



Fluorowcowęglowodory – są to pochodne węglowodorów, gdzie jeden lub więcej atomów wodoru jest podstawione atomem fluorowca.

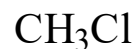
Fluorowcowęglowodory mogą być alifatyczne i aromatyczne. Grupą funkcyjną dla tych związków jest atom fluorowca.

Pochodne chlorowe i bromowe wykazują podobne właściwości chemiczne i fizyczne, pochodne jodowe w dużej mierze wykazują podobne zachowanie. Dla pochodnych fluorowych ze względu na dużą różnicę elektroujemności, a z drugiej strony zbliżoną wielkość do atomów wodoru różnice w reaktywności i metodach syntezy są znaczące. Duże różnice istnieją również dla pochodnych alifatycznych i aromatycznych.

Pochodne fluorowcowe często nazywa się pochodnymi halogenowymi.

Nomenklatura halogenowęglowodorów

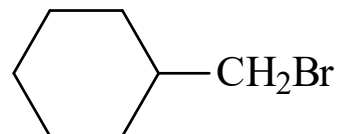
Chlorowcopochodne 1-rzędowe



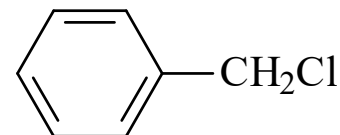
chlorometan
(chlorek metylu)



chloroetan
(chlorek etylu)

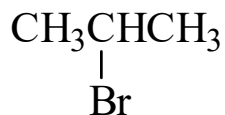


cykloheksylobromometan

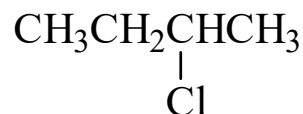


chlorek benzyl

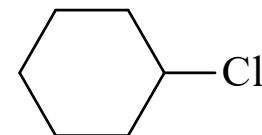
Chlorowcopochodne 2-rzędowe



2-bromopropan
(bromek izopropylu)

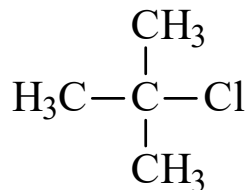


2-chlorobutan
(chlorek sec-butyłu)



chlorocykloheksan
(chlorek cykloheksylu)

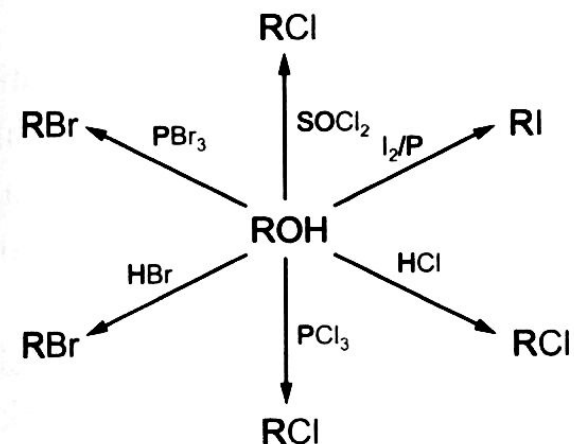
Chlorowcopochodne 3-rzędowe



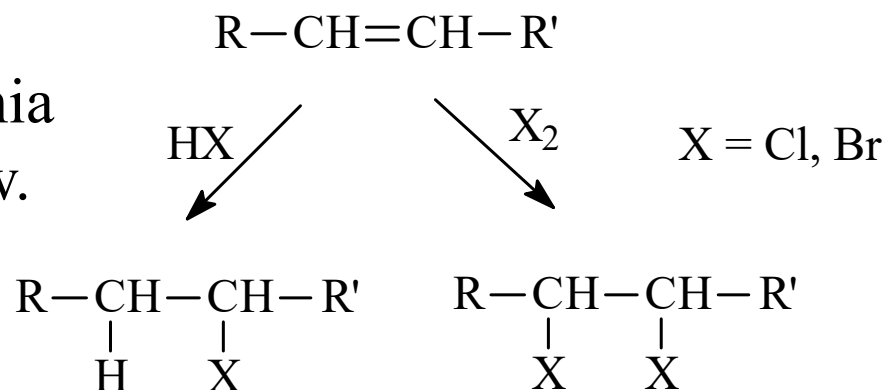
2-chloro-2-metylopropan
(chlorek tert-butyłu)

Otrzymywanie halogenków alkilowych

1. Podstawienie nukleofilowe grupy hydroksylowej w alkoholach.



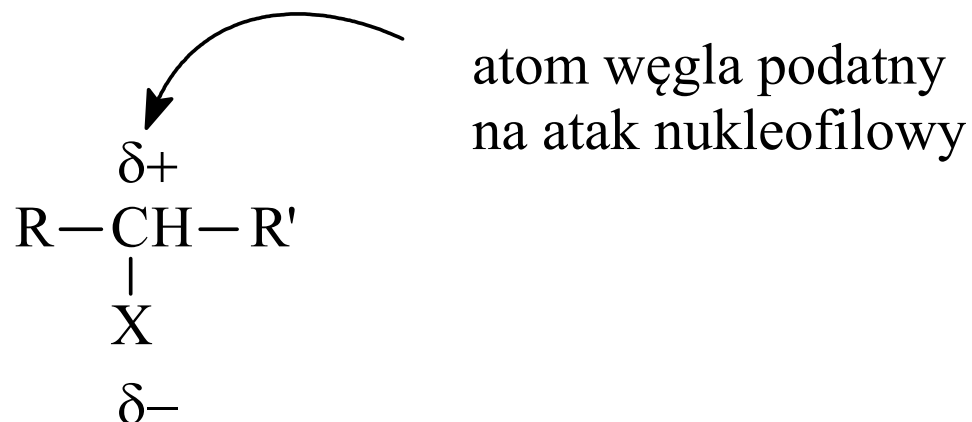
2. Addycja elektrofilowa do wiązania wielokrotnego alkenów lub alkinów.



3. Podstawienie rodnikowe w alkanach.

Reakcje chlorowcopochodnych alifatycznych

1. Reakcje podstawienia nukleofilowego – otrzymywanie alkoholi, eterów, estrów, amin, alkilobenzenów.

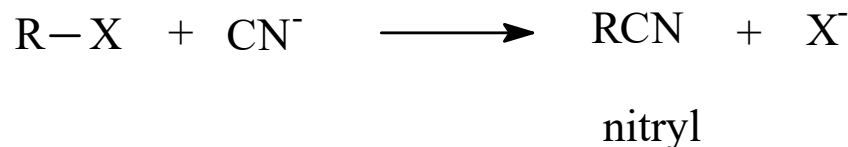
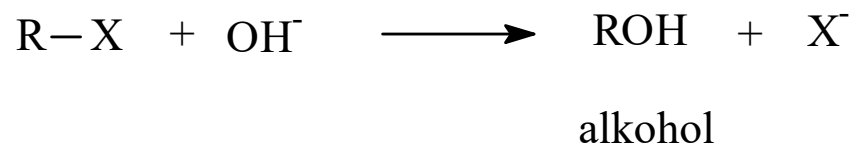
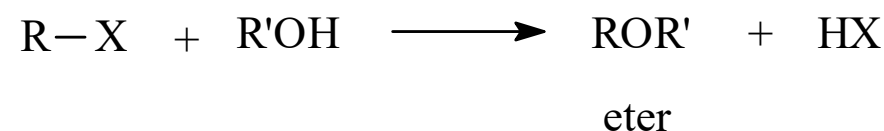
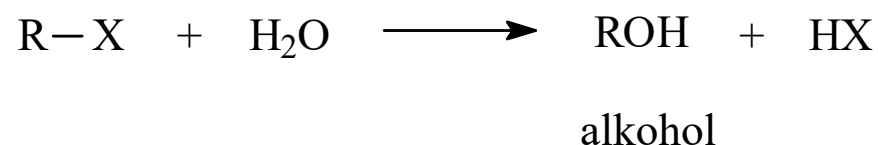
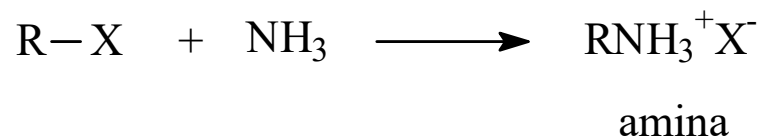


2. Reakcje dehydrohalogenacji (eliminacji)
3. Otrzymywanie związków magnezoorganicznych (związków Grignarda)
4. Reakcje redukcji

Reakcje substytucji nukleofilowej halogenowęgłowodorów

X = Cl, Br, I

Substytucja nukleofilowa może przebiegać wg mechanizmu S_N1 (pochodne 3-rzędowe i inne mogące stabilizować karbokation) i S_N2 (pochodne 1-rzędowe i inne nie posiadające objętościowych podstawników).

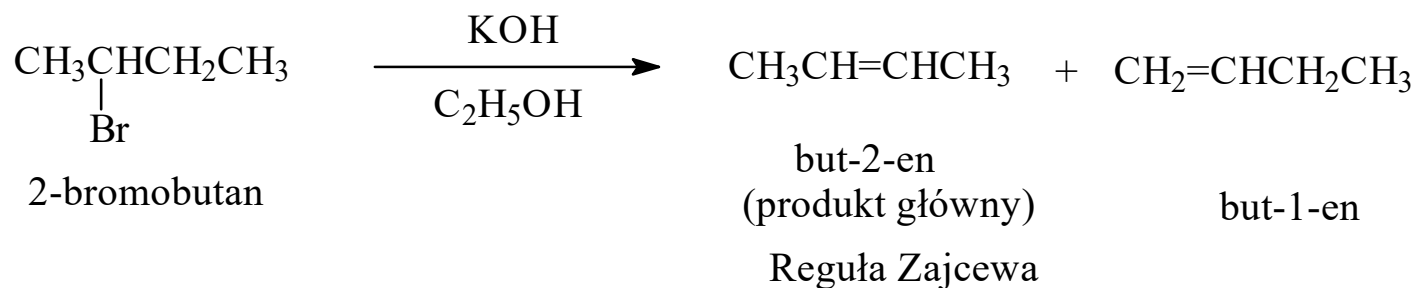
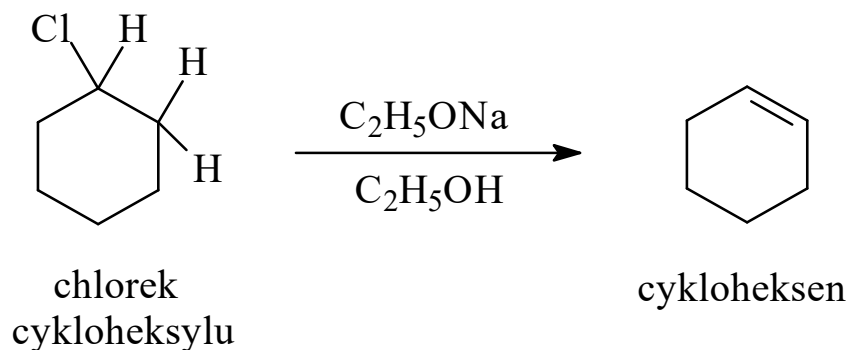
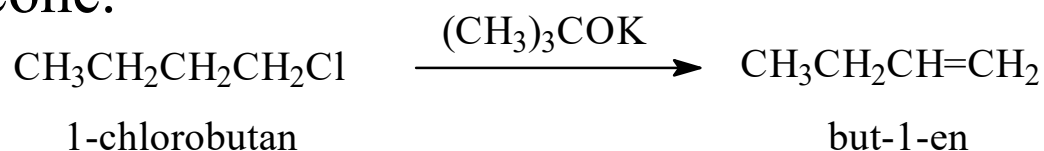


