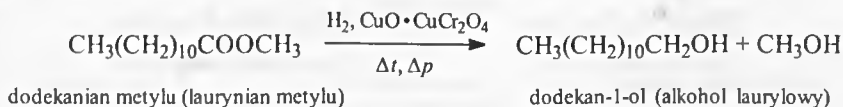


Przykłady:



REDUKCJA ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH (ALDEHYDÓW, KETONÓW I ESTRÓW) DO ALKOHOLI

Redukcja katalityczna (stosowana w przemyśle):

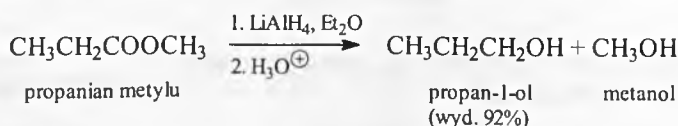
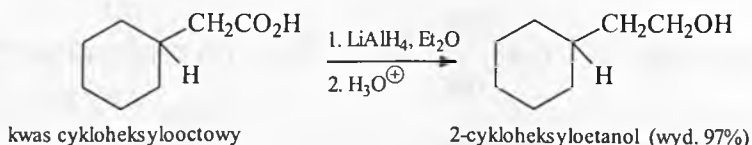
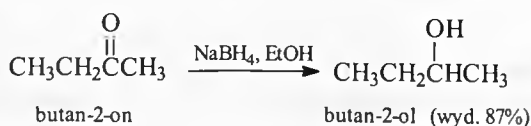
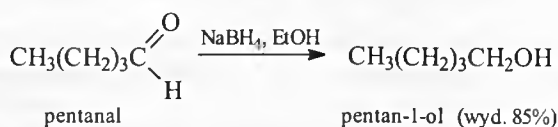


Redukcja aldehydów, ketonów, kwasów i estrów przy użyciu wodorków:

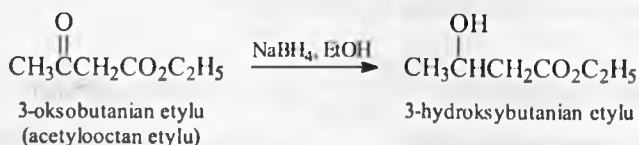
Ogólne równania reakcji:



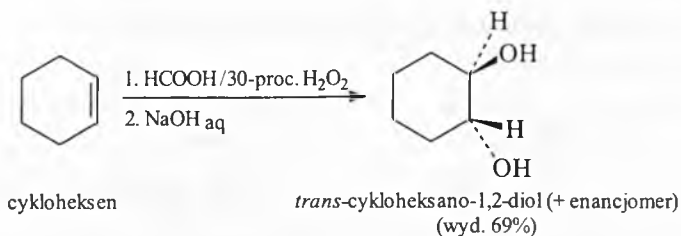
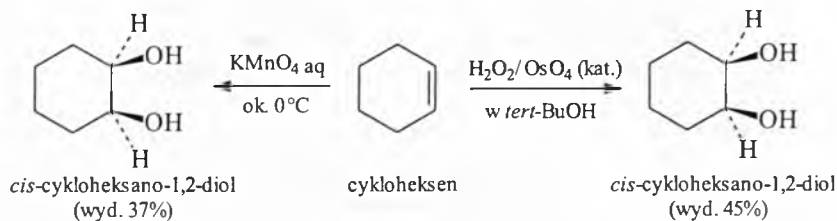
Przykłady:



Aldehydy i ketony ulegają redukcji zarówno pod wpływem NaBH_4 , jak i LiAlH_4 , natomiast kwasy karboksylowe i ich estry – tylko pod wpływem LiAlH_4 , co stwarza możliwość **selektywnej redukcji** tych grup funkcyjnych, np.:

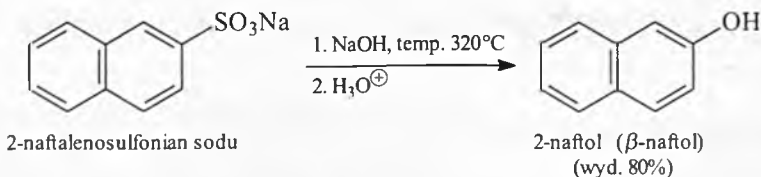


20.6.2. METODY OTRZYMYWANIA 1,2-DIOLI

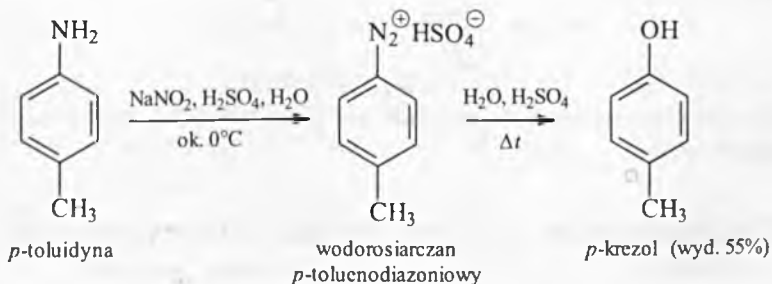


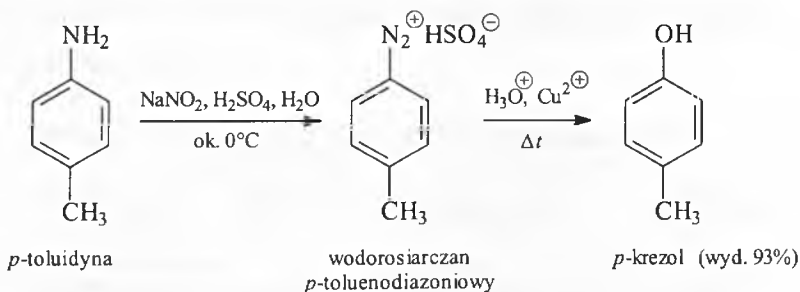
20.6.3. METODY OTRZYMYWANIA FENOLI

STAPIANIE SOLI KWASÓW ARENOSULFONOWYCH Z NaOH

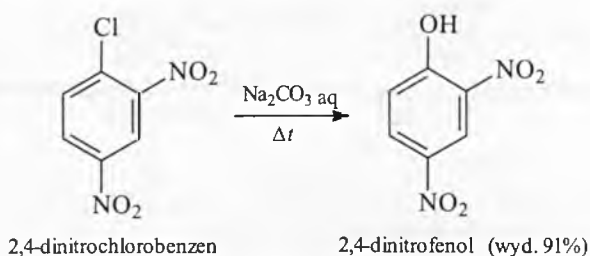


ROZKŁAD SOLI DIAZONIOWYCH W ŚRODOWISKU KWAŚNYM LUB W OBECNOŚCI SOLI MIEDZI(II)





REAKCJA NUKLEOFILOWEJ WYMIANY ZAKTYWOWANYCH CHLOROWCOARENÓW



20.7. METODY OTRZYMYWANIA ETERÓW I EPOKSYDÓW

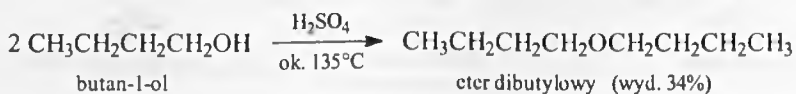
20.7.1. ETERY ALIFATYCZNE

REAKCJA ODWODNIENIA (DEHYDRATAcji) ALKOHOLI

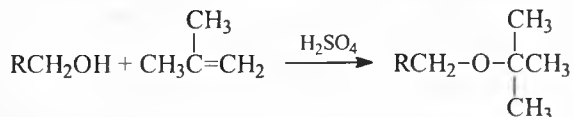
Ogólne równanie reakcji:



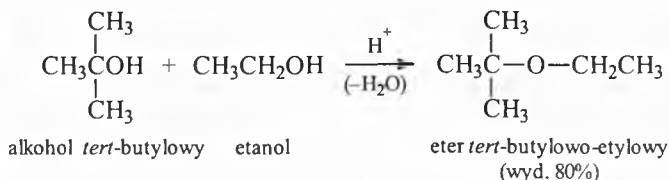
Metodą tą otrzymuje się przede wszystkim etery symetryczne, głównie z alkoholi pierwszorzędowych:



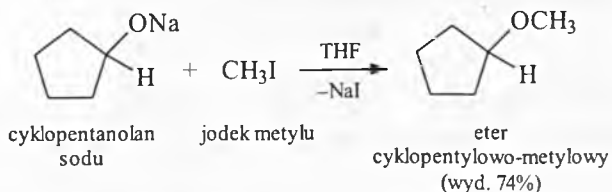
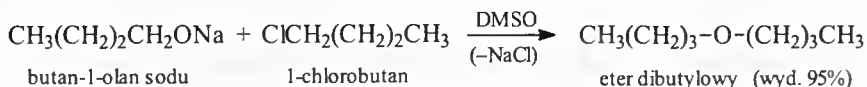
Mieszane etery o budowie $RCH_2-O-tert-Bu$ otrzymuje się w reakcji danego alkoholu z izobutylenem:



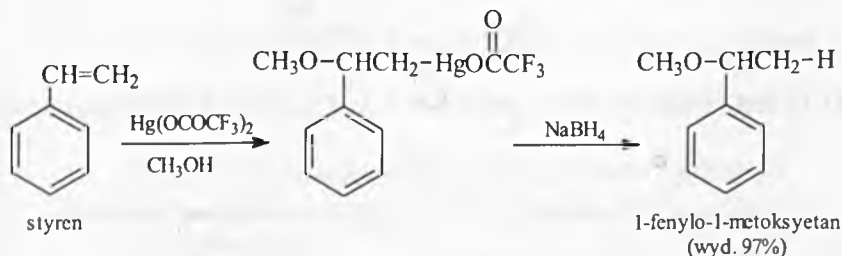
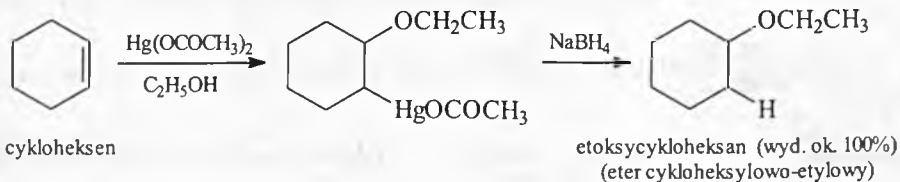
lub w reakcji alkoholu z alkoholem *tert*-butylowym:



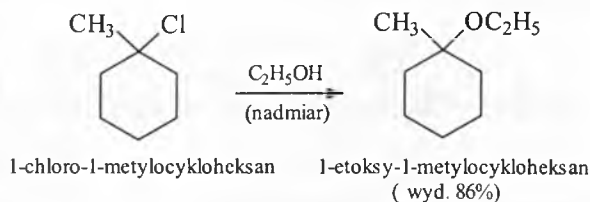
REAKCJA WILLIAMSONA



REAKCJA ALKOKSYRĘCJOWANIA – REDUKCJI

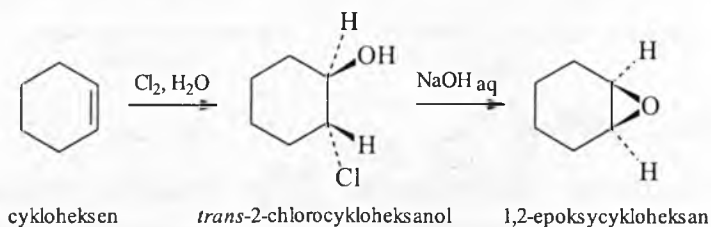


REAKCJA ALKOHOLOWY HALOGENKÓW (GŁÓWNIIE TRZECIORZĘDOWYCH)

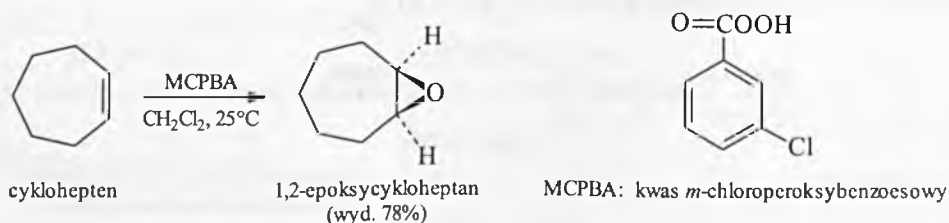
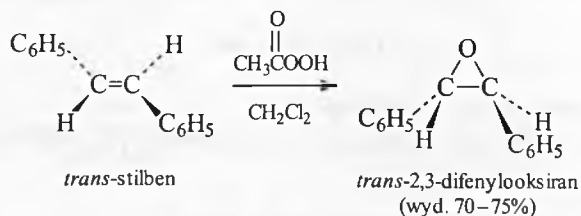


20.7.2. EPOKSYZWIĄZKI

OTRZYMYWANIE EPOKSYDÓW Z 1,2-HALOGENOHYDRYN

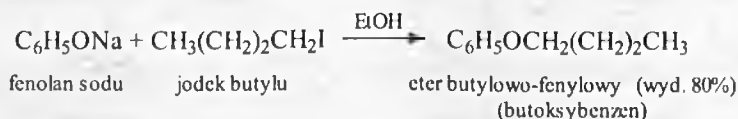


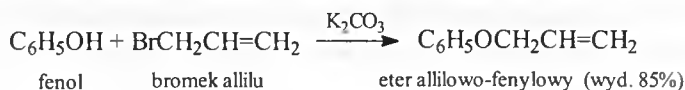
REAKCJA ALKENÓW Z PEROKSYKWASAMI



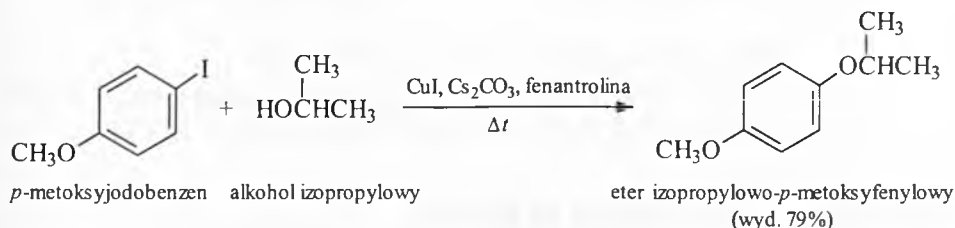
20.7.3. ETERY ALKILOWO-ARYLOWE I DIARYLOWE

REAKCJA WILLIAMSONA (HALOGENKÓW ALKILOWYCH Z FENOLANAMI)

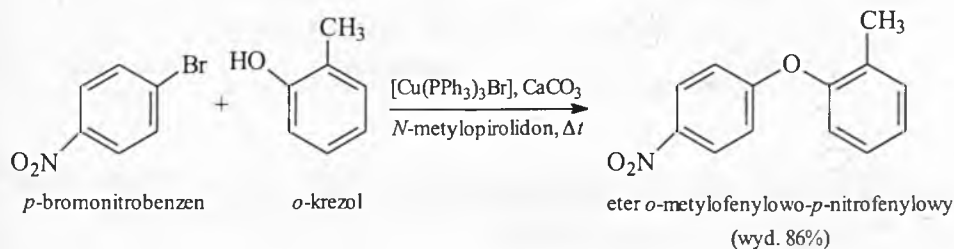




REAKCJA JODKÓW ARYLOWYCH Z ALKOHOŁAMI KATALIZOWANA SOLAMI MIEDZI(I)



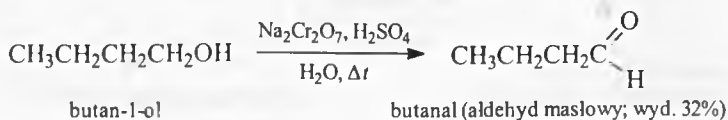
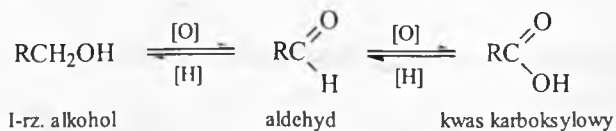
REAKCJA JODKÓW LUB BROMKÓW ARYLOWYCH Z FENOLAMI KATALIZOWANA SOLAMI MIEDZI(I)



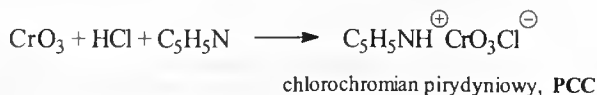
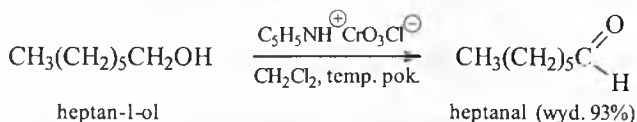
20.8. METODY OTRZYMYWANIA ALDEHYDÓW

20.8.1. REAKCJA UTLENIANIA PIERWSZORZĘDOWYCH ALKOHOŁI

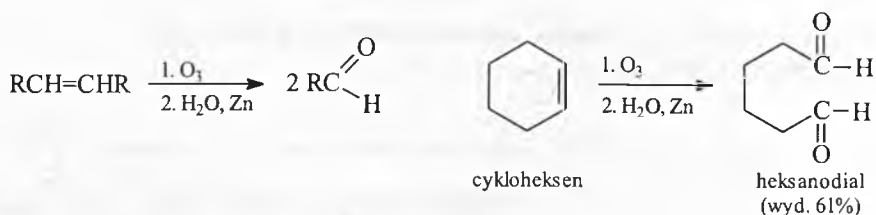
Ogólny schemat reakcji:



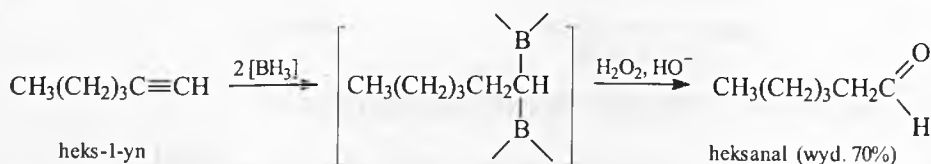
Aldehyd trzeba usuwać ze środowiska reakcji przez oddestylowanie, aby zapobiec jego utlenieniu do kwasu karboksylowego; mała wydajność reakcji.



20.8.2. REAKCJA OZONOLIZY ALKENÓW

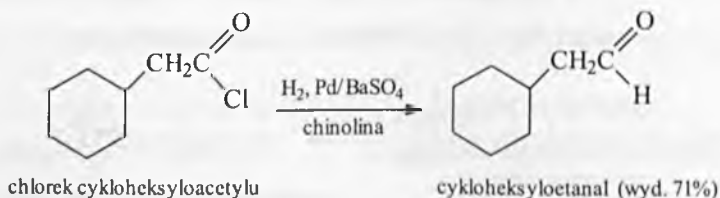


20.8.3. REAKCJA BOROWODOROWANIA-UTLENIANIA TERMINALNYCH ALKINÓW

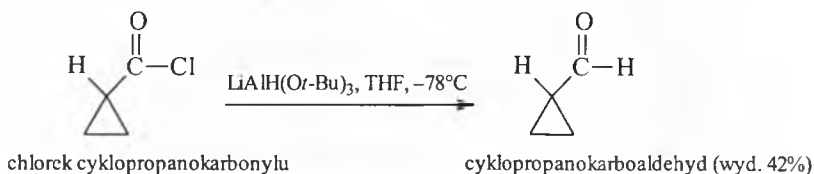


20.8.4. REDUKCJA CHLORKÓW KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

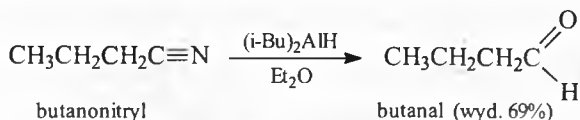
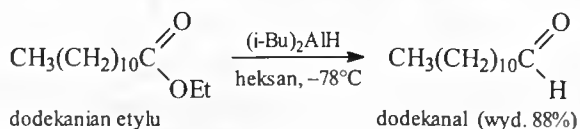
Redukcja katalityczna na „zatrutym” katalizatorze (reakcja Rosenmunda):



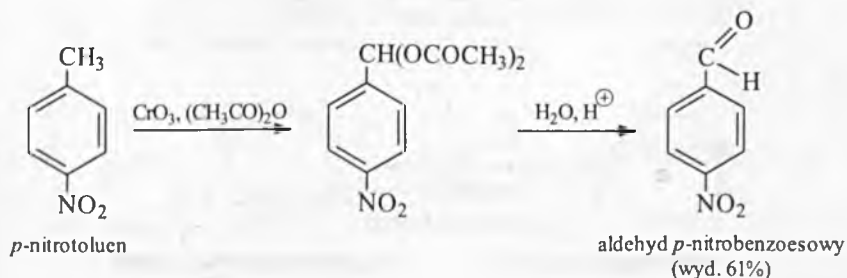
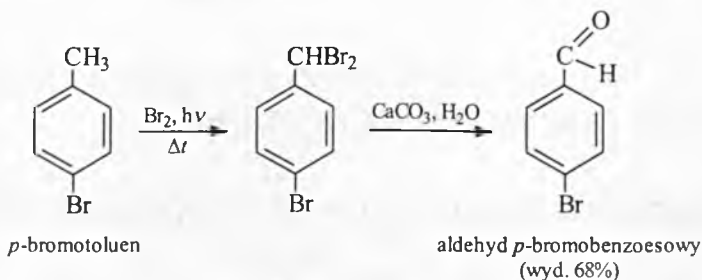
Redukcja przy użyciu zdeaktywowanych wodorków glinu:



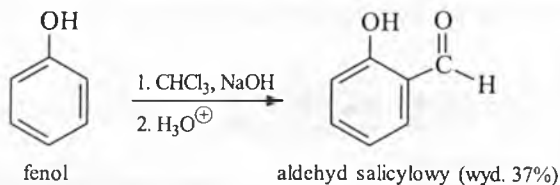
20.8.5. REDUKCJA ESTRÓW KWASÓW KARBOKSYLOWYCH I NITRYLI (WODOREK DIIZOBUTYLOGLINU DIBAL-H)



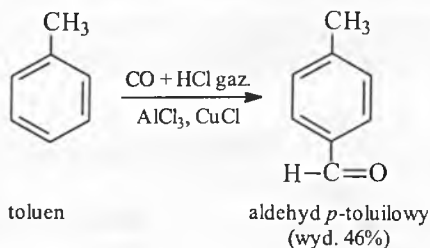
20.8.6. PRZYKŁADY OTRZYMYWANIA POCHODNYCH ALDEHYDU BENZOESOWEGO



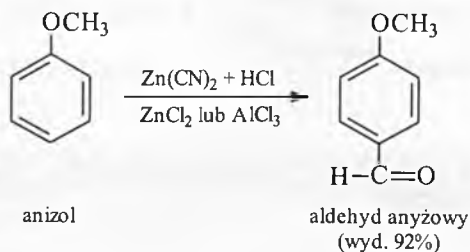
Reakcja Reimera-Tiemanna:



Reakcja Gattermanna-Kocha (formylowanie Ar-H lub Ar-R):

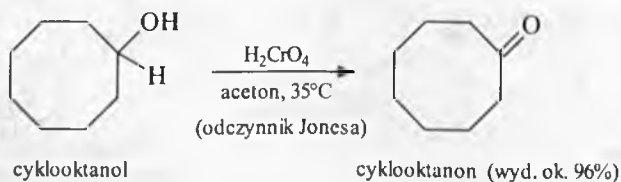
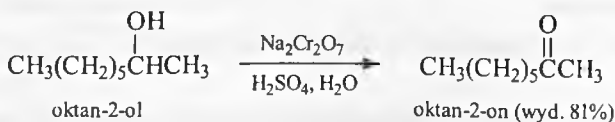


Reakcja Gattermanna-Höscha (formylowanie Ar-OH lub Ar-OR):

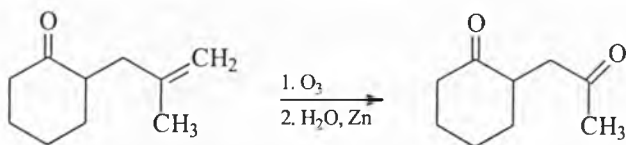


20.9. METODY OTRZYMYWANIA KETONÓW

20.9.1. REAKCJA UTLENIANIA ALKOHOLI DRUGORZĘDOWYCH



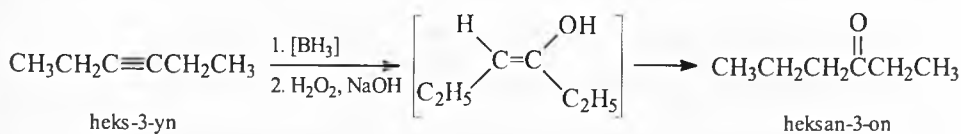
20.9.2. REAKCJA OZONOLIZY ALKENÓW



2-(2-metyloprop-2-enylo)cykloheksanon

2-(2-oksopropylo)cykloheksanon
(wyd. 70%)

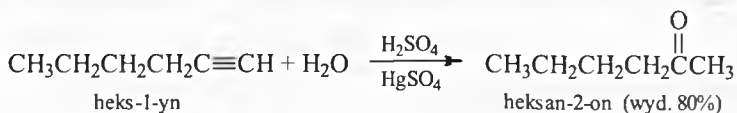
20.9.3. REAKCJA BOROWODOROWANIA-UTLENIANIA ALKINÓW



heks-3-yn

heksan-3-on

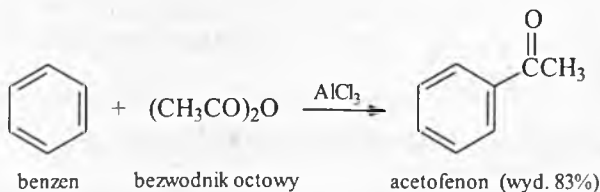
20.9.4. REAKCJA ADDYCJI WODY DO C≡C WOBEC SOLI RTĘCI (REAKCJA KUCZEROWA)



heks-1-yn

heksan-2-on (wyd. 80%)

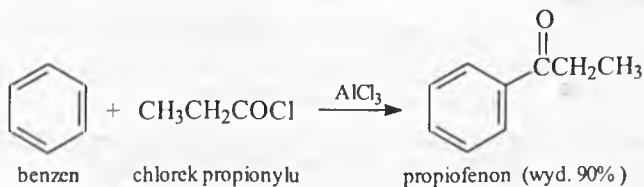
20.9.5. REAKCJA FRIEDLA-CRAFTSA (ACYLOWANIE)



benzen

bezwodnik octowy

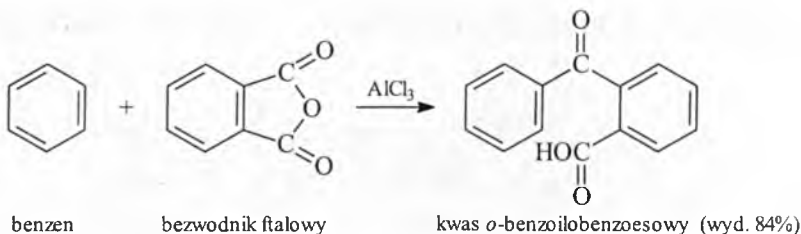
acetofenon (wyd. 83%)



benzen

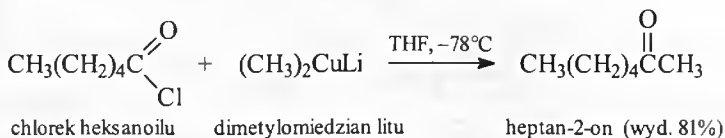
chlorek propionylu

propiofenon (wyd. 90%)

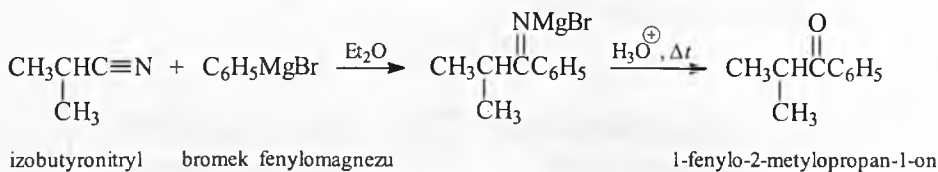


20.9.6. REAKCJE POCHODNYCH KWASÓW KARBOKSYLOWYCH ZE ZWIĄZKAMI METALOORGANICZNYMI

Ze związkami miedziorganicznymi:



Ze związkami magnezoorganicznymi:



20.10. METODY OTRZYMYWANIA KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

20.10.1. UTLENIANIE PIERWSZORZĘDOWYCH ALKOHOLI, ALDEHYDÓW LUB BOCZNYCH ŁAŃCUCHÓW W PIERŚCIENIU AROMATYCZNYM

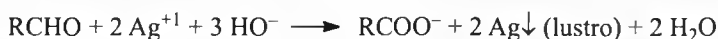
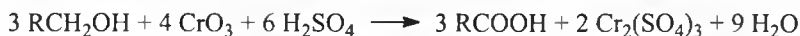
Środki utleniające: $\text{CrO}_3/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ (Δt),
 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (Δt)

dla aldehydów również odczynnik Tollensa: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$

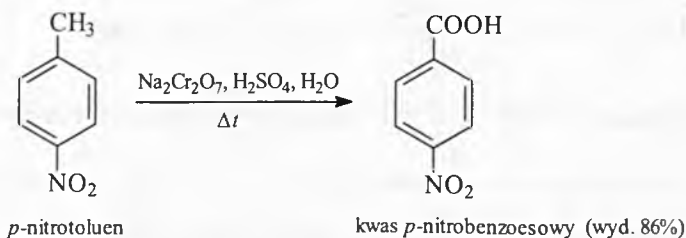
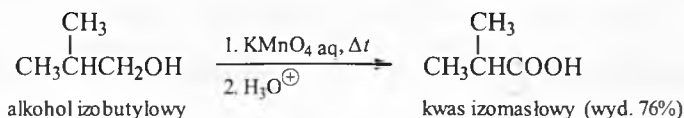
Ogólne schematy reakcji:



Równania stechiometryczne reakcji utleniania:

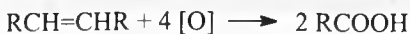


Przykłady:

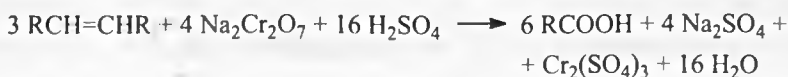


20.10.2. UTLENIANIE ALKENÓW (TERMINALNYCH LUB SYMETRYCZNYCH)

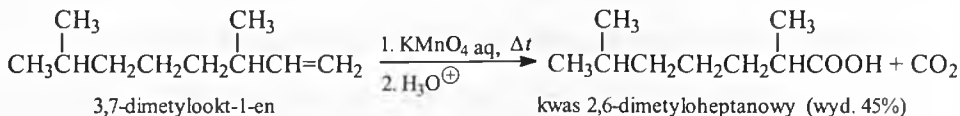
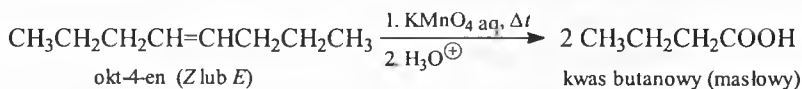
Ogólne schematy reakcji (środki utleniające jak wcześniej):



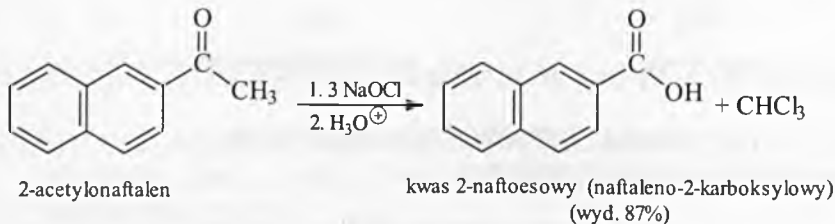
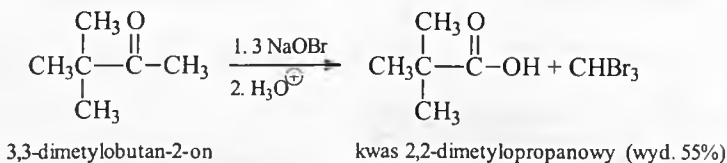
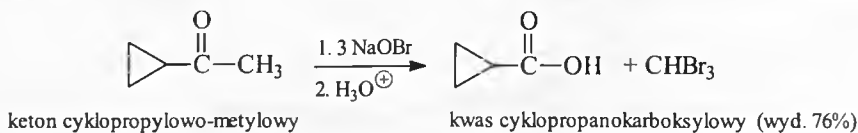
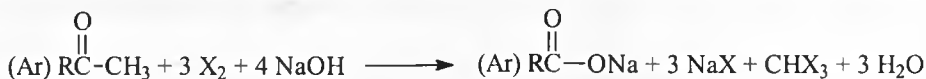
Równania stechiometryczne reakcji:



Przykłady:

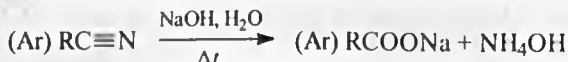
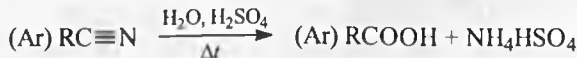


20.10.3. REAKCJA HALOFORMOWA

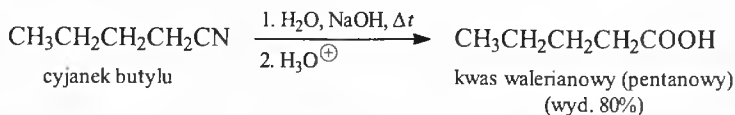
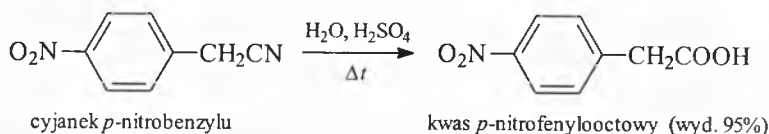


20.10.4. REAKCJE HYDROLIZY NITRYLI W ŚRODOWISKU KWAŚNYM LUB ZASADOWYM

Ogólny schemat reakcji:

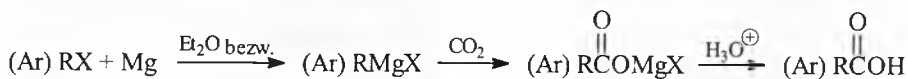


Przykłady:

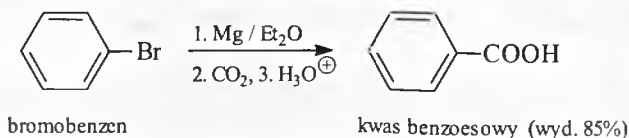
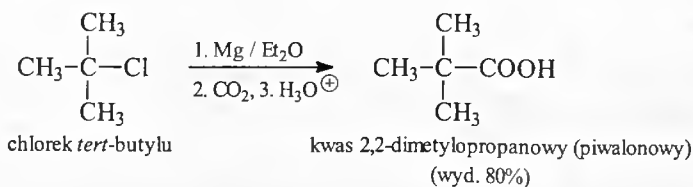


20.10.5. REAKCJA ZWIĄZKÓW MAGNEZOORGANICZNYCH Z CO₂

Ogólny schemat syntezy:

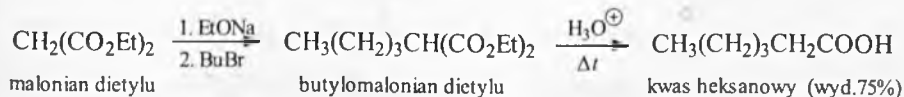


Przykłady:

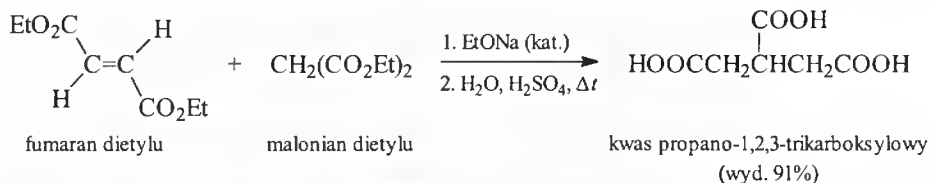


20.10.6. SYNTEZY Z WYKORZYSTANIEM MALONIANU DIETYLU

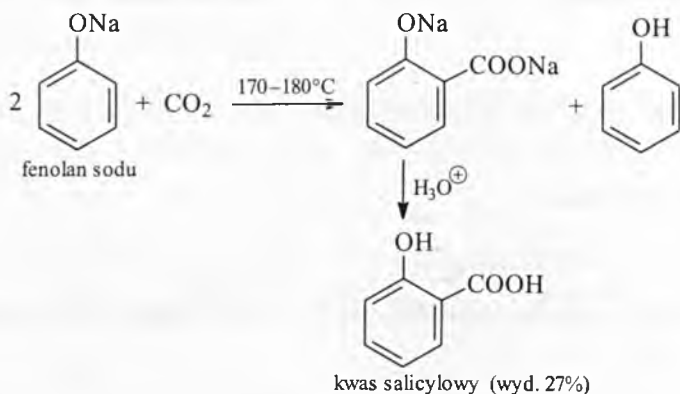
Alkilowanie anionu malonianowego halogenkiem alkilu:



Reakcja Michaela:



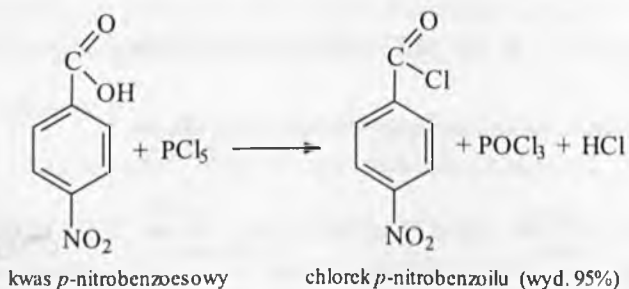
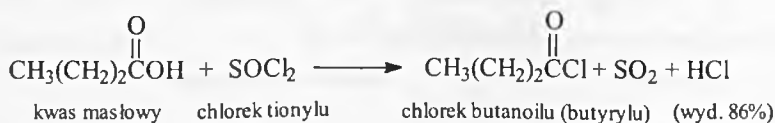
20.10.7. SYNTEZA KWASU SALICYLOWEGO (REAKCJA KOLBEGO)



20.11. METODY OTRZYMYWANIA POCHODNYCH KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

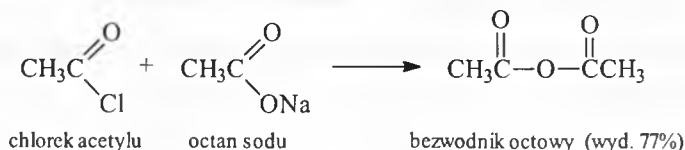
20.11.1. OTRZYMYWANIE CHLORKÓW KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

Reakcja kwasów z chlorowcowymi pochodnymi siarki i fosforu:



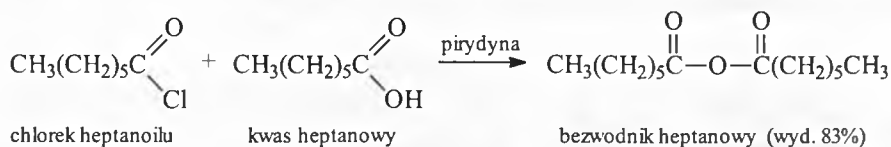
20.11.2. OTRZYMYWANIE BEZWODNIKÓW KWASOWYCH

Reakcja chlorków kwasowych z solami kwasów karboksylowych:

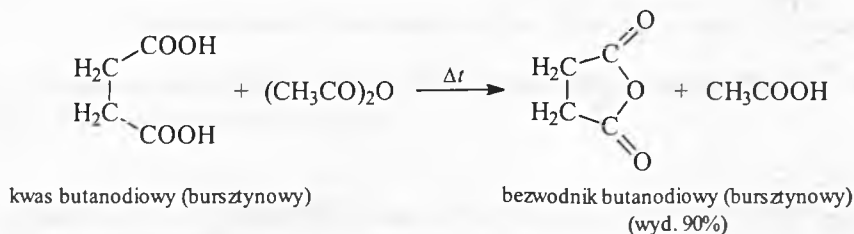


Metodą tą można otrzymać bezwodniki mieszane, tj. $\text{RC}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1$

Reakcja chlorków kwasowych z kwasami wobec pirydyny:

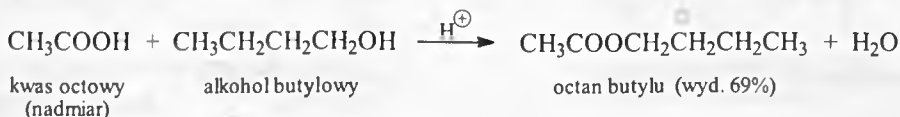
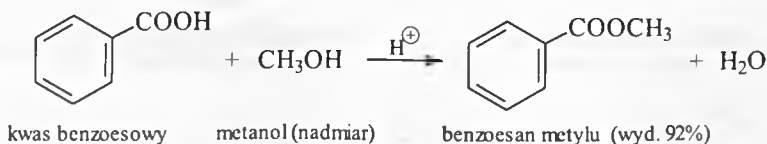


Reakcje odwodnienia kwasów dikarboksylowych – otrzymywanie bezwodników cyklicznych:

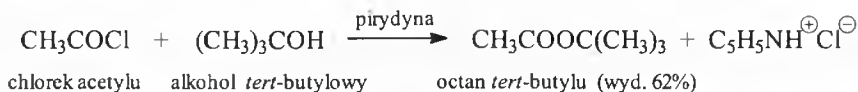


20.11.3. OTRZYMYWANIE ESTRÓW KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

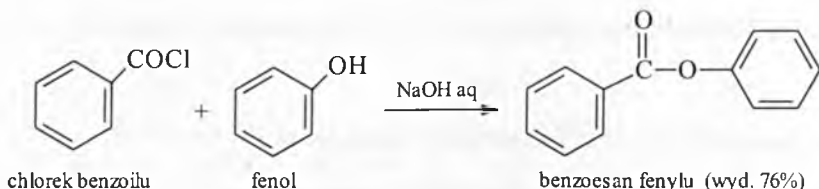
Reakcja kwasów karboksylowych z alkoholami (wobec H^+):



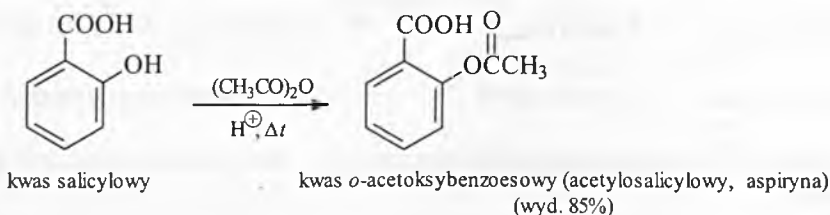
Reakcja chlorków kwasowych z alkoholami (wobec pirydyny):



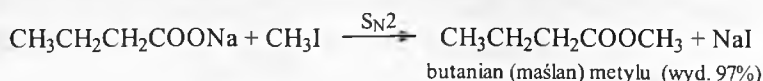
Reakcja chlorków kwasowych z fenolami (wobec NaOH_{aq}) – reakcja Schottena-Baumannna:



Reakcja bezwodników kwasowych z fenolami (wobec H⁺):

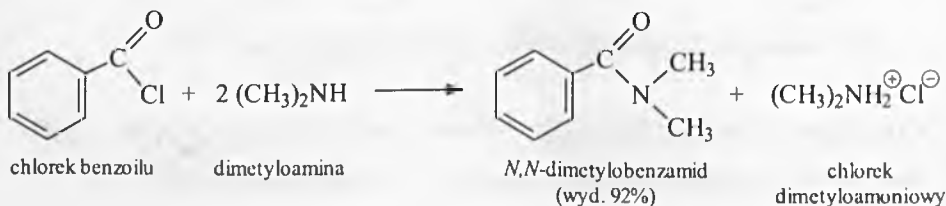
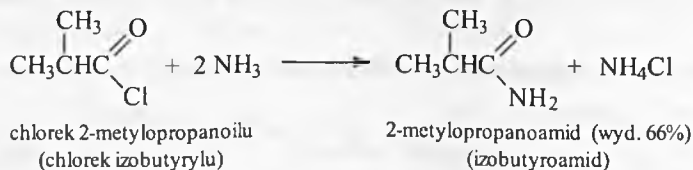


Reakcja soli kwasów karboksylowych z jodkami alkilowymi (S_N2):

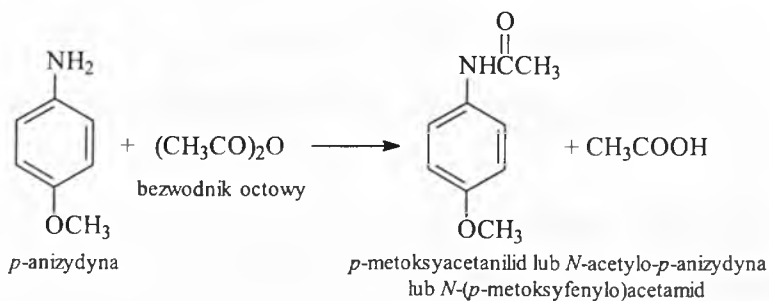


20.11.4. OTRZYMYWANIE AMIDÓW KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

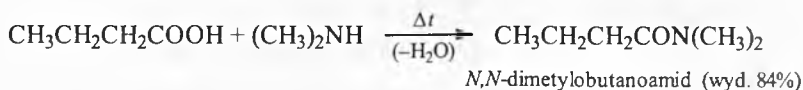
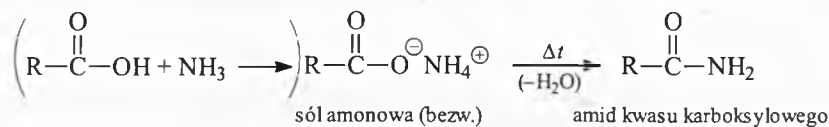
Reakcja chlorków kwasowych z amoniakiem lub z aminami:



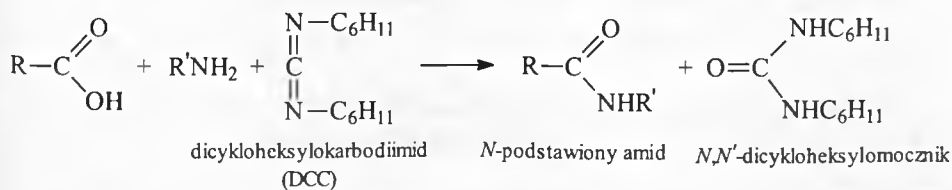
Reakcja bezwodników kwasowych z aminami:



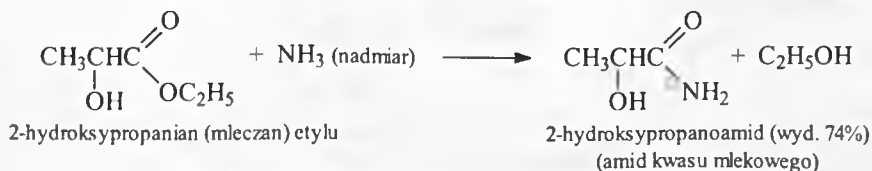
Reakcja odwodnienia soli amonowych kwasów karboksylowych:



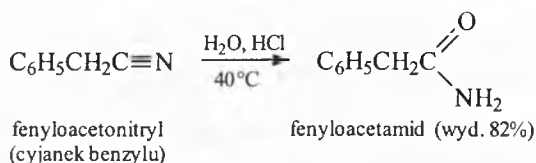
Reakcja kwasów karboksylowych z aminami wobec dicykloheksylokarbodiimidu (DCC):



Reakcja amonolizy estrów:

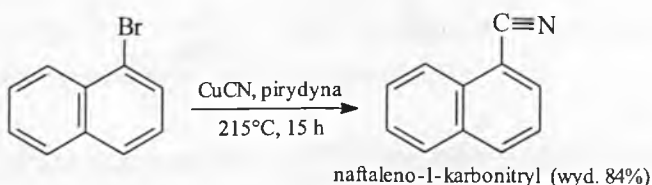
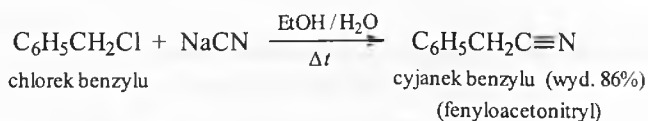


Reakcja hydrolizy nityli (częściowa hydroliza):

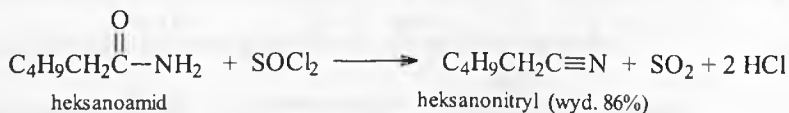
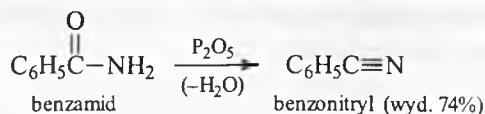