Czynniki wpływające na mechanizm substytucji nukleofilowej

1. Struktura łańcucha węglowego – im trwalszy karbokation, tym bardziej prawdopodobny mechanizm S_N1 . Trwałość karbokationów rośnie wraz z rzędowością atomu węgla, przy którym występuje.
2. Rodzaj grupy odchodzącej – im łatwiej pęka wiązanie C-X tym szybciej zachodzi reakcja substytucji. Reaktywność halogenków zmienia się w szeregu: $R-I > R-Br > R-Cl$.
3. Właściwości nukleofila – im silniejszy nukleofil, tym bardziej prawdopodobny mechanizm S_N2 . Nukleofile silne: I^- , dobre: Br^- , RO^- , CN^- , OH^- , średnie: Cl^- , NH_3 , $RCOO^-$, słabe: H_2O , ROH .
4. Stężenie nukleofila – wzrost stężenia nukleofila zwiększa szybkość reakcji S_N2 .
5. Środowisko reakcji – rozpuszczalnik stabilizujący karbokation (solvatujący) przyspiesza mechanizm S_N1 .

Reakcje eliminacji chlorowcopochodnych (dehydrohalogenacja)

Reakcja dehydrohalogenacji zachodzi w środowisku zasadowym, w podwyższonej temperaturze. W wyniku powstają węglowodory nienasycone.



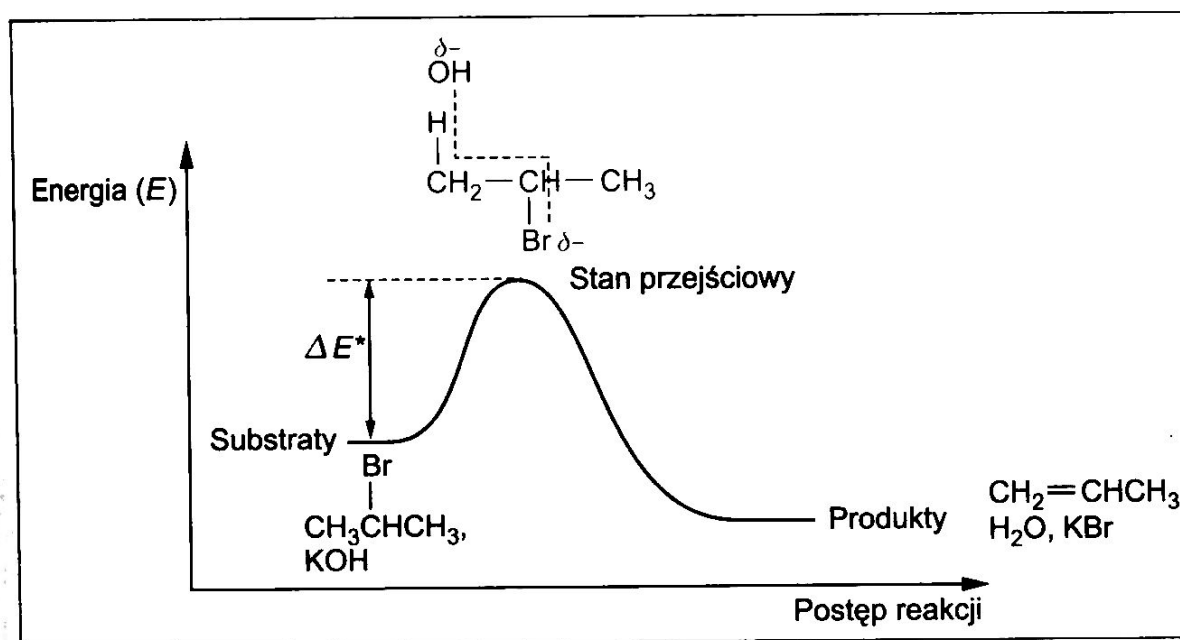
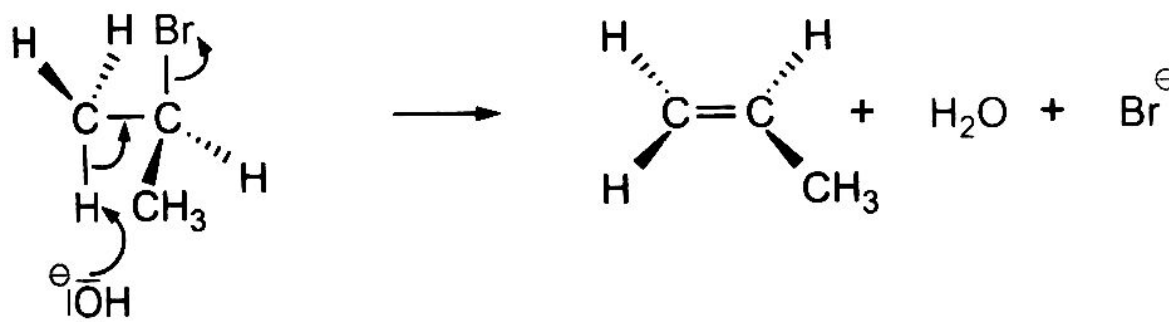
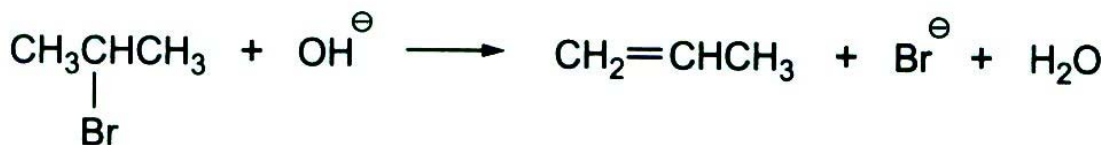
Mechanizm eliminacji dwucząsteczkowej E2

Eliminacja E2 sprowadza się do jednoczesnego odejścia chlorowca z parą elektronów i oderwania protonu o sąsiedniego atomu węgla z utworzeniem wiązania podwójnego.

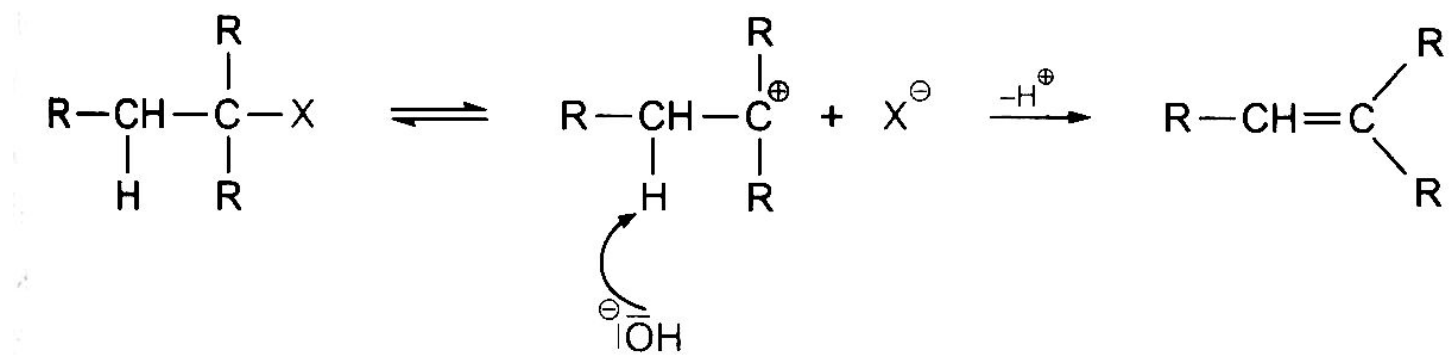
Szybkość tej reakcji zależy jednocześnie od stężenia chlorowcopochodnej jak i zasady.

Dehydrohalogenacja jest eliminacją **anti** – oderwaniu ulegają fragmenty po przeciwnych stronach płaszczyzny cząsteczki.

Wykład 6



Mechanizm eliminacji jednocząsteczkowej E1



Eliminacja E1 jest stosunkowo rzadka dla halogenoalkilów. Odnosi się w zasadzie do nielicznych pochodnych 3-rzędowych i najczęściej w nieobecności zasad. Funkcję zasady pełni wówczas rozpuszczalnik. Ponieważ w trakcie tej reakcji tworzy się produkt przejściowy (karbokation), musi on być w miarę trwały i stabilizowany np. przez solwatujący rozpuszczalnik.



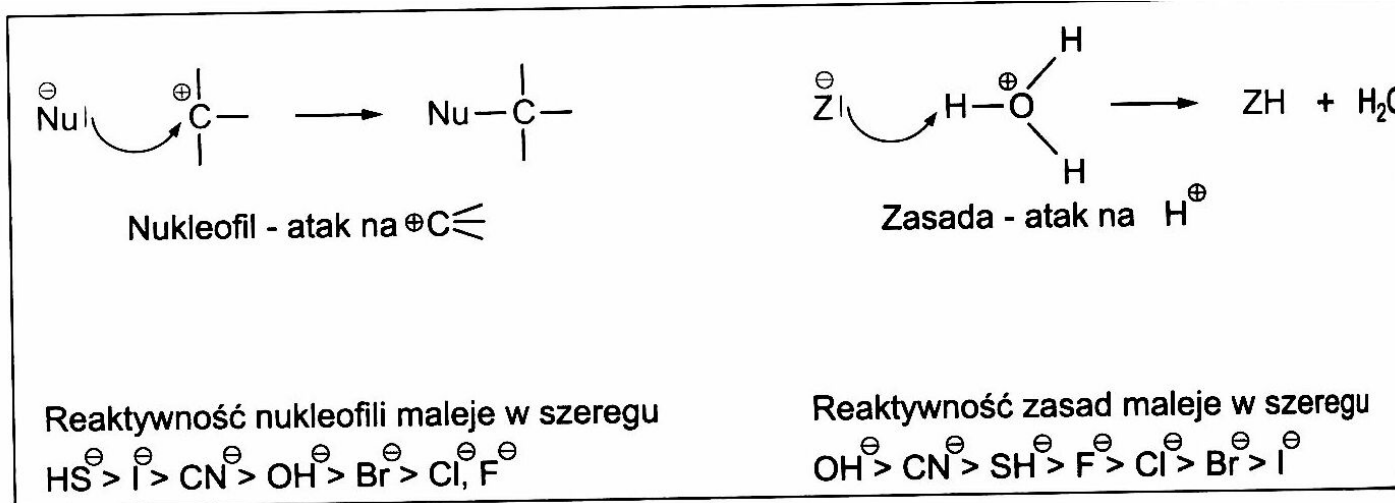
Porównanie mechanizmów eliminacji E1 i E2

- Łatwiej reagują halogenki o wyższej rzędowości
- Łatwiej reagują jodki, potem bromki, chlorki i fluorki
- Szybciej i w przewadze powstają produkty o bardziej podstawionych atomach węgla przy wiązaniu podwójnym
- W wyniku eliminacji E1 mogą następować przegrupowania (tworzenie się bardziej trwałych karbokationów, jako produktów pośrednich), w przypadku eliminacji E2 – przegrupowania nie występują.

Porównanie substytucji nukleofilowej i eliminacji

Reakcje substytucji nukleofilowej i eliminacji są konkurencyjne względem siebie. O kierunku i mechanizmie decydują czynniki:

1. Rzędowość halogenku alkilu - pierwszorzędowe ulegają S_N2 , podstawianiu trzeciorzędowych zawsze towarzyszy eliminacja.
2. Rodzaj grupy odchodzącej – łatwość rozerwania wiązania C-X sprzyja zarówno podstawieniu jak i eliminacji.
3. Rodzaj grupy atakującej nukleofil – zasada.



4. Rozpuszczalnik – modyfikuje właściwości nukleofilowe lub zasadowe.

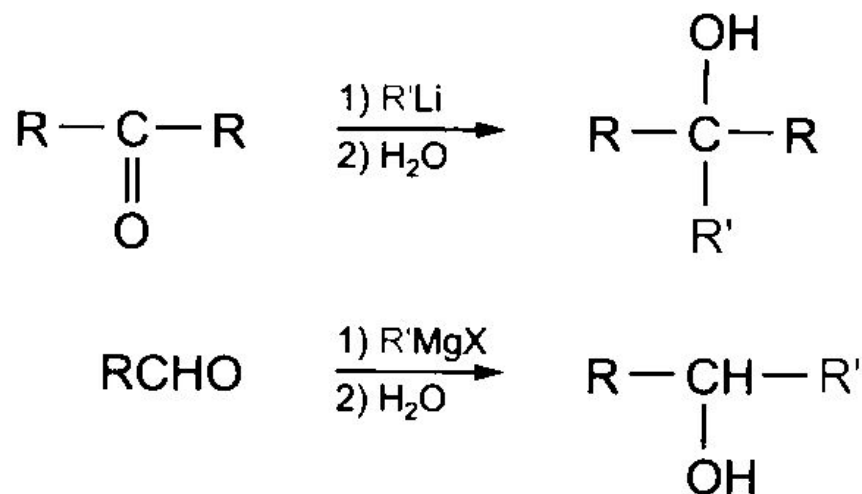
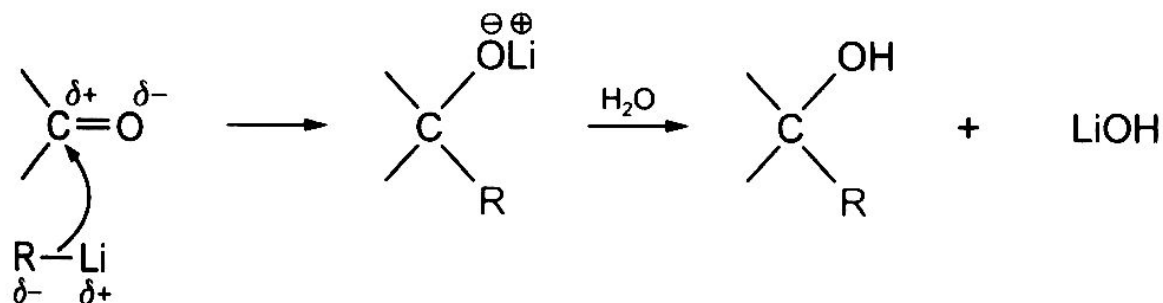
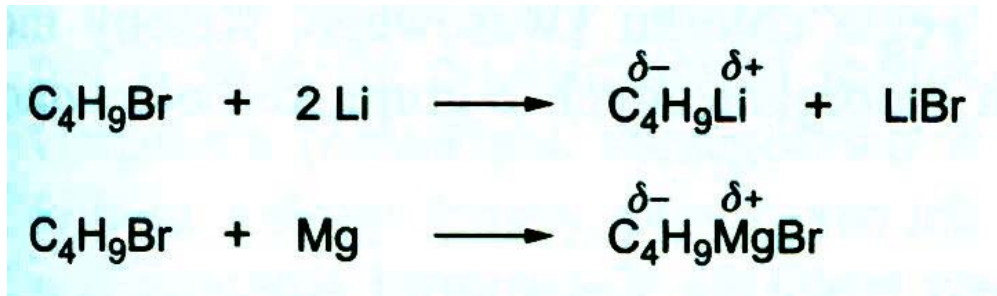
Wykład 6

5. Temperatura – podwyższona sprzyja eliminacji.

Związki metaloorganiczne

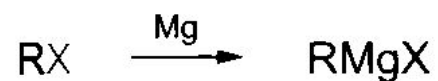
Halogenowodory mogą reagować z niektórymi metalami (np. Li, Na, Mg) i tworzyć związki metaloorganiczne.

Ze względu na spolaryzowanie wiązania metal-węgiel, są one dogodnymi odczynnikami wprowadzającymi podstawnik jako anion.

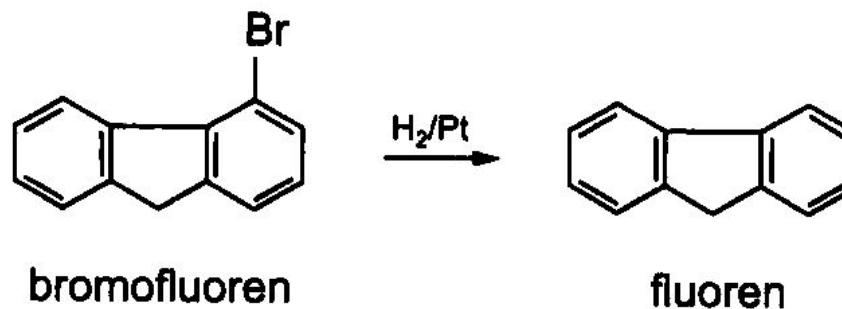
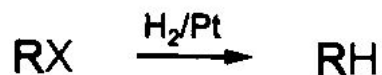


Redukcja halogenowęglowodorów

1. Redukcja związków metaloorganicznych



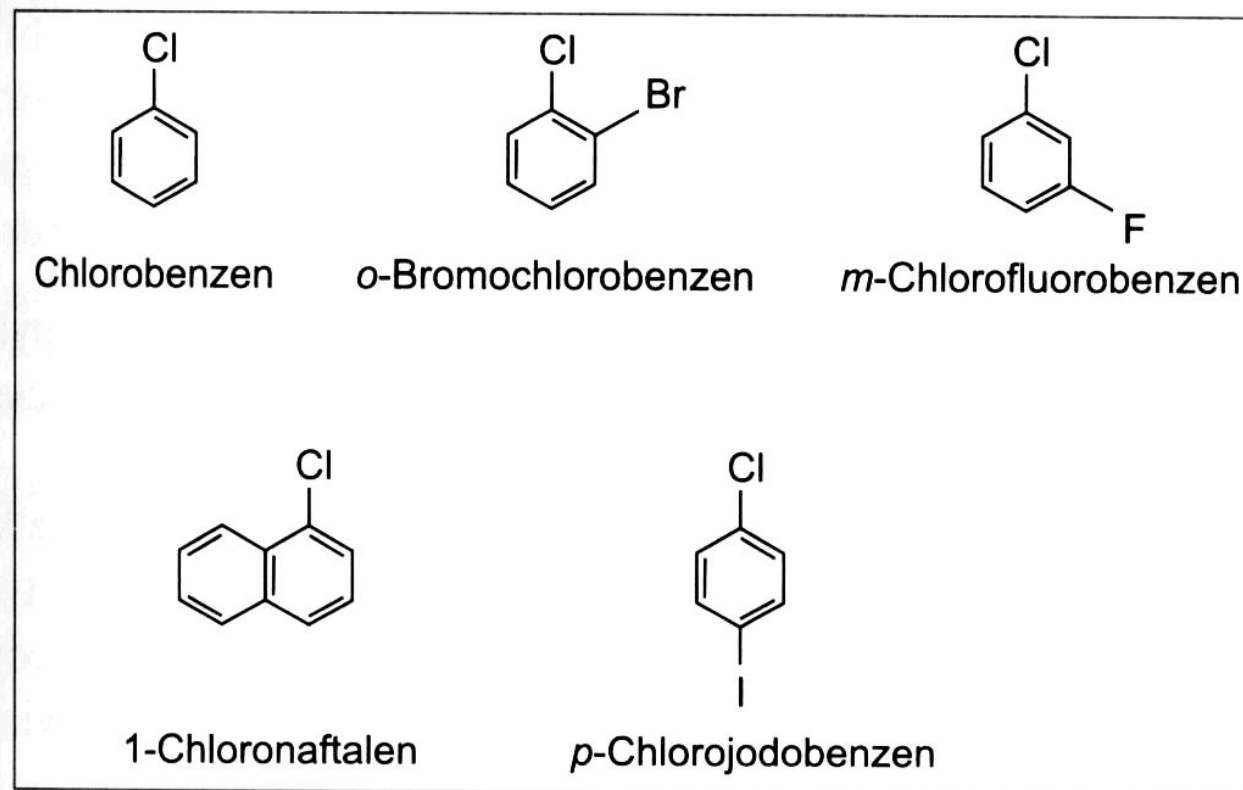
2. Redukcja halogenowęglowodorów wodorem w obecności katalizatora



Halogenopochodne aromatyczne – atom chlorowca jest bezpośrednio połączony z pierścieniem aromatycznym.