20.11.5. OTRZYMYWANIE NITRYLI

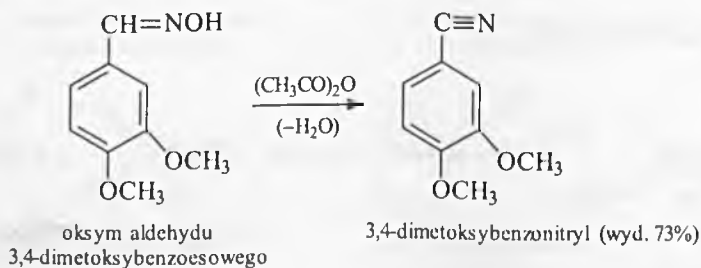
Reakcja substytucji halogenopochodnych:



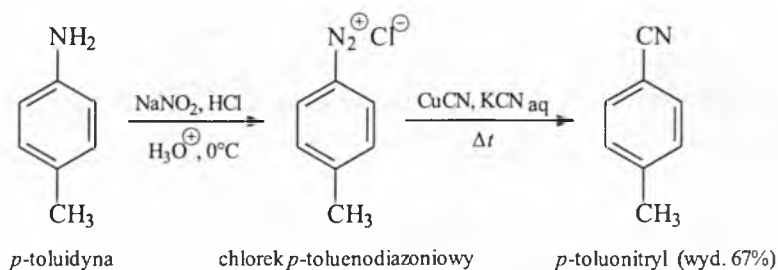
Reakcja odwodnienia amidów kwasowych:



Reakcja odwodnienia oksymów aldehydów:

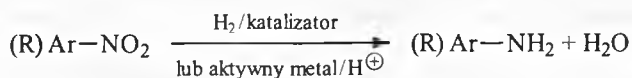


Rozkład soli diazoniowych (reakcja Sandmeyera):



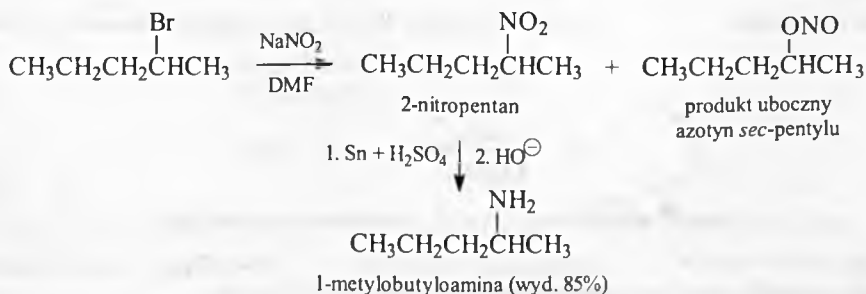
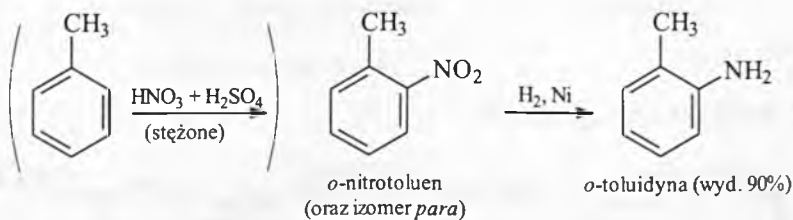
20.12. METODY OTRZYMYWANIA AMIN

20.12.1. REAKCJA REDUKCJI NITROZWIĄZKÓW

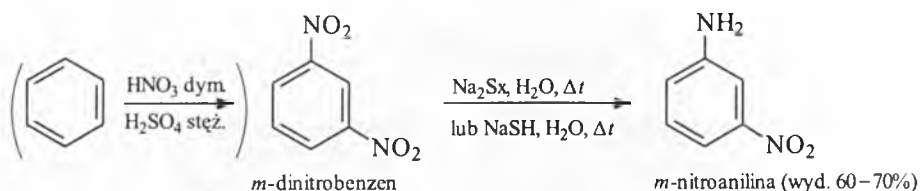


katalizatory: Ni, Pd, Pt (katalizator Adamsa)

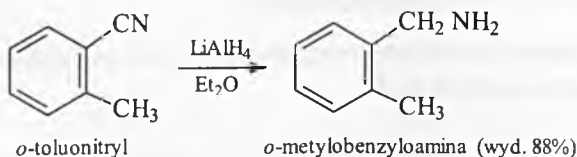
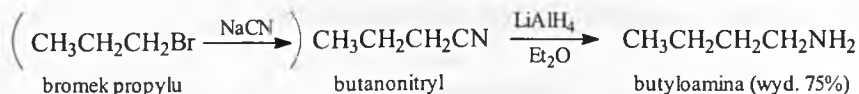
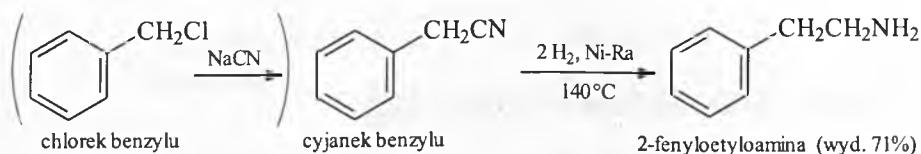
aktywne metale: Fe, Sn, Zn



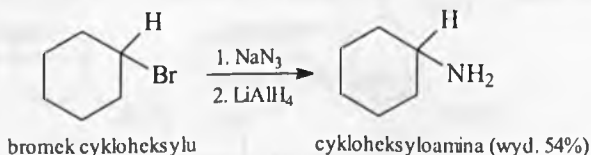
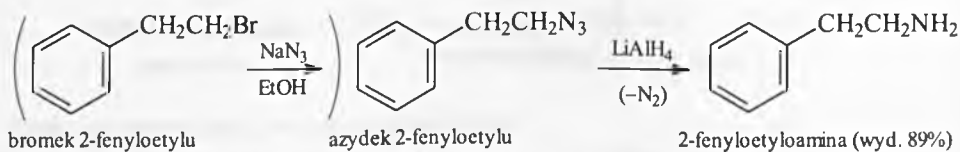
Selektywna redukcja jednej grupy nitrowej:



20.12.2. REDUKCJA NITRYLI

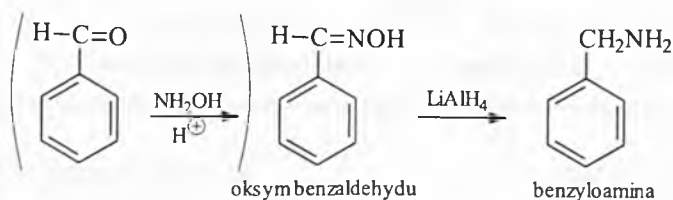
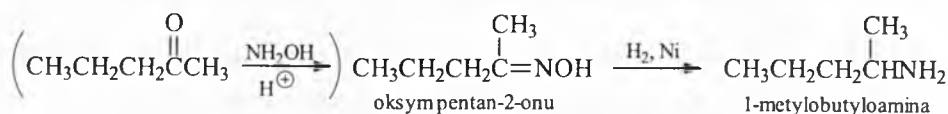


20.12.3. REDUKCJA AZYDKÓW

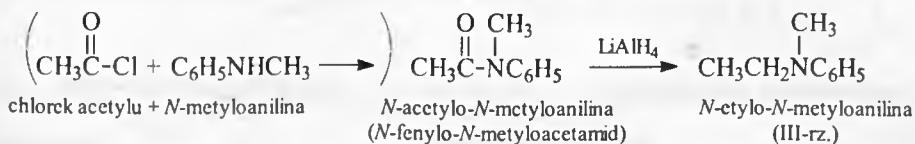
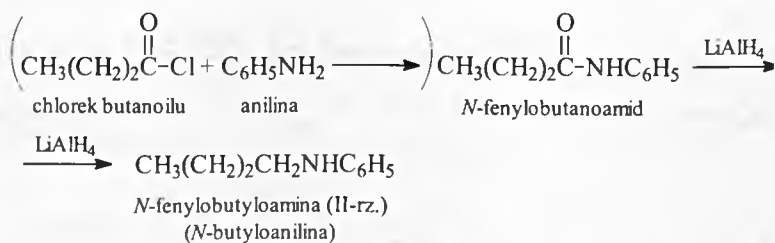
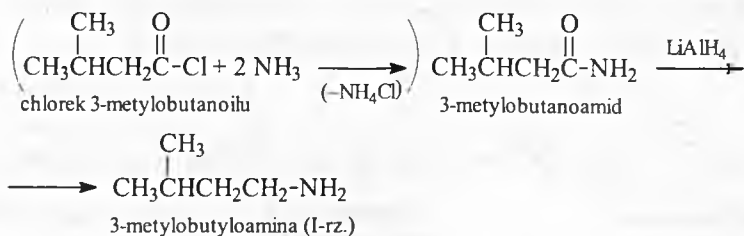


Azydki ulegają również redukcji katalitycznej: H_2/Pd lub Ni .

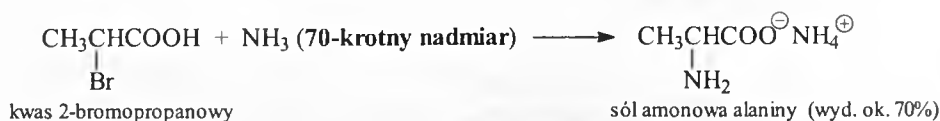
20.12.4. REDUKCJA OKSYMÓW (OTRZYMANYCH Z ALDEHYDÓW LUB KETONÓW)



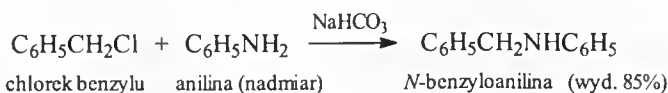
20.12.5. REDUKCJA AMIDÓW (OTRZYMYWANIE AMIN PIERWSZO-, DRUGO- I TRZECIORZĘDOWYCH)



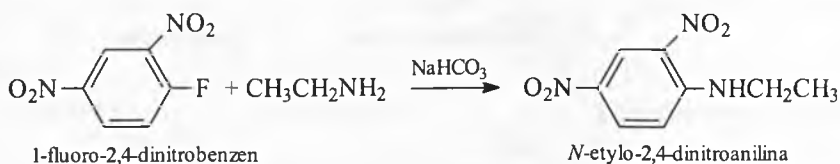
20.12.6. ALKILOWANIE (ARYLOWANIE) AMONIAKU LUB AMIN



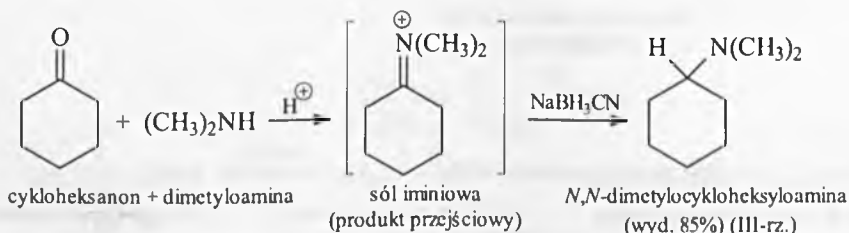
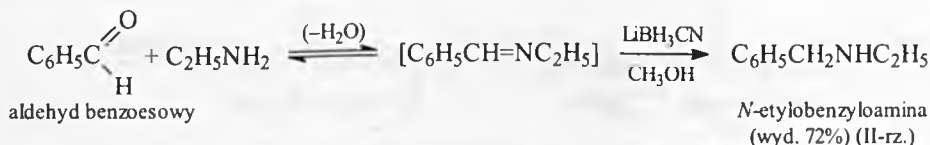
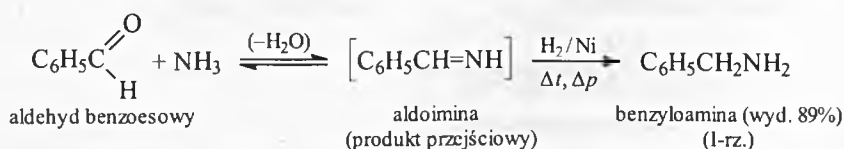
Duży nadmiar amoniaku ma na celu ograniczenie niepożądej reakcji alkiłowania produktu.

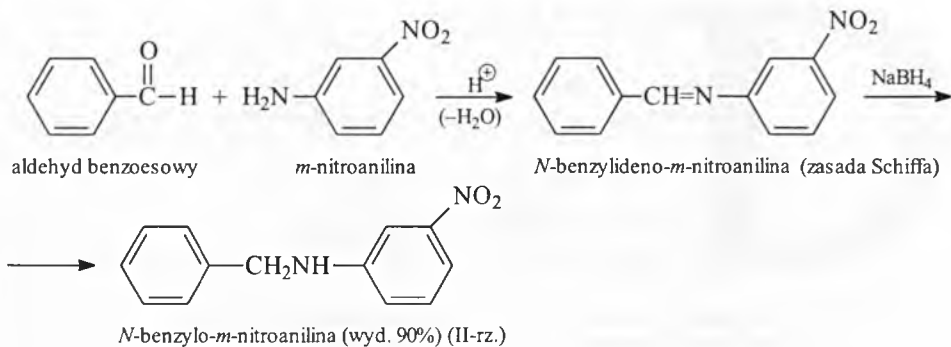


Po reakcji trzeba oddzielać nieprzereagowaną anilinę (substrat) od *N*-benzyloaniliny (produkt).

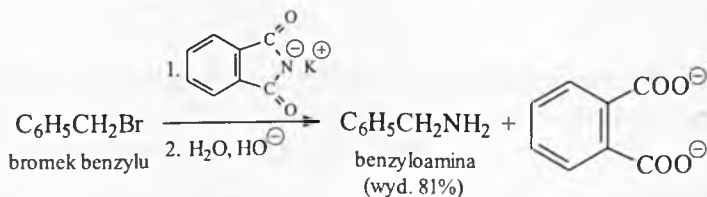
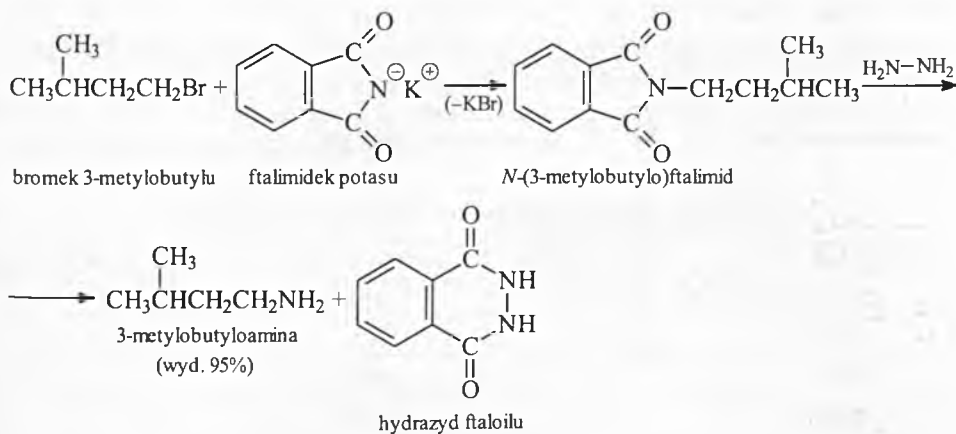


20.12.7. REDUKCYJNE AMINOWANIE (OTRZYMYWANIE AMIN PIERWSZO-, DRUGO- I TRZECIORZĘDOWYCH)

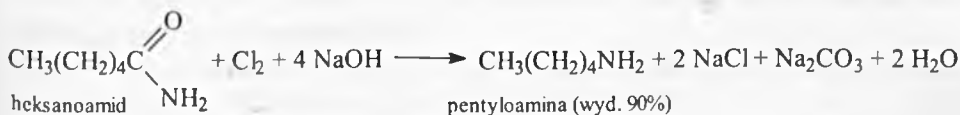


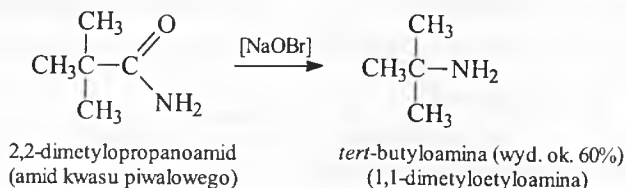
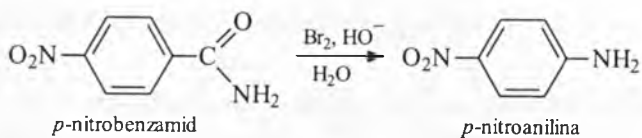


20.12.8. REAKCJA GABRIELA

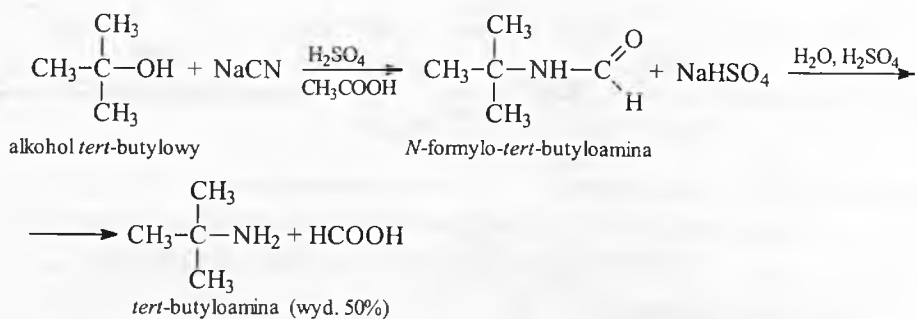


20.12.9. PRZEGRUPOWANIE HOFMANNA





20.12.10. REAKCJA RITTERA



NAZEWNICTWO WYBRANYCH KLAS ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

D.1. ALKANY

Pierwsze cztery nierozgałęzione alkanany mają nazwy zwyczajowe: metan, etan, propan, butan. Nazwy wyższych członów szeregu homologicznego składają się z rdzenia liczebnikowego (w języku greckim lub łacińskim) odpowiadającego liczbie atomów węgla w łańcuchu oraz końcówki (przyrostka) **-an**. Nazwy wybranych alkanów przedstawiono w tab. D.1.

Tabela D.1. Nazwy alkanów o łańcuchach prostych od C₁ do C₁₂

Liczba atomów C	Nazwa alkanu	Liczba atomów C	Nazwa alkanu
1	metan	7	heptan
2	etan	8	oktan
3	propan	9	nonan
4	butan	10	dekan
5	pentan	11	undekan
6	heksan	12	dodekan

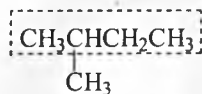
Nazwy nierozgałęzionych grup alkilowych powstałych przez odjęcie jednego atomu wodoru od krańcowego atomu węgla tworzy się, zastępując końcówkę **-an** w nazwie węglowodoru końcówką **-yl** (lub **-il**):



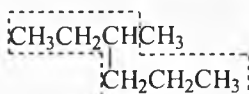
Symbolem skrótowym grupy alkilowej jest R-, a jej ogólna nazwa – **alkil**.

Przy tworzeniu nazw alkanów o łańcuchach rozgałęzionych należy postępować według następujących wskazówek:

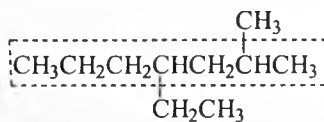
1. Wybiera się najdłuższy łańcuch węglowy (łańcuch główny) i nadaje się mu nazwę zależną od liczby atomów węgla (patrz tab.D.1):



łańcuch główny: butan

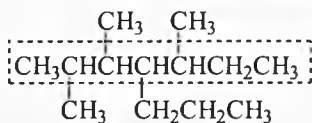


łańcuch główny: heksan

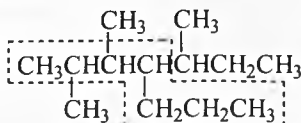


łańcuch główny: heptan

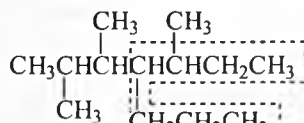
Gdy w cząsteczce można wyróżnić dwa (lub więcej) tak samo długie łańcuchy, to jako łańcuch główny wybiera się ten, który zawiera największą liczbę rozgałęzień (podstawników):



wybór prawidłowy:
4 podstawki

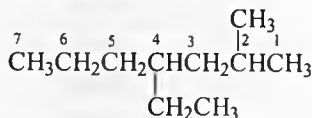
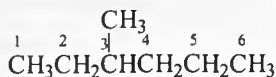


wybór nieprawidłowy:
3 podstawki

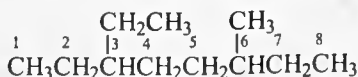


wybór nieprawidłowy:
2 podstawki

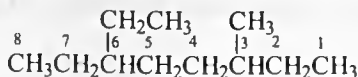
- Nazywa się wszystkie podstawniki (łańcuchy boczne) połączone z łańcuchem głównym (nazwy grup alkilowych są podane na s. 335 oraz w tab. D.2).
- Atomy węgla w łańcuchu głównym numeruje się, czyli przypisuje się im tzw. **lokanty**. Należy wybrać taki kierunek numeracji, aby położenie pierwszego podstawnika (łańcucha bocznego) zostało oznaczone najmniejszym lokantem:



Jeżeli w łańcuchu głównym są dwa podstawniki w takiej samej odległości od obu jego krańców, to o kierunku numeracji atomów węgla decyduje kolejność alfabetyczna nazw tych podstawników. Podstawnik, którego nazwa zaczyna się na wcześniejszą literę alfabetu uzyskuje niższy lokant:

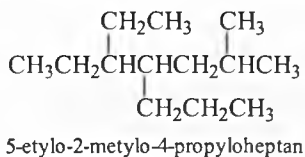
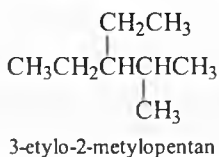


prawidłowa numeracja:
(etyl uzyskuje niższy lokant niż metyl)

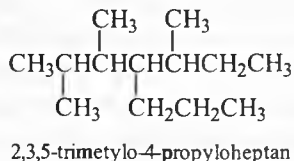
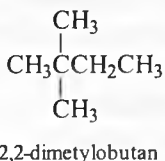


nieprawidłowa numeracja

- Nazwy alkanów o łańcuchu rozgałęzionym tworzy się, wymieniając w kolejności alfabetycznej nazwy grup alkilowych (łańcuchów bocznych) przed nazwą najdłuższego łańcucha węglowego. Położenie grup alkilowych w łańcuchu głównym określa się, podając właściwy lokant przed nazwą danej grupy.



5. Obecność kilku identycznych niepodstawionych łańcuchów bocznych zaznacza się, podając przed nazwą przedrostki di-, tri-, tetra- itp. określający ich krotność, a odpowiednie lokanty przedziela się przecinkami:



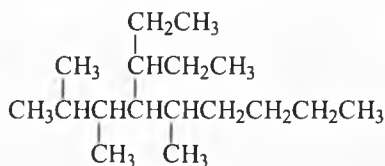
Przedrostki te nie są brane pod uwagę przy ustalaniu kolejności alfabetycznej nazw podstawników

6. Nazwy rozgałęzionych grup alkilowych (łańcuchów bocznych) i numerowanie atomów węgla w tych grupach są podane w tab.D.2.

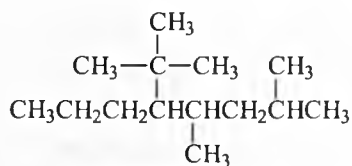
Tabela D.2. Nazwy systematyczne i zwyczajowe rozgałęzionych grup alkilowych

Wzór grupy	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \begin{array}{c} 2 \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array} \end{array} $	1-metyloetyl	izopropyl
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}- \end{array} \end{array} $	1-metylopropyl	sec-butyl
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \end{array} \end{array} $	2-metylopropyl	izobutyl
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $	1,1-dimetyloetyl	tert-butyl
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \begin{array}{c} 3 \quad 2 \quad 1 \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} $	2,2-dimetylopropyl	neopentyl

Atom węgla, którym grupa alkilowa jest połączona z łańcuchem głównym, zawsze oznacza się lokantem 1:



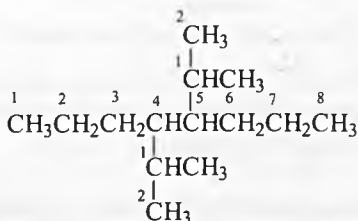
4-(1-etylopropylo)-2,3,5-trimetylononan



5-(1,1-dimetyloetylo)-2,4-dimetylooktan

Przedrostki di-, tri- itd. są brane pod uwagę przy ustalaniu kolejności alfabetycznej nazw rozgałęzionych podstawników (grup alkilowych).

7. Obecność kilku identycznych rozgałęzionych grup alkilowych w łańcuchu głównym zaznacza się, podając przed ich systematyczną nazwą przedrostki bis-, tris-, tetrakis- itd. (zamiast przedrostków di-, tri-, tetra- itd.). Jeśli jednak podaje się nazwy zwyczajowe rozgałęzionych grup alkilowych (zob. tab. D.2), to przed ich nazwą umieszcza się przedrostki di-, tri-, tetra- itd.:



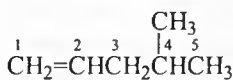
4,5-bis(1-metyloetylo)oktan (lub 4,5-diizopropyllooktan)

D.2. ACYKLICZNE WĘGLOWODORY NIENASYCONE – ALKENY, ALKINY, ALKADIENY, ALKADIYNY

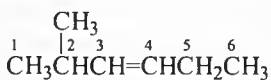
- Nazwy węglowodorów nienasyconych zawierających jedno wiązanie podwójne tworzy się przez zamianę przyrostka **-an** w nazwie odpowiedniego węglowodoru nasyconego na przyrostek **-en** (ogólna nazwa **alkeny**), zaś w przypadku węglowodorów zawierających jedno wiązanie potrójne – na przyrostek **-yn** lub **-in** (ogólna nazwa **alkiny**).
- Wybiera się najdłuższy łańcuch węglowy (łańcuch główny), w skład którego wchodzi oba atomy węgla wiązania podwójnego (potrójnego).
- Numeruje się atomy węgla tego łańcucha tak, aby wiązanie wielokrotne znalazło się możliwie najbliżej krańca łańcucha głównego, czyli uzyskało możliwie najniższe lokanty.
- Na początku nazwy wymienia się nazwy podstawników (w kolejności alfabetycznej), poprzedzając je lokantami określającymi położenie podstawników

w łańcuchu głównym. Następnie podaje się nazwę łańcucha głównego przedzieloną (przed końcówką -en) lokantem określającym położenie wiązania wielokrotnego, przy czym wymienia się jedynie lokant pierwszego z kolei atomu węgla tworzącego to wiązanie (niższy lokant wiązania wielokrotnego).

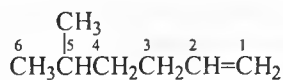
5. Jeśli wiązanie wielokrotne znajduje się dokładnie pośrodku łańcucha głównego, wówczas o kierunku numerowania atomów węgla w tym łańcuchu decyduje położenie podstawników (najniższy pierwszy lokant itd.):



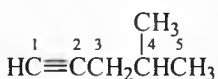
4-metylopent-1-en



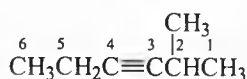
2-metyloheks-3-en



5-metyloheks-1-en

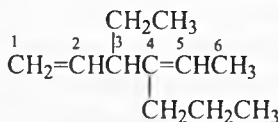


4-metylopent-1-yn

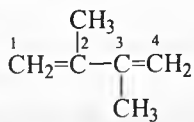


2-metyloheks-3-yn

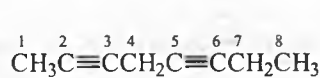
6. W przypadku dwóch lub więcej wiązań podwójnych stosuje się przyrostek **-dien**, **-atrien**, **-atetraen** itd. (ogólna nazwa **alkadieny**, **alkatrieny** itd.), zaś w przypadku dwóch lub więcej wiązań potrójnych stosuje się przyrostek **-adiyn**, **-atriyn** itd. (ogólna nazwa: **alkadiyny**, **alkatriyny** itd.):



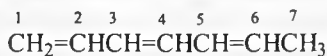
3-etylo-4-propyloheksa-1,4-dien



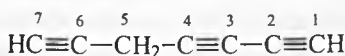
2,3-dimetylobuta-1,3-dien



okta-2,5-diyń

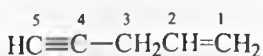


hepta-1,3,5-trien



hepta-1,3,6-triyn

7. Jeśli w łańcuchu głównym występuje jedno wiązanie podwójne i jedno potrójne, to nazwa kończy się przyrostkiem **-enyn**. Położenie obu wiązań wielokrotnych w łańcuchu głównym określa się za pomocą możliwie najniższych lokantów, nawet jeśli przyrostek -yn uzyska niższy lokant niż przyrostek -en. Jeśli jednak możliwy jest wybór kierunku numeracji atomów węgla w łańcuchu, to przyrostek -en oznacza się niższym lokantem:

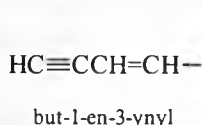
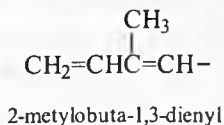
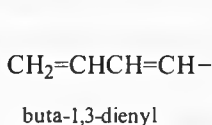
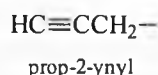
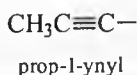
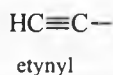
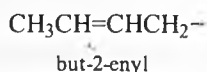
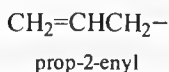
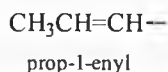
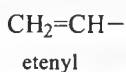


pent-1-en-4-yn

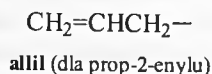
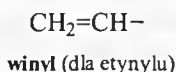


heks-4-en-1-yn

8. Nazwy grup utworzonych z węglowodorów nienasyconych uzyskują przyrostki: **-enyl**, **-ynyl**, **-dienyl** itd. Atomy węgla z wolną wartością (na wzorach jest to zaznaczone kreską) są oznaczane lokantem 1, a położenie wiązań wielokrotnych i rozgałęzień określa się według poprzednio omówionych reguł:

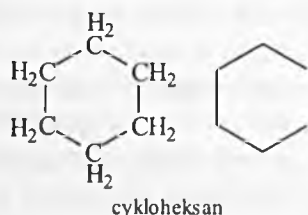
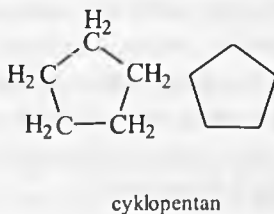
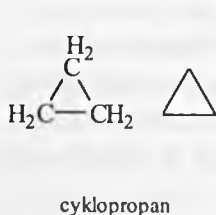


Zostały utrzymane nazwy zwyczajowe następujących grup:

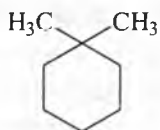


D.3. WĘGLOWODORY ALIFATYCZNE MONOCYKLICZNE – CYKLOALKANY, CYKLOALKENY, CYKLOALKADIENY

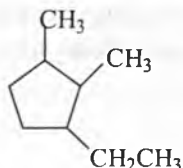
1. Nazwy nasyconych węglowodorów monocyklicznych tworzy się przez dodanie przedrostka **cyklo-** do nazwy alkanu o tej samej liczbie atomów węgla (ogólna nazwa: cykloalkany):



2. Obecność podstawników w pierścieniu oznacza się zgodnie z poprzednio omówionymi regułami (rozdz. D.1):



1,1-dimetylocykloheksan

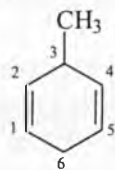


1-etylo-2,3-dimetylocyklopentan

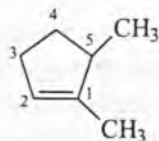
3. Obecność wiązania (wiązań) wielokrotnego w pierścieniu zaznacza się w nazwie przez zmianę przyrostka **-an** na **-en** (jedno wiązanie podwójne) lub **-adien** (dwa wiązania podwójne) itd. Położenie wiązań podwójnych w pierścieniu oznacza się możliwie najniższymi lokantami:



cykloheksen



3-metylocykloheksa-1,4-dien

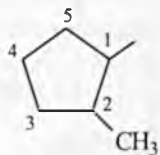


1,5-dimetylocyklopenten

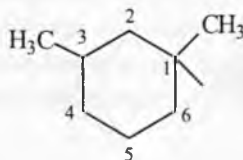
4. Nazwy grup wywodzących się od węglowodorów cyklicznych tworzy się:

- w przypadku pierścieni nasyconych – przez zmianę przyrostka **-an** na **-yl** (**-il**),
- w przypadku pierścieni z jednym wiązaniem podwójnym – przez zmianę przyrostka **-en** na **-enyl**,
- w przypadku pierścieni z dwoma wiązaniami podwójnymi – przez zmianę przyrostka **-dien** na **-dienyl**.