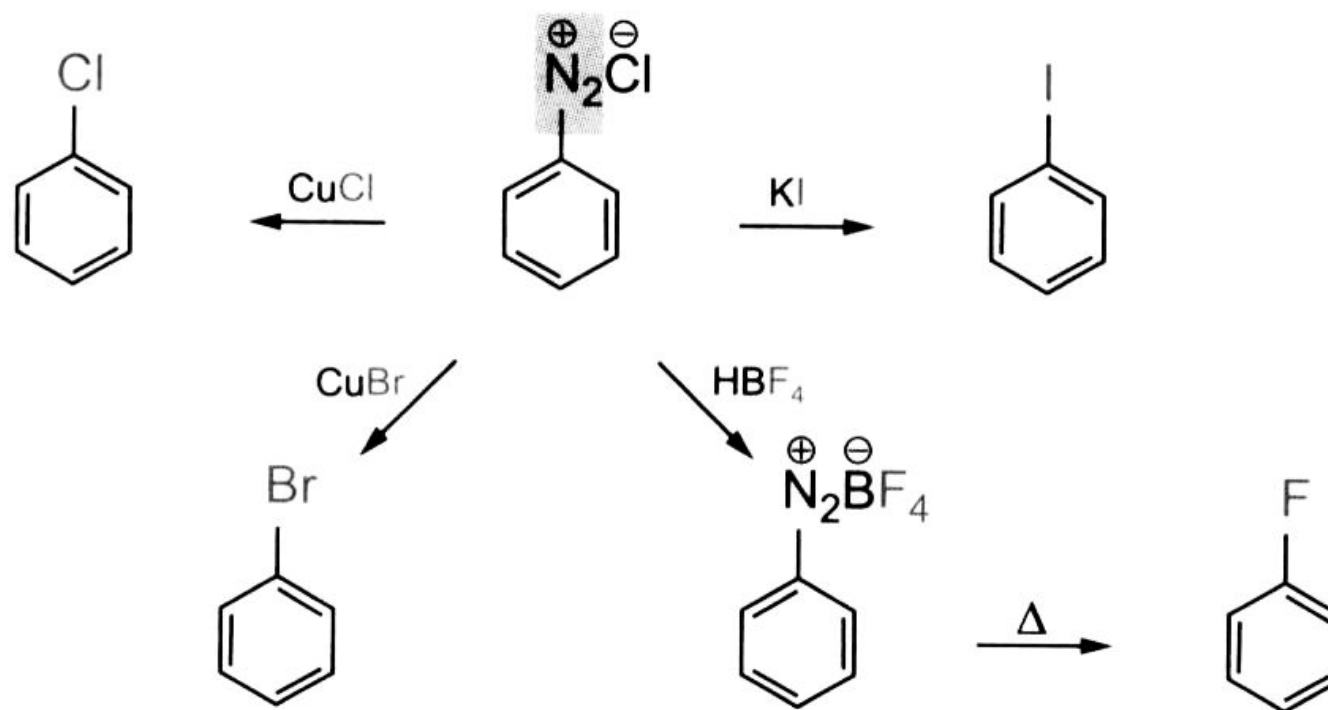
Sprężenie z elektronami sekstetu aromatycznego obniża spolaryzowanie wiązania C-X.

Nomenklatura halogenopochodnych aromatycznych:



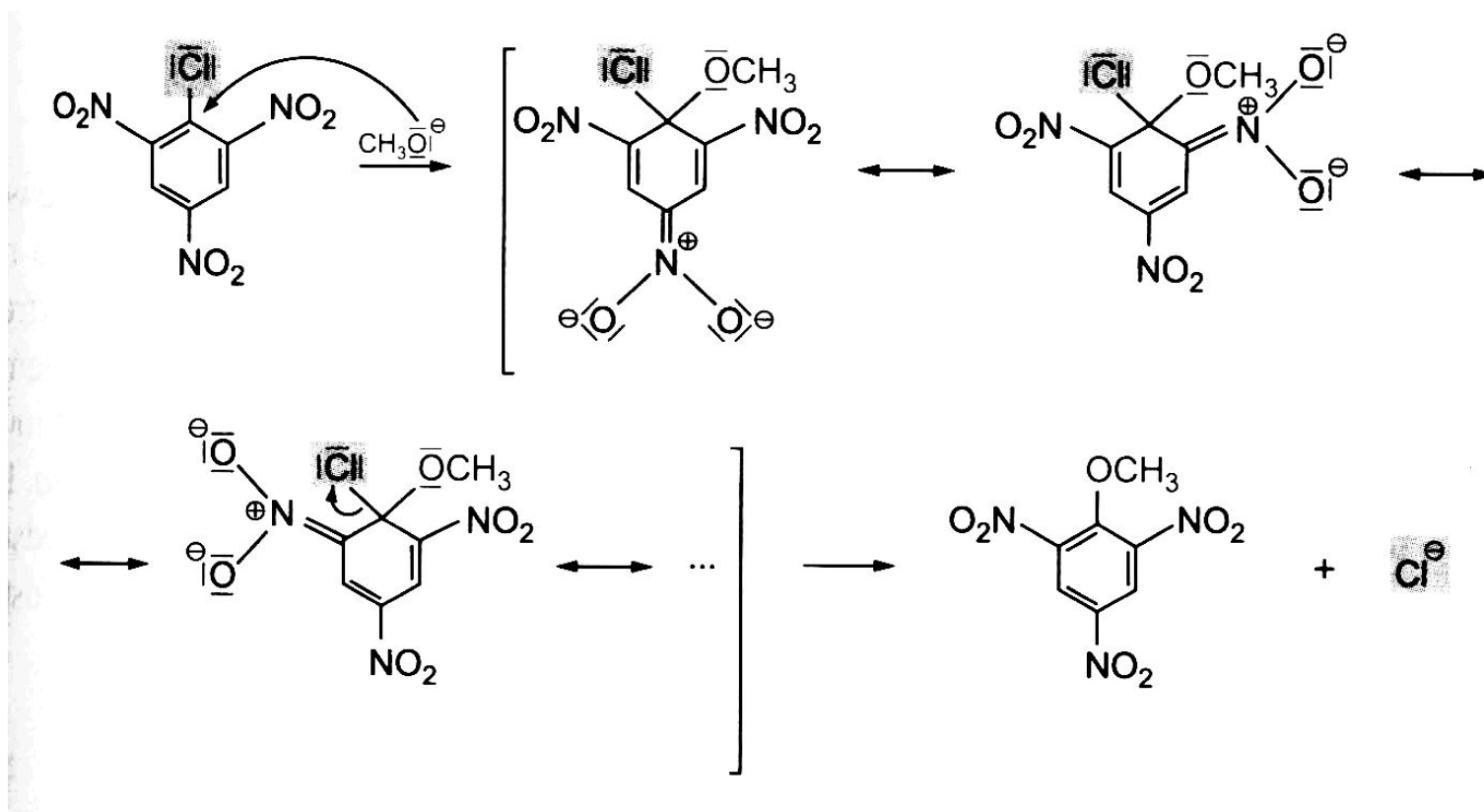
Otrzymywanie halogenków aromatycznych

1. Bezpośrednie chlorowcowanie benzenu i związków aromatycznych (wprowadzanie tylko chloru i bromu)
2. Podstawienie soli diazoniowych



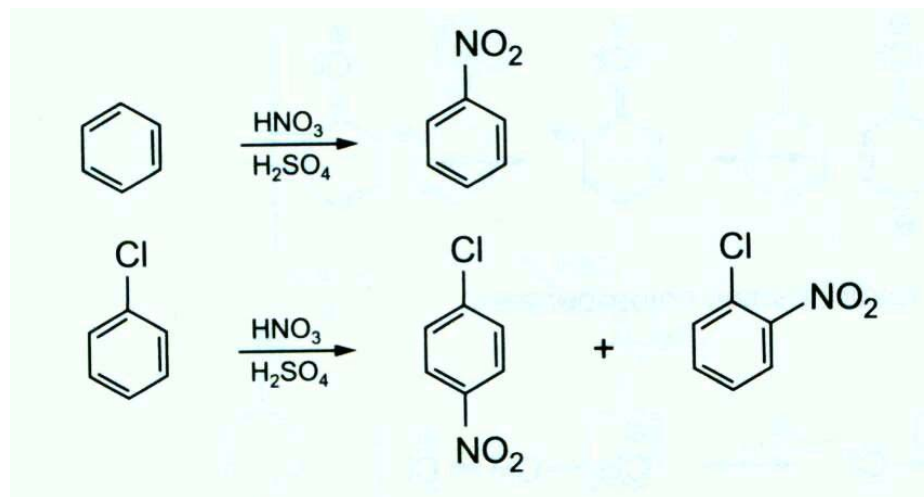
Substytucja nukleofilowa w związkach aromatycznych

Obecność sprzężonego układu elektronów aromatycznych zmniejsza ładunek dodatni na atomie węgla, połączonym z chlorowcem. Dla niepodstawionego chlorobenzenu, substytucja nukleofilowa nie zachodzi. Możliwa jest ona przy obecności podstawników wyciągających elektrony:

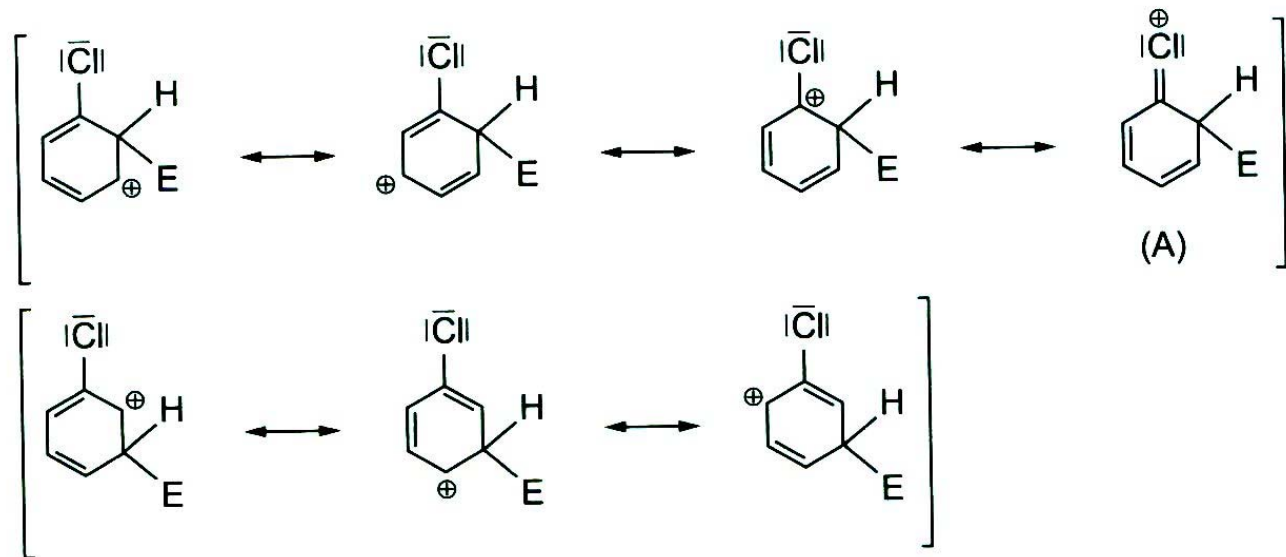


Substytucja elektrofilowa halogenopochodnych arenów

Porównanie substytucji elektrofilowej dla benzenu i chlorobenzenu.

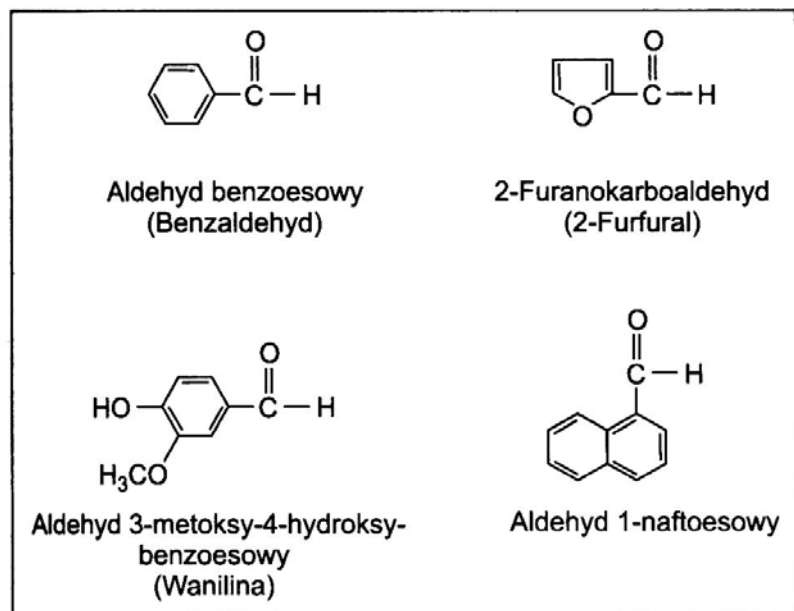
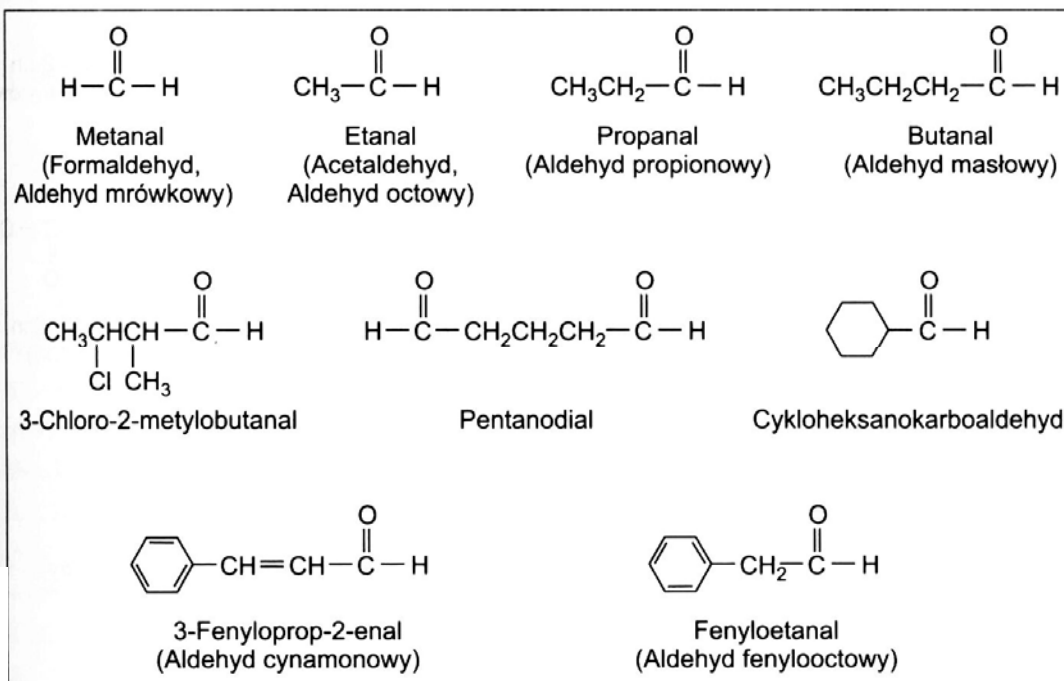


Struktury rezonansowe przy podstawieniu w pozycję orto i meta. Pozycje uprzywilejowane: orto i para.



Aldehydy i ketony – związki z karbonylową grupą funkcyjną (C=O)

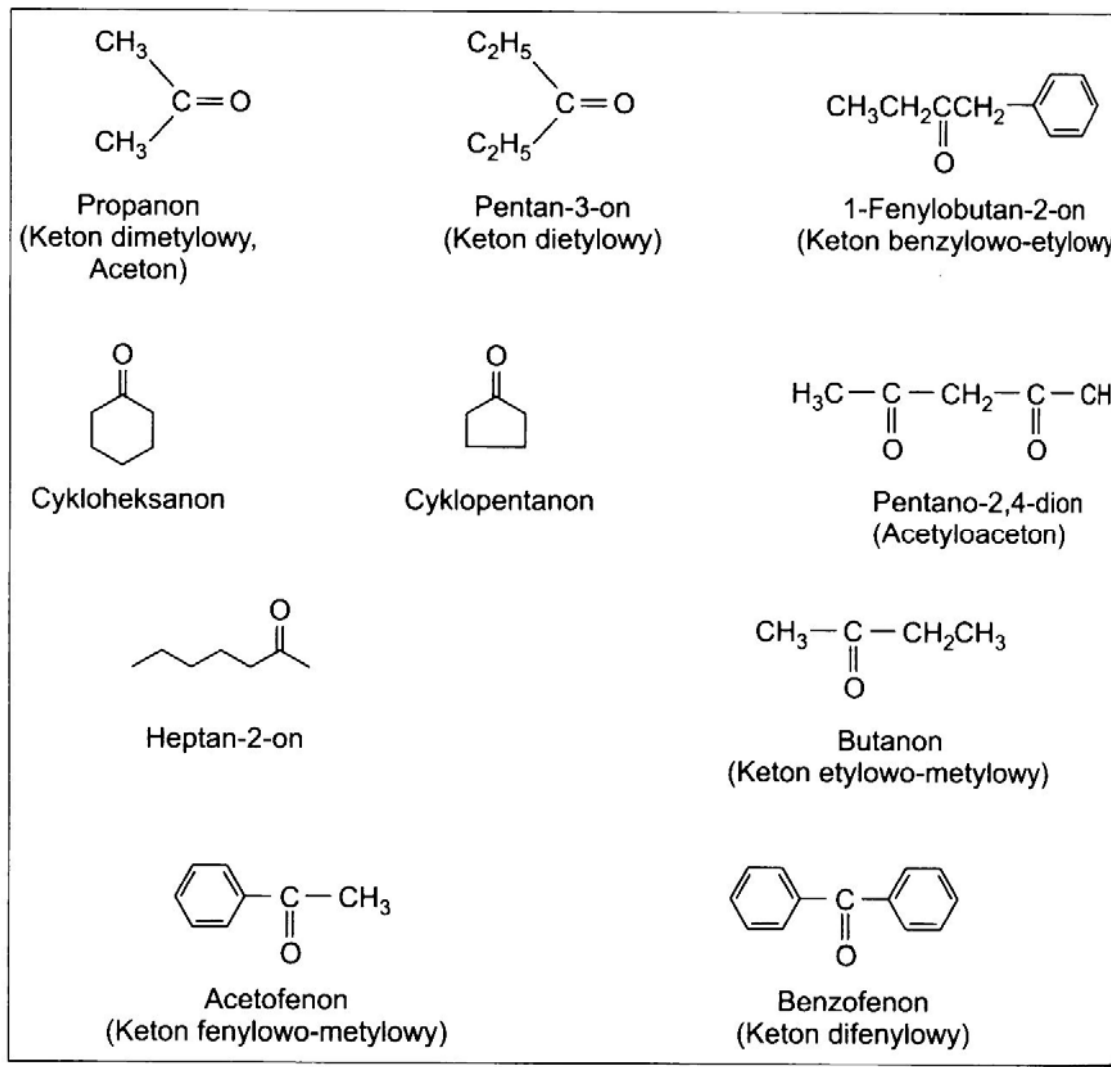
Aldehydy powstają podczas niepełnego utleniania alkoholi pierwszorzędowych. Posiadają one przy grupie karbonylowej przynajmniej jeden wodór.