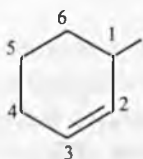
Atom węgla z wolną wartością wiązania (na wzorach jest to **zaznaczone kreską**) jest **zawsze** oznaczany lokantem 1. Położenia wiązań podwójnych i łańcuchów bocznych oznacza się według poprzednio podanych reguł:



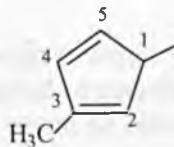
2-metylocyklopentyl



1,3-dimetylocykloheksyl

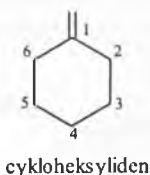


cykloheks-2-enyl



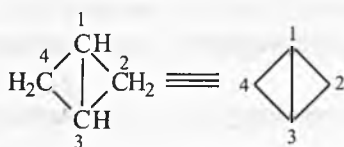
3-metylocyklopenta-2,4-dienyl

Dwuwartościowe grupy wywodzące się od węglowodorów cyklicznych mają w nazwie przyrostek **-yliden**, np.:

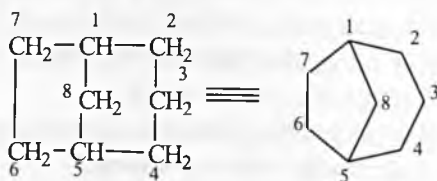


D.4. WĘGLOWODORY BICYKLICZNE (MOSTKOWE)

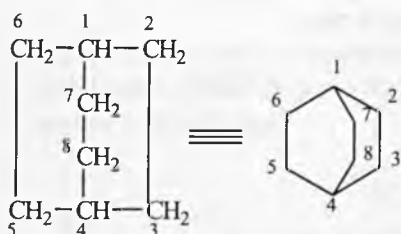
1. Nazwy nasyconych węglowodorów bicyklicznych (dwupierscieniowych), które mają dwa wspólne atomy węgla, tworzy się przez dodanie przedrostka **bicyklo-** do nazwy węglowodoru acyklicznego o takiej samej liczbie atomów węgla. W nazwie należy wskazać liczbę atomów węgla w każdym z trzech łańcuchów („mostków”), które łączą dwa mostkowe atomy węgla. Liczby te podaje się w nawiasach kwadratowych w sekwencji malejącej i oddziela **kropkami**:



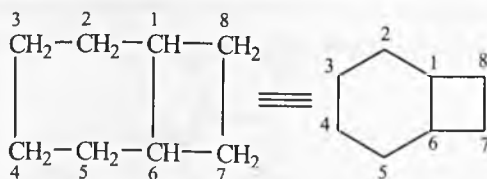
bicyklo[1.1.0]butan



bicyklo[3.2.1]oktan



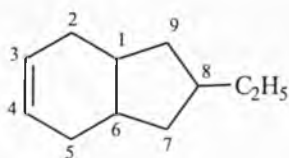
bicyklo[2.2.2]oktan



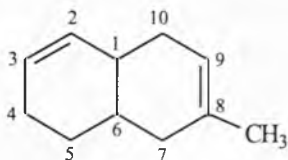
bicyklo[4.2.0]oktan

Numerację atomów węgla zaczyna się od jednego z atomów mostkowych i prowadzi wzdłuż najdłuższego łańcucha (mostka) do drugiego atomu mostkowego. Następnie numeruje się atomy w kolejnym dłuższym łańcuchu (mostku) i na końcu – atomy węgla w najkrótszym łańcuchu (brak atomów węgla w najkrótszym łańcuchu zaznacza się liczbą „zero”).

2. Obecność wiązań podwójnych lub podstawników w pierścieniach oznacza się zgodnie z poprzednio podanymi regułami. Jeśli jest możliwy wybór, to położenie wiązań podwójnych (i ewentualnie podstawników) oznacza się możliwie najniższymi lokantami:



8-etylobicyklo[4.3.0]non-3-en



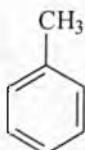
8-metylobicyklo[4.4.0]deka-2,8-dien

D.5. WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (ARENY)

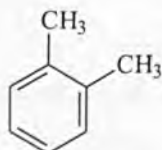
1. Monocykliczne węglowodory aromatyczne są nazywane jako pochodne benze-
nu, przy czym zachowane są też nazwy zwyczajowe niektórych związków:



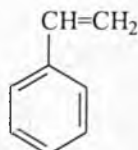
benzen



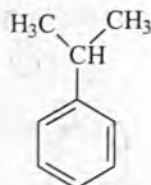
toluen



ksylen (izomer *orto*)

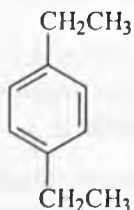


styren

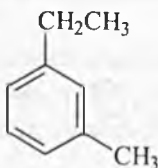


kumen

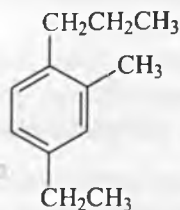
2. W pochodnych benze-
nu położenie podstawników określa się numerami, zachowując poprzednio omówione reguły (możliwie najniższe lokanty i kolejność alfabetyczna nazw). W przypadku dwupodstawionych pochodnych zamiast numeracji 1,2-, 1,3-, 1,4- można stosować określenia: *o-* (*orto*), *m-* (*meta*), *p-* (*para*):



1,4-dietylobenzen
lub *p*-dietylobenzen

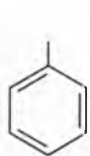


1-etylo-3-metylobenzen
lub *m*-etylotoluen

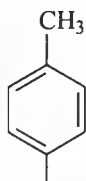


4-etylo-2-metylo-1-propylobenzen

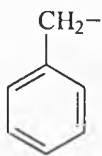
- Ogólna nazwa węglowodorów aromatycznych to **areny**, a ich wzór można zapisać symbolem skrótowym jako Ar-H.
- Nazwy ważniejszych grup jedno- i dwuwartościowych zawierających pierścieni benzenowy:



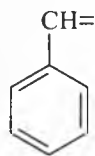
fenyl



p-tolil
(4-metylofenyl)



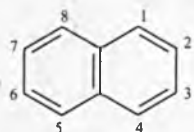
benzyl
(fenylometryl)



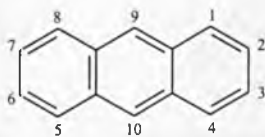
benzyliden
(fenylometrylen)

D.6. WĘGLOWODORY AROMATYCZNE POLICYKLIKICZNE (O PIERŚCIENIACH SKONDENSOWANYCH)

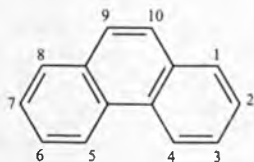
Przykłady węglowodorów aromatycznych z dwoma i trzema pierścieniami benzenowymi; zachowane są ich nazwy zwyczajowe:



naftalen



antracen

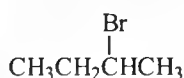


fenantren

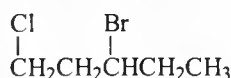
D.7. FLUOROWCOZWIĄZKI

- Związki zawierające atomy fluorowców można nazywać, stosując dwa rodzaje nomenklatury:
 - nomenklaturę podstawnikową, która ma zastosowanie ogólne i jest zalecana;
 - nomenklaturę grupowo-funkcyjną, która jest dość powszechnie stosowana w przypadku pochodnych alifatycznych o niezbyt złożonej budowie.
- Nazwy podstawnikowe związków zawierających fluorowce tworzy się przez dodanie do nazwy szkieletu węglowego przedrostka: fluoro-, chloro-, bromo- lub jodo- i oznaczeniu odpowiednim lokantem jego położenia. Zachowuje się

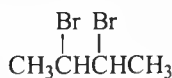
przy tym poprzednio omówione reguły (kolejność alfabetyczną, najniższy zestaw lokantów itd.):



2-bromobutan



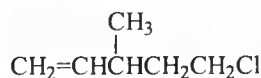
3-bromo-1-chloropentan



2,3-dibromobutan

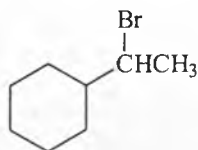


1,2-dijodobutan



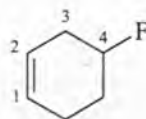
5-chloro-3-metylopten-1-en

(najniższy lokant ma wiązanie podwójne)



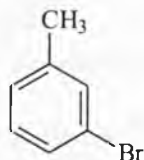
(1-bromoetylo)cykloheksan

(nazwę złożonego podstawnika ujmuje się w nawiasy)

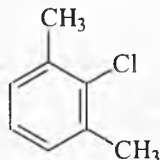


4-fluorocykloheks-1-en

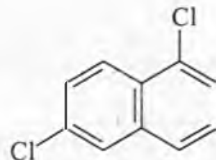
(atomy węgla wiązania podwójnego w pierścieniu mają lokanty 1 i 2)



m-bromotoluen



2-chloro-1,3-dimetylobenzen

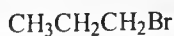


1,6-dichloronaftalen

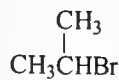
3. Nazwy grupowo-funkcyjne składają się z dwóch słów: pierwsze słowo to „fluorek”, „chlorek”, „bromek” lub „jodek”, a drugie – to nazwa grupy organicznej:



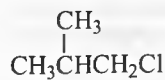
chlerek metylu



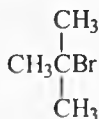
bromek propylu



bromek izopropylu
bromek 1-metyloetyl



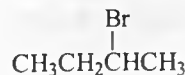
chlerek izobutylu
chlerek 2-metylopropylu



bromek *tert*-butylu
bromek 1,1-dimetyloetyl



jodek benzylu
jodek fenylometyl

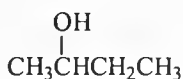


bromek *sec*-butylu
bromek 1-metylopropylu

D.8. HYDROKSYZWIĄZKI

ALKOHOLE

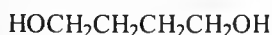
1. Nazwy alkoholi można tworzyć według nomenklatury podstawnikowej, dodając przyrostek **-ol** do nazwy związku macierzystego. Grupa hydroksylowa (OH) jest oznaczana niższym lokantem niż wiązanie wielokrotne (ma pierwszeństwo w nazwie).



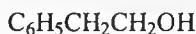
butan-2-ol



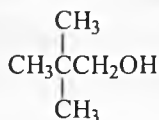
but-3-en-1-ol



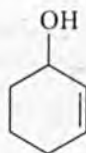
butano-1,4-diol



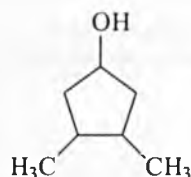
2-fenyletanol



2,2-dimetylopropan-1-ol

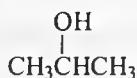


cykloheks-2-en-1-ol



3,4-dimetylocyklopentan-1-ol

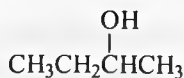
2. Nazwy grupowo-funkcyjne alkoholi składają się z dwóch słów – po pierwszym słowie „alkohol” wymienia się nazwę grupy (w formie przymiotnikowej) wywodzącej się ze związku macierzystego:



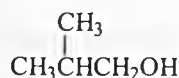
alkohol izopropylowy*



alkohol butylowy

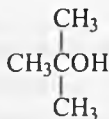


alkohol *sec*-butylowy



alkohol izobutylowy

*nazwa „izopropanol”
jest nieprawidłowa



alkohol *tert*-butylowy

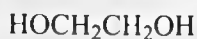


alkohol benzylový



alkohol allilowy

3. Utrzymane są następujące nazwy zwyczajowe:

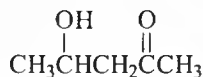


glikol etylenowy



glicerol (gliceryna)

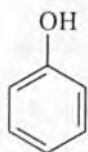
4. Jeśli w cząsteczce oprócz grupy hydroksylowej (OH) jest inna grupa funkcyjna, która ma pierwszeństwo w nazwie, wówczas grupę hydroksylową określa się przedrostkiem „hydroksy” (traktuje się jak podstawnik):



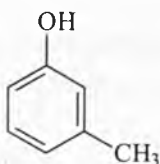
4-hydroksypentan-2-on

FENOLE

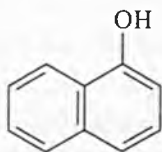
Utrzymane są nazwy zwyczajowe następujących aromatycznych związków hydroksylowych:



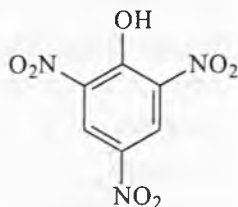
fenol



m-krezol
(oraz izomery *orto* i *para*)



1-naftol (α -naftol)
(oraz izomer 2-czyli β)



kwask pikrynowy

GRUPY RO– i ArO–

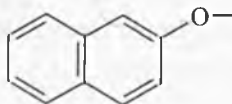
Nazwy grup wywodzących się z hydroksyzwiązków nazywa się, dodając do nazwy grupy **R** (Ar) przyrostek **-oksy**:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ pentyloksy

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ alliloksy

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ izopentyloksy

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}-$ benzyloksy



2-naftyloksy

Wyjątkami od powyższej reguły są następujące nazwy skrócone:

$\text{CH}_3\text{O}-$	metoksy
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$	etoksy
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	propoksy
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	butoksy
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$	fenoksy
$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-$	izopropoksy
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}-$	izobutoksy
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$	<i>sec</i> -butoksy
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}-$	<i>tert</i> -butoksy

SOLE ALKOHOLI I FENOLI

1. Nazwy anionów alkoholanych i fenolanych tworzy się przez zamianę końcówki **-ol** w nazwie związku macierzystego na końcówkę **-olan**:

CH_3ONa	metanolan sodu
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$	fenolan sodu
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$	tri(propan-2-olan) glinu

2. Alternatywne nazwy anionów alkoholanych i fenolanych tworzy się przez zamianę końcówki **-oksy** w nazwie grupy RO (ArO) na końcówkę **-oksylan**:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa}$	benzyloksylan sodu
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$	etoksylan sodu
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$	fenoksylan sodu
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$	triizopropoksylan glinu
$(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	<i>tert</i> -butoksylan potasu

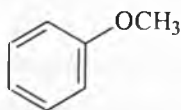
D.9. ETERY

1. Etery acykliczne mają ogólny wzór $\text{R}^1-\text{O}-\text{R}^2$, gdzie R^1 i R^2 są grupami alkiłowymi lub aryłowymi. Nazwy eterów można tworzyć, stosując nomenklaturę podstawnikową lub grupowo-funkcyjną.

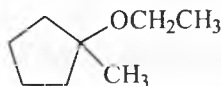
2. Nazwy podstawnikowe eterów tworzy się przez wymienienie nazwy grupy $\text{R}^1\text{O}-$ (lub $\text{R}^2\text{O}-$) przed nazwą węglowodoru odpowiadającego drugiej grupie

R^2-H (lub R^1-H). Wyboru grupy (R^1 lub R^2), która jest uznawana jako węglowodór, dokonuje się zgodnie z regułami pierwszeństwa podstawników (rozdz. 4.2):

$CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$	1-etoksypropan
$CH_3CH_2OCH=CH_2$	etoksyetylen
$CH_3CH(CH_3)CH_2OCH_3$	1-metoksy-2-metylopropan



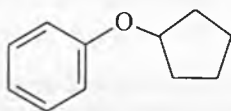
metoksybenzen (anizol)



1-etoksy-1-metylocyklopentan

3. Nazwy grupowo-funkcyjne eterów tworzy się przez wymienienie po słowie **eter** nazw grup R^1 i R^2 w formie przymiotnikowej i w kolejności alfabetycznej, przy czym nazwy tych grup oddziela się łącznikiem (kreską). W przypadku eterów o budowie symetrycznej ($R^1 = R^2$) nazwę grupy poprzedza się przedrostkiem di-:

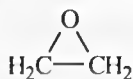
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	eter dietylowy
$CH_3CH_2CH_2OCH_3$	eter metylowo-propylowy
$C_6H_5OCH_2CH_3$	eter etylowo-fenylowy
$C_6H_5OC_6H_5$	eter difenylowy



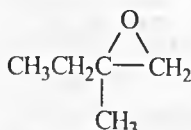
eter cyklopentylowo-fenylowy

4. Etery cykliczne są to związki zawierające atom tlenu, który jest połączony z dwoma atomami węgla stanowiącymi część układu cyklicznego lub wchodzącymi w skład łańcucha.