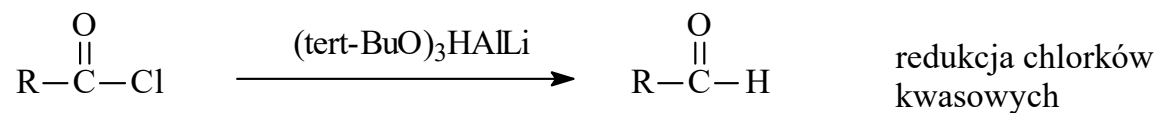
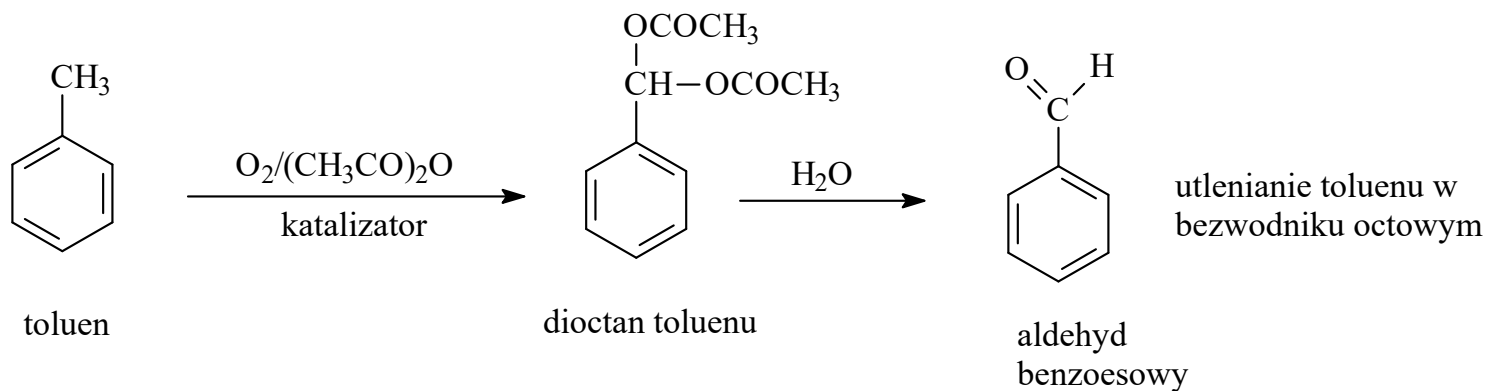
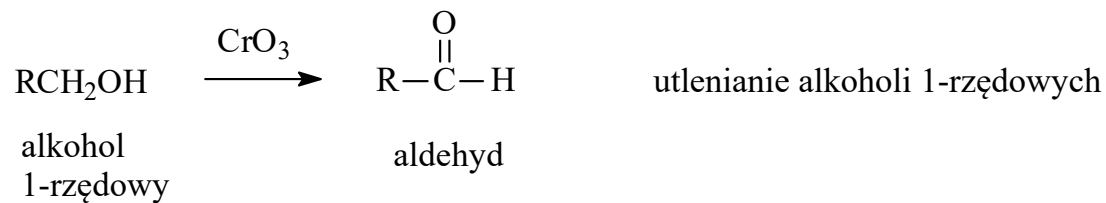
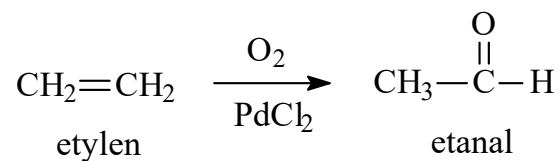
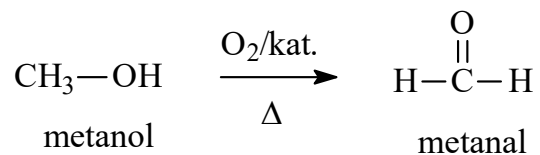
Nazwy aldehydów tworzy się od nazw węglowodorów dodając końcówkę -al, lub od nazw kwasów dodając słowo: aldehyd.

Ketony powstają w wyniku utleniania alkoholi drugorzędowych. Grupa karbonylowa jest połączona z dwoma podstawnikami węglowodorowymi.

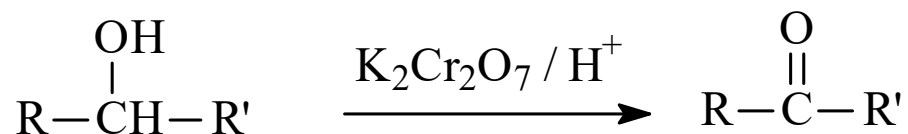
Nazwy ketonów tworzy się od nazw węglowodorów dodając końcówkę –on, poprzedzoną numerem, lub od słowa keton osobno traktując podstawniki przy grupie karbonylowej.



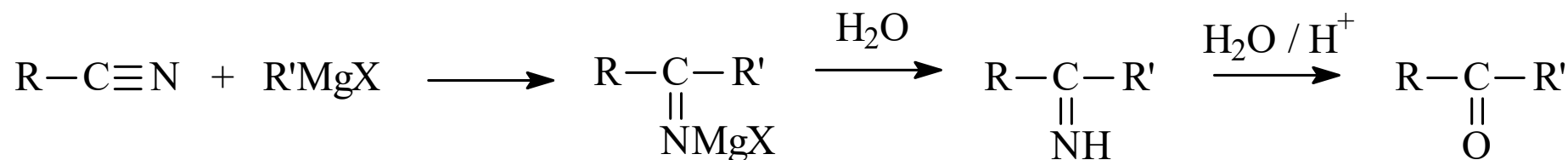
Otrzymywanie aldehydów.



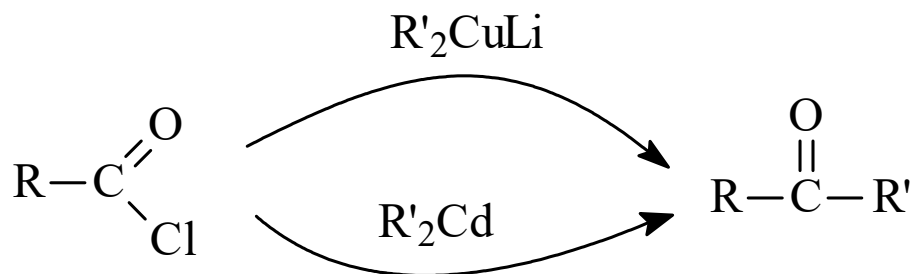
Otrzymywanie ketonów



Utlenianie alkoholi
drugorzędowych



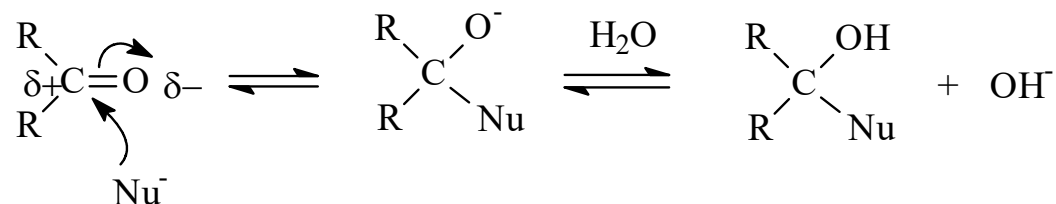
Addycja związków Grignarda
do nitryli i hydroliza iminy



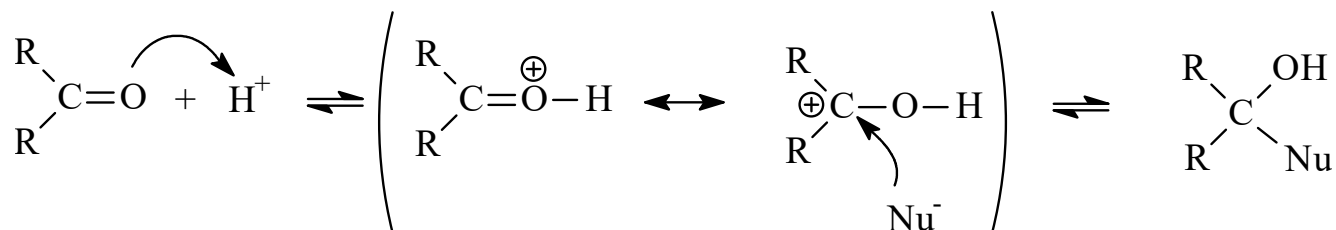
Reakcje chlorków kwasowych
ze związkami metaloorganicznymi

Addycja nukleofilowa do grupy karbonylowej

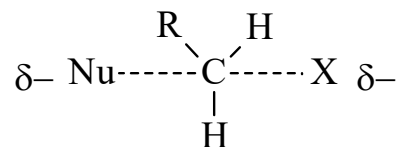
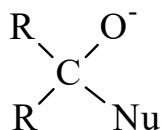
Addycja nukleofilowa w środowisku obojętnym



Addycja nukleofilowa w środowisku kwaśnym

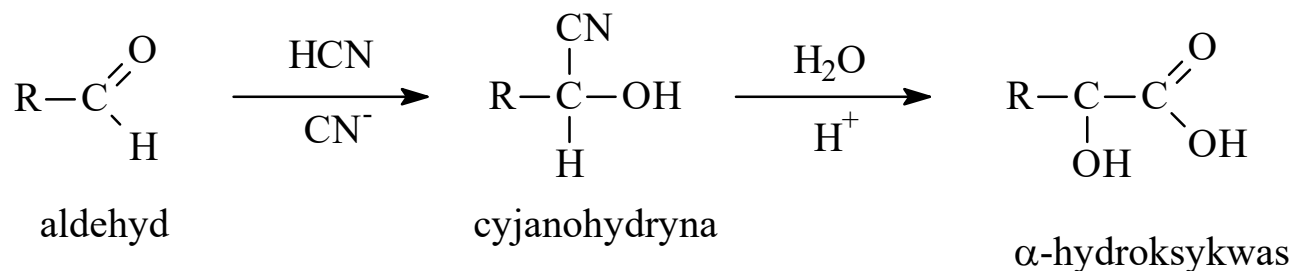


Prównanie addycji i substytucji S_N2

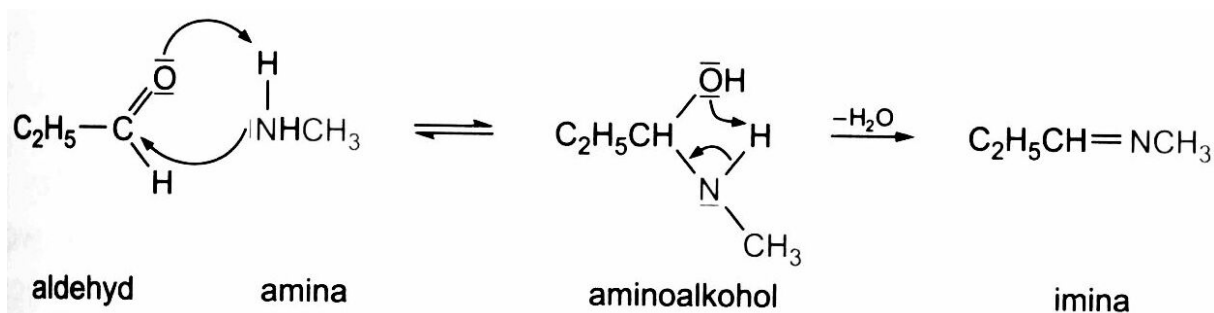
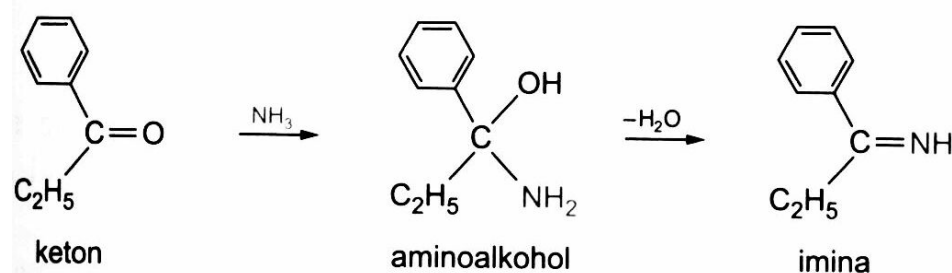


Reakcje addycji nukleofilowej do grupy karbonylowej

1. Addycja cyjanowodoru – tworzenie cyjanohydryn i ich redukcja do pochodnych α -hydroksykwasów

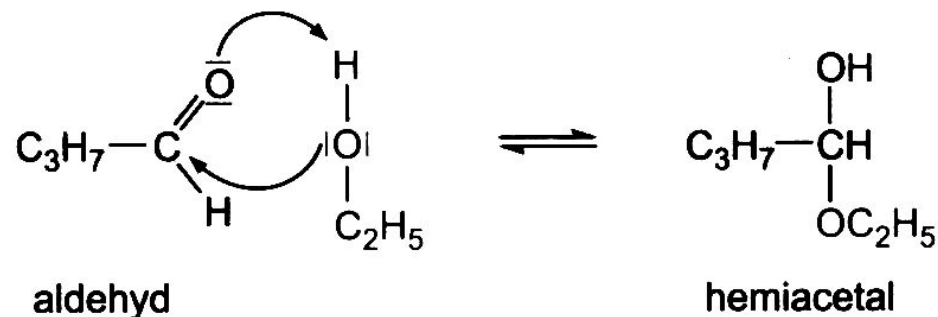


2. Addycja amoniaku i amin – tworzenie imin

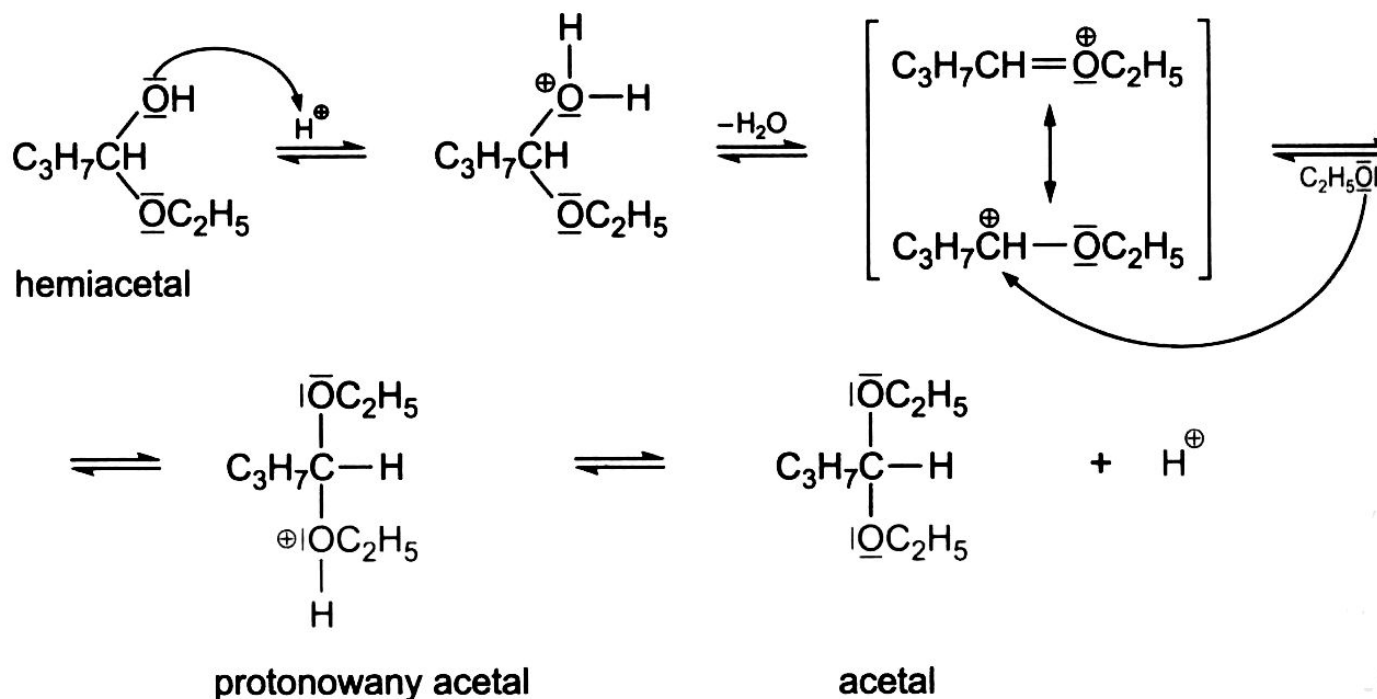


3. Addycja alkoholi – tworzenie hemiacetali i acetalu

Alkohole samorzutnie reagują z aldehydami, tworząc hemiacetale.

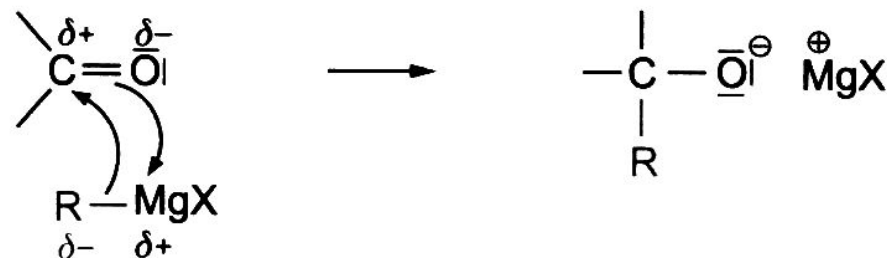


Natomiast w obecności kwasu aldehyd może przyłączyć drugą cząsteczkę alkoholu i utworzyć acetal z wydzieleniem cząsteczki wody.

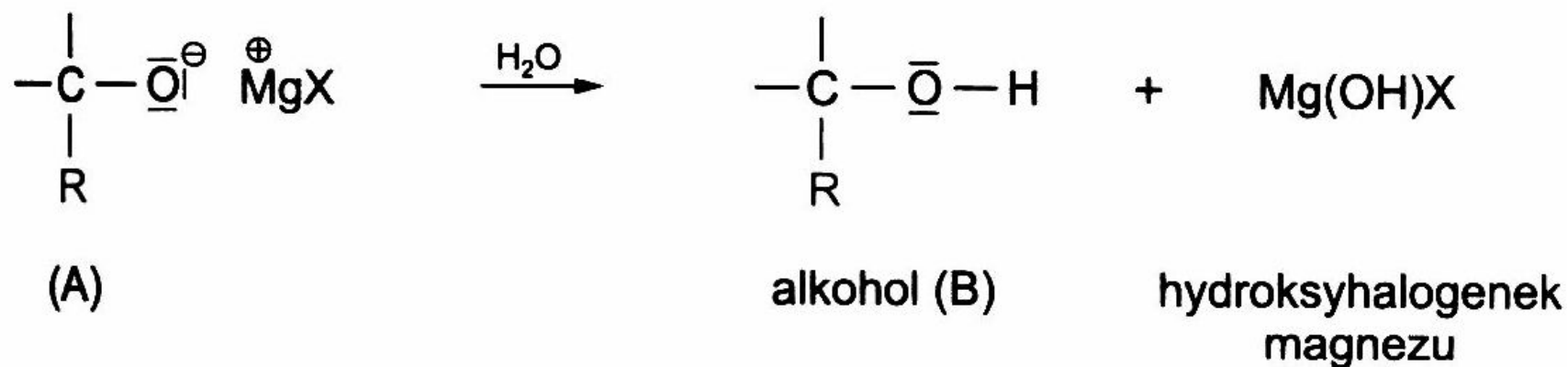


4. Addycja związków magnezoorganicznych – reakcja Grignarda

Mechanizm addycji
związku Grignarda

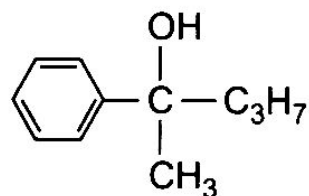


halogenek alkylomagnezu

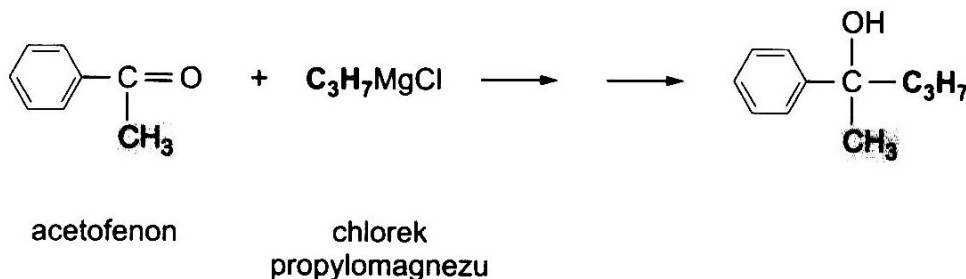


Projektowanie syntezy Grignarda

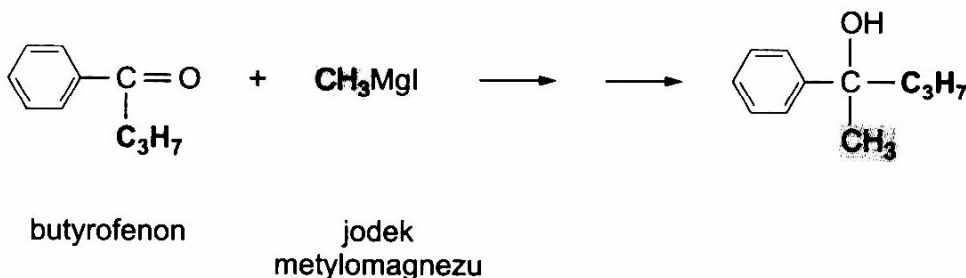
1. Halogenek propylomagnezu i acetofenon