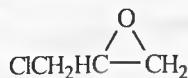
5. Cykliczne etery trójczłonowe nazywa się, dołączając przedrostek **epoksy-** do nazwy związku macierzystego. Można też traktować je jako związki heterocykliczne i nazywać w sposób właściwy dla danej klasy:



epoksyetan
lub tlenek etylenu

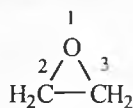


1,2-epoksy-2-metylobutan
lub 2-metylo-1,2-epoksybutan

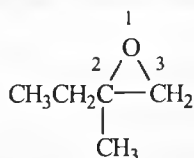


1-chloro-2,3-epoksypropan
lub (chlorometylo)epoksyetan

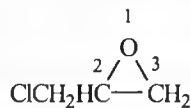
Trójczłonowy pierścień z tlenem jako heteroatomem ma również nazwę oksiran.



oksiran

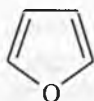


2-etylo-2-metyloksiran

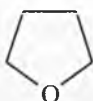


2-(chlorometylo)oksiran

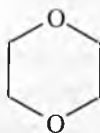
6. Przykłady eterów cyklicznych o pierścieniach pięciocłonowych i sześciocłonowych:



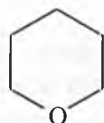
furan



tetrahydrofuran (THF)



1,4-dioksan

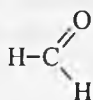


tetrahydropiran

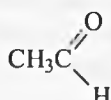
D.10. ALDEHYDY

1. Związki zawierające grupę $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ połączoną z atomem węgla mają ogólną nazwę aldehyd.

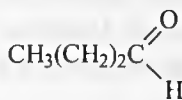
2. Nazwy aldehydów acyklicznych (łańcuchowych) tworzy się przez dodanie przyrostka **-al** (dla monoaldehydu) lub **-dial** (dla dialdehydu) do nazwy węglowodoru zawierającego tę samą (co aldehyd) liczbę atomów węgla (włączając atomy węgla grup aldehydowych). Grupa aldehydowa ma pierwszeństwo w nazwie przed grupami: C=C, OH; numeracja dotycząca wiązań wielokrotnych i podstawników podlega ogólnym regułom. Ilustrują to następujące przykłady:



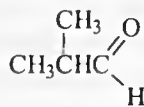
metanal



etanal



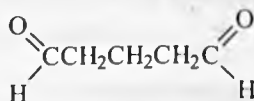
butanal



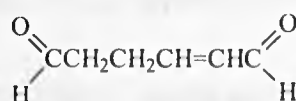
2-metylopropanal



pent-4-enal

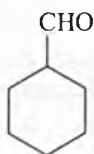


pentanodial

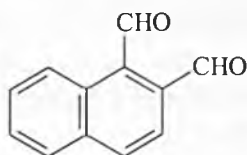


heks-2-enodial

3. Nazwę aldehydu, w którym grupa aldehydowa jest połączona bezpośrednio z układem pierścieniowym (alifatycznym lub aromatycznym) tworzy się, dodając przyrostek **-karboaldehyd** (lub **-dikalboaldehyd**) do nazwy układu cyklicznego:

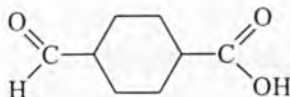


cykloheksanokarboaldehyd



naftaleno-1,2-dikalboaldehyd

4. Grupę aldehydową jako podstawnik nazywa się, dodając do nazwy układu macierzystego przedrostek **formylo-** (lub **metanoilo-**)



kwas 4-formylocykloheksanokarboksylowy
(grupa COOH ma pierwszeństwo w nazwie przed grupą CHO)

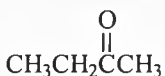
5. Oprócz nazw systematycznych stosowane są **nazwy zwyczajowe** aldehydów (dla wielu aldehydów są one powszechnie stosowane). Tworzy się je przez:

- zastąpienie słowa kwas w nazwie zwyczajowej danego kwasu karboksylowego słowem **aldehyd** lub
- przez zamianę końcówki **-oil** (lub **-yl**) w nazwie grupy acylowej na przyrostek **-aldehyd**. (Nazwy kwasów karboksylowych i grup acylowych – zob. rozdz. D.12).

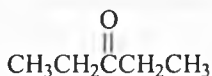
aldehyd	a)	b)
HCHO	aldehyd mrówkowy	formaldehyd
CH ₃ CHO	aldehyd octowy	acetaldehyd
CH ₃ CH ₂ CHO	aldehyd propionowy	propionoaldehyd
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	aldehyd masłowy	butyroaldehyd
(CH ₃) ₂ CHCHO	aldehyd izomasłowy	izobutyroaldehyd
C ₆ H ₅ CHO	aldehyd benzoesowy	benzaldehyd
C ₆ H ₅ CH=CHCHO	aldehyd cynamonowy	cynamoaldehyd

D.11. KETONY

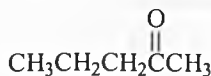
- Związki zawierające grupę C=O (karbonylową) połączoną z dwoma atomami węgla mają ogólną nazwę keton.
- Nazwy podstawnikowe ketonów tworzy się przez dodanie przyrostka **-on** do nazwy macierzystego węglowodoru (acyklicznego lub cyklicznego) lub **-dion** (dwie grupy ketonowe itd.). Atom węgla z grupy karbonylowej oznacza się możliwie najniższym lokantem (grupa C=O ma pierwszeństwo w nazwie przed grupami OH i C=C):



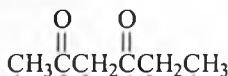
butan-2-on



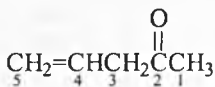
pantan-3-on



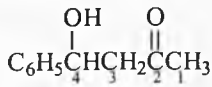
pentan-2-on



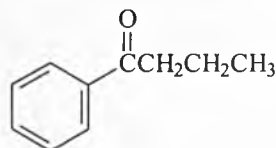
heksano-2,4-dion



pent-4-en-2-on



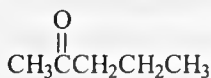
4-fenyl-4-hydroksyobutan-2-on



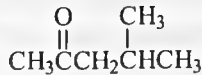
1-fenylobutan-1-on

- Grupowo-funkcyjne nazwy ketonów acyklicznych o wzorze  tworzy się,

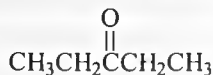
wymieniając nazwy grup R^1 i R^2 (w formie przymiotnikowej i w kolejności alfabetycznej) po słowie „keton”. Nazwy obu grup rozdziela się łącznikiem (kreską):



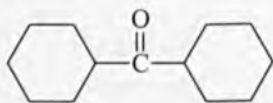
keton metylowo-propylowy



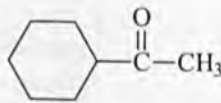
keton metylowo-(2-metylopropylowy)



keton dietylowy

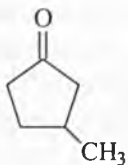


keton dicykloheksylowy



keton cykloheksylowo-metylowy

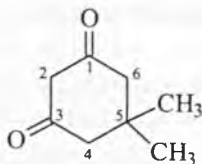
- Nazwy ketonów cyklicznych, w których grupa C=O stanowi człon pierścienia, tworzy się przez dodanie przyrostka **-on** (lub **-dion**, **-trion** itd.) do nazwy układu cyklicznego:



3-metylocyklopentan-1-on

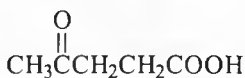


cykloheks-2-en-1-on

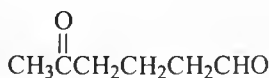


5,5-dimetylocykloheksano-1,3-dion

5. Grupę karbonylową jako podstawnik nazywa się, dodając do nazwy układu macierzystego przedrostek **okso-**, np.:



kwasy 4-oksopentanowy



5-oksoheksanal

6. Utrzymane są **nazwy zwyczajowe** następujących ketonów:



aceton



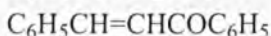
acetofenon



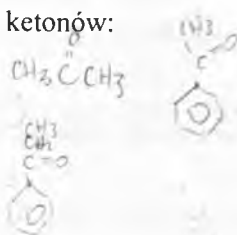
benzofenon



propiofenon



chalkon



D.12. KWASY KARBOKSYLOWE

1. Związki zawierające grupę COOH połączoną z atomem węgla mają ogólną nazwę kwas karboksylowy.

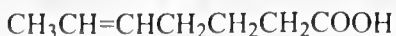
2. Nazwy kwasów karboksylowych wywodzących się od węglodorów acyklicznych, w których krańcowe grupy CH₃ zostały zastąpione grupami COOH, tworzy się przez dodanie przyrostka **-owy** (jedna grupa COOH) lub **-diowy** (dwie grupy COOH) do nazwy macierzystego węglodoru oraz wymienienie słowa **kwasy** na początku nazwy:



kwasy heptanowy



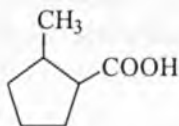
kwasy heptanodiowy



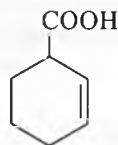
kwasy hept-5-enowy

3. Alternatywne nazwy kwasów można utworzyć, dodając przyrostek **-karboksylowy** do nazwy szkieletu węglowego, z którym połączona jest grupa COOH

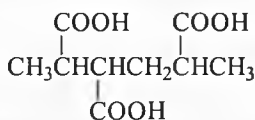
(lub **-dikarboksylowy**, jeśli są dwie grupy COOH itd.). Numeracja atomów węgla nie obejmuje atomu węgla grupy COOH. Nazwy te są zawsze stosowane w przypadku układów cyklicznych. Natomiast dla acyklicznych kwasów mono- i dikarboksylowych zaleca się stosowanie nomenklatury omówionej w p. 2. Jedynie pochodne zawierające trzy i więcej grup COOH nazywa się, stosując przyrostek **-trikarboksylowy** itd.:



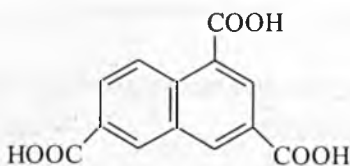
kwas 2-metylocyklopentanokarboksylowy



kwas cykloheks-2-enokarboksylowy



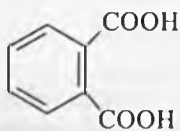
kwas heksano-2,3,5-trikarboksylowy



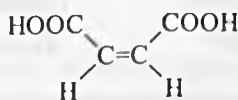
kwas naftaleno-1,3,6-trikarboksylowy

4. Zachowane zostały (i są zalecane) **nazwy zwyczajowe** następujących kwasów:

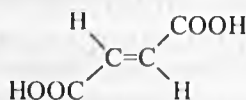
HCOOH	kwas mrówkowy
CH ₃ COOH	kwas octowy
CH ₃ CH ₂ COOH	kwas propionowy
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	kwas masłowy
(CH ₃) ₂ CHCOOH	kwas izomasłowy
C ₆ H ₅ COOH	kwas benzoesowy
CH ₂ =CHCOOH	kwas akrylowy
C ₆ H ₅ CH=CHCOOH	kwas cynamonowy (izomer <i>E</i>)
HOOC-COOH	kwas szczawiowy
HOOCCH ₂ COOH	kwas malonowy
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	kwas bursztynowy



kwas ftalowy



kwas malcinowy

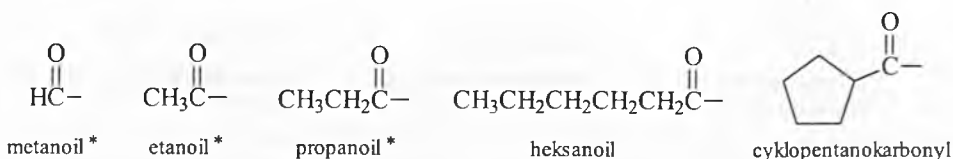


kwas fumarowy

5. Nazwy **grup acylowych** powstałych przez odjęcie OH od grupy COOH wywodzi się z nazwy odpowiedniego kwasu:

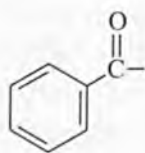
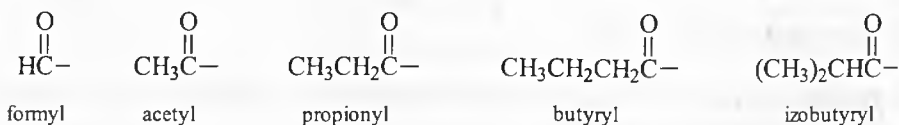
a) końcówkę **-owy** zamienia się na **-oil** (lub **-yl**), gdy nazwa kwasu została utworzona według p. 2;

b) końcówkę **-karboksylowy** zamienia się na **-karbonyl**, gdy nazwa kwasu została utworzona zgodnie z p. 3. W obu przypadkach pomija się słowo kwas.

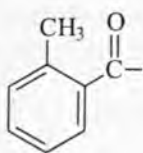


* zalecane są nazwy zwyczajowe (patrz p. 6)

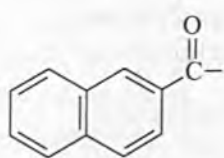
6. Nazwy grup acylowych wywodzące się od nazw zwyczajowych kwasów karboksylowych:



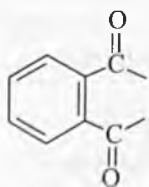
benzoil



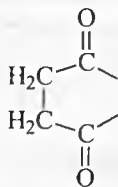
o-toluoil



2-naftoil



faloil

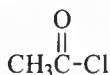


succynyl (od kwasu burszynowego)

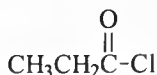
D.13. POCHODNE KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

HALOGENKI ACYLOWE

Pochodne kwasów karboksylowych, w których grupa hydroksylowa jest zastąpiona fluorowcem (najczęściej jest to chlor), nazywa się, podając nazwę fluorowca (np. chlorek) przed nazwą grupy acylowej (patrz rozdz. D.12, p.5):



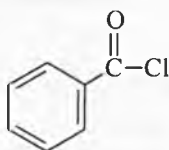
chlorek acetylu
(chlorek etanoilu)



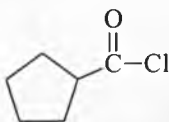
chlorek propionylu
(chlorek propanoilu)



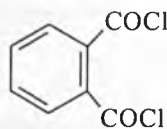
bromek butyrylu
(bromek butanolu)



chlorek benzoilu



chlorek cyklopentanokarbonylu

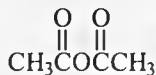


dichlorek ftaloilu

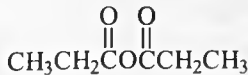
BEZWODNIKI KWASOWE

1. Symetryczne bezwodniki kwasów karboksylowych nazywa się, zastępując słowo kwas słowem **bezwodnik**.

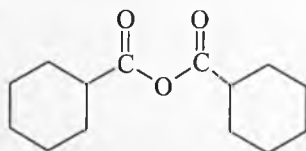
Przykłady:



bezwodnik octowy
(bezwodnik etanowy)



bezwodnik propionowy
(bezwodnik propanowy)



bezwodnik cykloheksanokarboksylowy

2. Bezwodniki mieszane (zbudowane z reszt dwóch różnych kwasów monokarboksylowych) nazywa się, wymieniając po słowie „bezwodnik” nazwy kwasów w kolejności alfabetycznej i oddzielając je łącznikiem:

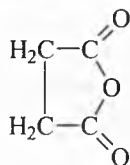


bezwodnik octowo-propionowy

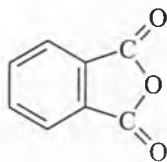


bezwodnik benzoesowo-octowy

3. Bezwodniki cykliczne kwasów dikarboksylowych nazywa się tak samo, jak bezwodniki kwasów acyklicznych (lub jako układy heterocykliczne).



bezwodnik burszynowy



bezwodnik ftalowy

SOLE I ESTRY KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

1. Obojętne sole kwasów karboksylowych nazywa się, wymieniając nazwę anionu karboksylanowego oraz nazwę kationu. Nazwy anionów powstałych po odjęciu protonu od grupy COOH tworzy się, zamieniając w nazwie kwasu końcówkę **-owy** na końcówkę **-an** lub **-ian** (po literze n). Wyjątkami są: **mrówczan** (HCOO^-) i **maślan** ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$).

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOK}$ heptanian potasu

CH_3COONa octan sodu

HCOONa mrówczan sodu

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOK}$ benzoesan potasu

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOONa}$ cynamonian sodu

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ dioctan wapnia

2. Obojętne estry kwasów karboksylowych nazywa się w ten sam sposób, jak odpowiadające im sole z tym, że zamiast nazwy kationu wymienia się nazwę grupy alkilowej, arylowej itd., która połączona jest z atomem tlenu grupy karboksylowej.

HCOOC_2H_5 mrówczan etylu (metanian etylu)

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ octan metylu (etanian metylu)

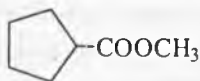
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ propionian etylu (propanian etylu)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ maślan izopropylu (butanian 1-metyloetylu)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ walerianian propylu (pentanian propylu)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5$ benzoesan fenylu

$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ malonian dietylu

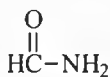


cyklopentanokarboksylian metylu

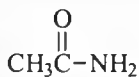
AMIDY KWASOWE

1. Nazwy monoacylowych pochodnych amoniaku o ogólnej budowie $RCONH_2$ tworzy się:

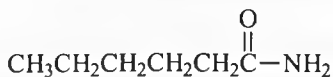
- zmieniając przyrostek **-oil** lub **-yl** w nazwie (zwyczajowej lub systematycznej) acyklicznej grupy acylowej na przyrostek **-amid**, lub
- zmieniając przyrostek **-karboksylowy** w nazwie kwasu na przyrostek **-karboksamid**.



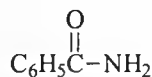
formamid



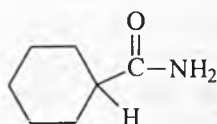
acetamid



heksanoamid



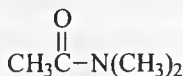
benzamid



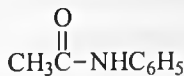
cykloheksanokarboksamid

2. *N*-Podstawione amidy nazywa się :

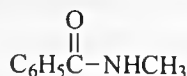
- wymieniając na początku nazwy amidu nazwy podstawników,
- traktując grupę acylową jako *N*-podstawnik odpowiedniej aminy.



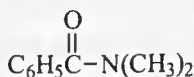
- N,N*-dimetyloacetamid
- N*-acetyldimetyloamina



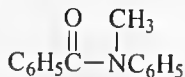
- N*-fenyloacetamid
- N*-acetyloanilina
(**acetanilid**)



- N*-metylobenzamid
- N*-benzoidimetyloamina



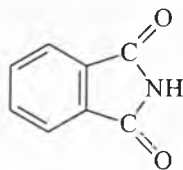
- N,N*-dimetylobenzamid
- N*-benzoidimetyloamina



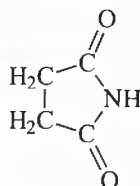
- N*-fenylo-*N*-metylobenzamid
- N*-benzoido-*N*-metyloanilina

CYKLIczne IMIDY (POCHODNE KWASÓW DIKARBOKSYLOWYCH)

Cykliczne imidy, będące pochodnymi kwasów dikarboksylowych o nazwach zwyczajowych, nazywa się zmieniając końcówkę **-oil** (**-yl**) w nazwie grupy acylowej (zob rozdz. D.12, p. 6) na końcówkę **-imid**:



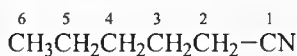
flalimid



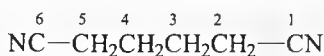
sukcynoimid

NITRYLE

1. Związki zawierające grupę $C\equiv N$ określa się ogólnie nazwą nityryle (nomenklatura podstawnikowa) lub cyjanki (nomenklatura grupowo-funkcyjna).
2. W nomenklaturze podstawnikowej nazwy nityryli wywodzących się od węglowodorów acyklicznych, w których krańcowe grupy CH_3 zostały zastąpione grupami CN , tworzy się, dodając przyrostek **-nityryl** (jedna grupa CN) lub **-dinitryl** (dwie grupy CN) do nazwy macierzystego węglowodoru. Numerację atomów węgla w łańcuchu rozpoczyna się od atomu węgla grupy CN , np.:

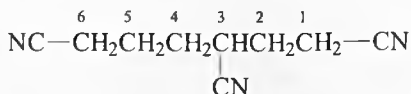


heksanonityryl

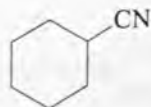


heksanodinitryl

3. Nazwy nityryli będących pochodnymi kwasów karboksylowych, których nazwy systematyczne mają końcówkę **-karboksylowy**, tworzy się, zastępując ją końcówką **-karbonitryl** i opuszczając słowo „kwas”. W tym przypadku końcówka **-karbonitryl** oznacza całą grupę CN i atomu węgla tej grupy nie włącza się w numerację łańcucha węglowego, np.:



heksano-1,3,6-trikarbonitryl



cykloheksanokarbonitryl

4. Nazwy nityryli będących pochodnymi kwasów karboksylowych, które mają przyjętą nazwę zwyczajową, tworzy się, zamieniając końcówkę **-oil** lub **-yl** nazwy grupy acylowej odpowiedniego kwasu na końcówkę **-onitryl**, np.:

C_6H_5-CN benzonitryl (grupa acylowa $C_6H_5-C(O)-$ benzoił)

CH_3-CN acetonitryl (grupa acylowa $CH_3C(O)-$ acetyl)

5. W nomenklaturze grupowo-funkcyjnej nazwy nitryli o budowie RCN tworzy się, wymieniając słowo **cyjanek** (oznaczające grupę –CN), a następnie nazwę grupy R (w drugim przypadku):



6. Jeżeli związek zawiera oprócz grupy –CN inne grupy funkcyjne, które przy wyborze grupy głównej mają pierwszeństwo w nazwie, to grupę CN traktuje się jako podstawnik i określa się ją przedrostkiem cyjano-:



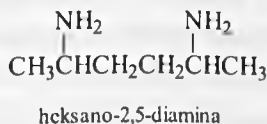
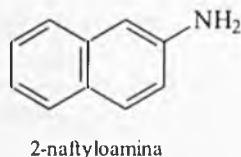
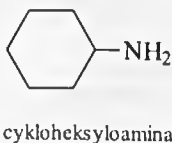
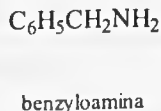
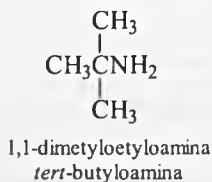
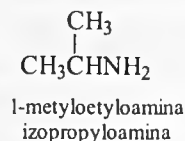
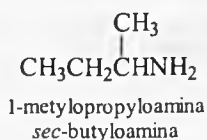
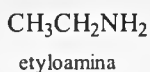
D.14. AMINY

Ogólna nazwa **aminy** obejmuje związki o budowie RNH_2 , $\text{RR}'\text{NH}$ i $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$, które klasyfikuje się jako – odpowiednio – pierwszorzędowe, drugorzędowe i trzeciorzędowe.

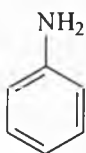
AMINY PIERWSZORZĘDOWE

1. Nazwy pierwszorzędowych amin tworzy się, dodając przyrostek **-amina**:

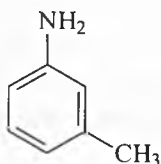
- do nazwy grupy R (alkilowej, aryłowej itd.) – metoda najczęściej stosowana,
- do nazwy macierzystego układu RH – metoda stosowana w przypadku diamin.



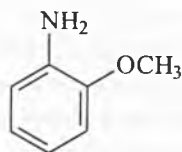
2. Zachowuje się nazwy zwyczajowe następujących amin aromatycznych:



anilina



m-toluidyna
(oraz izomery *orto* i *para*)



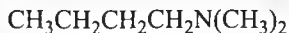
o-anizydyna
(oraz izomery *meta* i *para*)

AMINY DRUGO- I TRZECIORZĘDOWE

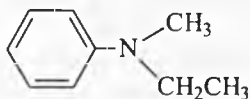
1. Nazwy symetrycznych amin drugorzędowych i trzeciorzędowych tworzy się, dodając przed nazwą grupy przedrostek **di-** lub **tri-**:

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	dimetyloamina
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	dipropyloamina
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	trietyloamina
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$	dibenzylamina

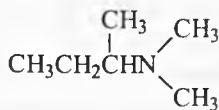
2. Niesymetryczne drugorzędowe i trzeciorzędowe aminy nazywa się jako *N*-podstawione (lub *N,N*-dwupodstawione) pochodne amin pierwszorzędowych. Jako podstawę nazwy macierzystej aminy wybiera się najbardziej złożoną spośród grup związanych z atomem azotu:



N,N-dimetylobutyloamina



N-etylo-*N*-metyloanilina



N,N-dimetylo-(1-metylopropylo)amina

3. W przypadku, gdy grupy aminowe nie są grupami głównymi (są podstawnikami), nazywa się je za pomocą przedrostków:

grupa $-\text{NH}_2$ **amino-**, grupa $-\text{NHR}$ **alkiloamino-**, grupa $-\text{N}(\text{R})_2$ **dialkiloamino-**



kwas *p*-dimetyloaminobenzoowy

SOLE AMONIOWE

1. Sole i wodorotlenki zawierające czterowiązalny atom azotu $R_4N^+X^-$, w których R oznacza takie same lub różne grupy, nazywa się, dodając do wymienionych alfabetycznie nazw podstawników związanych z atomem azotu przyrostek **-amoniowy** i podając na początku nazwę anionu (jako oddzielne słowo):

$[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]^+ OH^-$ wodorotlenek benzylotrimetyloamoniowy

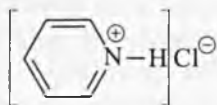
$[(CH_3)_4N]^+ I^-$ jodek tetrametyloamoniowy

$[(CH_3CH_2)_2NH_2]^+ Cl^-$ chlorek dietyloamoniowy

2. W przypadkach, gdy nazwa aminy nie kończy się na „amina”, czwartorzędowy charakter związku określa się, dodając do nazwy tej zasady końcówkę **-iowy** (z pominięciem końcowej litery „a” jeśli ta samogłoska jest na końcu nazwy aminy) i podając na początku nazwę anionu:

$[C_6H_5NH_3]^+ Cl^-$ chlorek aniliniowy

$[C_6H_5NH_2(CH_3)]^+ Br^-$ bromek *N*-metyloaniliniowy



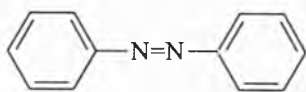
chlorek pirydyniowy

D.15. ZWIĄZKI AZOWE I SOLE DIAZONIOWE (wg *Chemical Abstracts*)

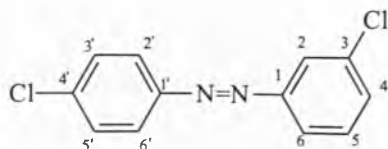
1. Związki monoazowe mają wzór ogólny $R-N=N-R$. Związki z grupą azową $-N=N-$ połączoną z grupami pochodzącymi od związków, które w przypadku braku podstawników są identyczne, nazywa się, dodając przedrostek **azo-** do nazwy niepodstawionego związku macierzystego (RH). Nazwy podstawników w grupach R określa się za pomocą **przedrostków**. Składnikowi zawierającemu mniejszą liczbę podstawników nadaje się lokanty ze wskaźnikami górnymi („primami”). Jeśli liczba podstawników w obu składnikach jest jednakowa, wówczas „primuje się” układ z wyższymi lokantami. Grupa azowa ma pierwszeństwo przy wyborze możliwie najniższego lokantu.

Sposób ten stosuje się w przypadku nieobecności w grupach R podstawników, których nazwy podaje się jako przyrostki.

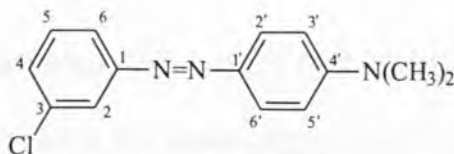
Przykłady:



azobenzen



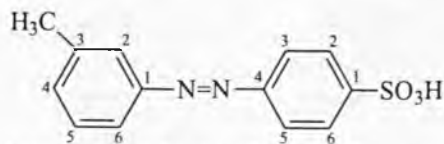
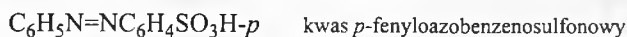
3,4'-dichloroazobenzen



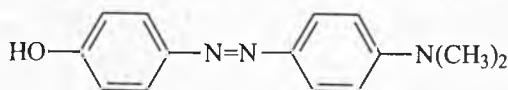
3-chloro-4'-dimetyloaminoazobenzen

2. Dla innych związków monoazowych $R-N=N-R$, pochodzących od związków macierzystych RH , które w przypadku braku podstawników są identyczne, jako związek macierzysty obiera się ten związek RH , który zawiera grupę wymienianą w nazwie w postaci **przyrostka** i nazywa się go jako układ podstawiony przez wszystkie inne grupy.

Grupę R , wchodzącą w skład układu $RN=N-R$ traktowanego jako podstawnik, nazywa się jako grupę, np. arylową.

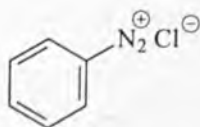


kwas *p*-(3-metylofenylozo)benzenosulfonowy

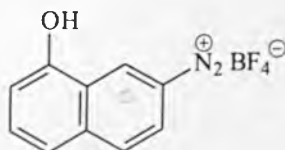


4-(4-dimetyloamino fenylazo)-feno!

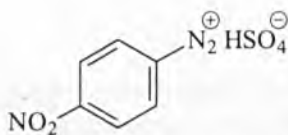
3. Związki $RN_2^+X^-$ nazywa się, dodając przyrostek **-diazoniowy** do nazwy związku macierzystego RH . Całość nazwy uzupełnia się, podając nazwę anionu X^- umieszczoną na początku jako osobne słowo:



chlorek benzenodiazoniowy



tetrafluoroboran 8-hidroksynaftaleno-2-diazoniowy



wodorosiarczan *p*-nitrobenzenodiazoniowy

D.16. WYBÓR PIERWSZEŃSTWA GRUPY GŁÓWNEJ

W przypadku związków zawierających więcej niż jedną grupę charakterystyczną (funkcyjną) przy wyborze **grupy głównej**, wymienianej w nazwie w postaci przyrostka, należy kierować się podanym w tab. D.3 porządkiem pierwszeństwa wyboru grupy głównej.

Tabela D.3. Malejący porządek pierwszeństwa wyboru grupy głównej dla wybranych klas związków organicznych

Lp.	Klasa	Wzór grupy	Lp.	Klasa	Wzór grupy
1	kwasy karboksylowe	-C(O)OH	8	aldehydy	-C(O)H
2	kwasy sulfonowe	-SO ₃ H	9	ketony	>C=O
3	bezwodniki	-C(O)-O-C(O)-	10	alkohole	R-OH
4	estry	-C(O)OR	11	fenole	Ar-OH
5	halogenki acylowe	-C(O)-halogen	12	tiole	-SH
6	amidy	-C(O)NH ₂	13	aminy	-NH ₂
7	nitryle	-C≡N	14	etery	-OR



BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

S. 5486

Biblioteka Wydz. Chemicznego



403000000028579

Oficina Wydawnicza Politechniki Warszawskiej
prezentuje pełną ofertę swoich publikacji w Internecie pod adresem

<http://www.wpw.pw.edu.pl>

Zapraszamy do księgarń

- naukowo-technicznych na terenie całego kraju
- uczelni technicznych na terenie całego kraju

a także księgarń na terenie Politechniki Warszawskiej

- ul. Noakowskiego 18/20
- w Gmachu Głównym PW, Pl. Politechniki 1
- w Gmachu Architektury, ul. Koszykowa 55
- w Gmachu Wydziału Samochodów i Maszyn Roboczych, ul. Narbutta 84

oraz

- Księgarni Akademickiej w Płocku, ul. Łukasiewicza 17

Oficina Wydawnicza PW prowadzi również sprzedaż wysyłkową

tel. 0-22 234-75-03

fax 0-22 234-70-60

e-mail: oficyna@wpw.pw.edu.pl

Publikacje Oficyny Wydawniczej Politechniki Warszawskiej
i jej katalogi wydawnicze dostępne są w wypożyczalniach
oraz czytelnich bibliotek uczelnianych



31.00 zł

ISBN 83-7207-657-X



9 788372 076571