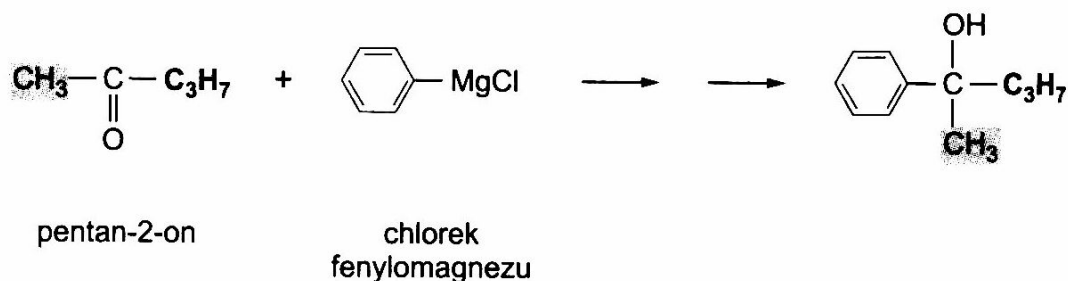
2-fenylopentan-2-ol



2. Halogenek metylomagnezu i butyrofenon



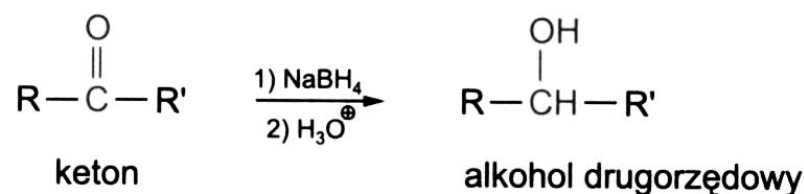
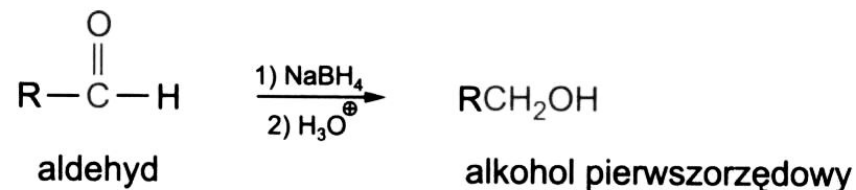
3. Halogenek fenylomagnezu i pentan-2-on



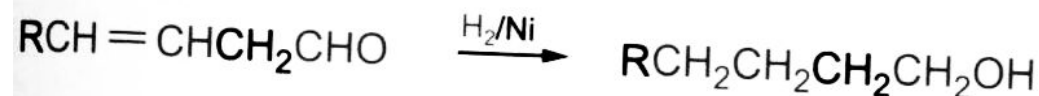
Aby otrzymać alkohol o konkretnej strukturze, można przeprowadzić reakcję Grignarda na różne sposoby, wychodząc z różnych substratów.

Redukcja związków karbonylowych

1. Redukcja wodorkami do alkoholi

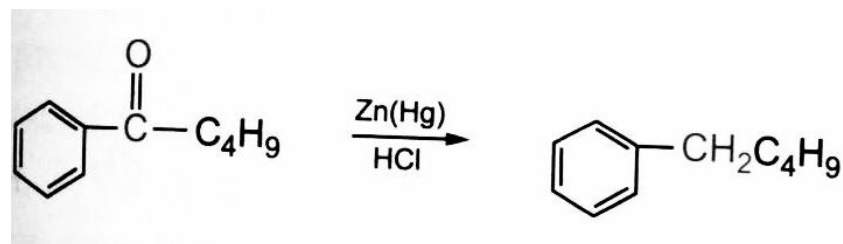


2. Redukcja wodorem



3. Redukcja do węglowodorów:

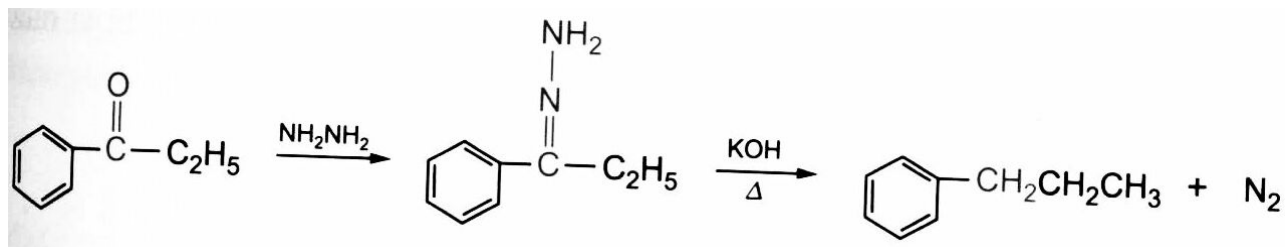
a) Reakcja Clemmensena



b) Reakcja

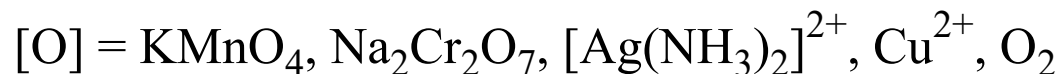
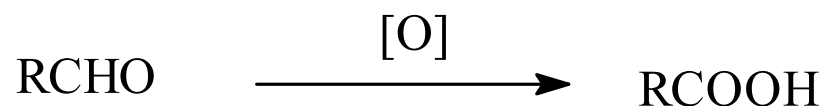
Wolffa-Kiznera

Wykład 6



Utlenianie związków karbonylowych

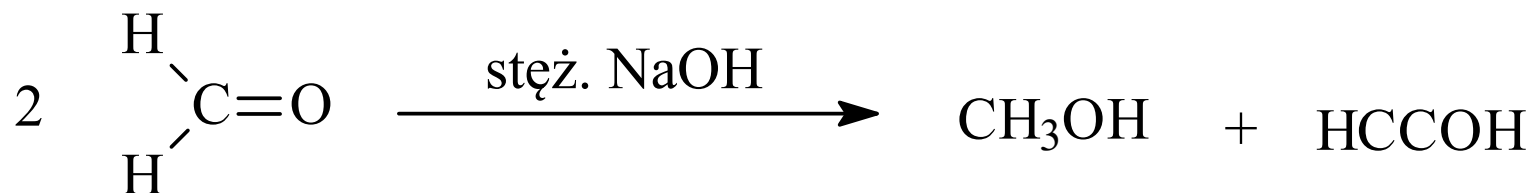
1. Aldehydy utleniają się do kwasów karboksylowych. Jako utleniacze mogą występować: manganian (VII) potasu, dichromian sodu, odczynnik Tollensa (kompleks jonów srebra i amoniaku), odczynnik Trommera (jony Cu^{2+}).



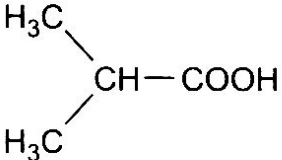
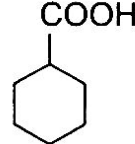
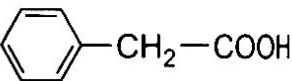
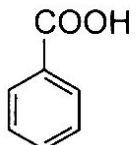
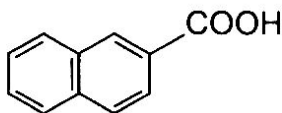
2. Metyloketony ulegają reakcji haloformowej z chlorem lub bromem z utworzeniem kwasu o łańcuchu krótszym o jeden atom węgla.

Reakcja dysproporcjonowania. Reakcja Canizzaro.

Aldehydy nie zawierające wodorów α w środowisku zasadowym ulegają reakcji dysproporcjonowania. Jedna cząsteczka aldehydu utlenia się do kwasu, podczas gdy druga redukuje się do alkoholu.



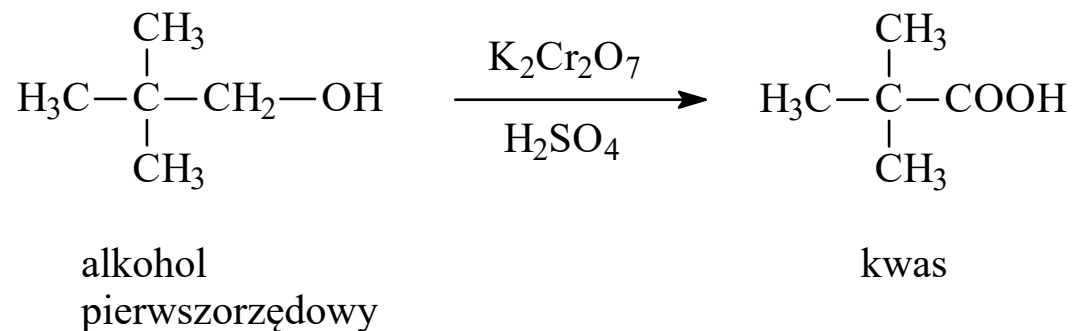
Kwasy karboksylowe – grupa funkcyjna: -COOH

HCOOH Kwas metanowy (Mrówkowy)	CH_3COOH Kwas etanowy (Octowy)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ Kwas propanowy (Propionowy)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ Kwas butanowy (Masłowy)
			
Kwas 2-metylopropanowy (Izomasłowy)	Kwas cykloheksanokarboksylowy	Kwas fenylooctowy	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ Kwas oktadec-9-enowy (Oleinowy)		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ Kwas oktadekanowy (Stearynowy)	
			
Kwas benzoesowy		Kwas 2-naftoesowy	

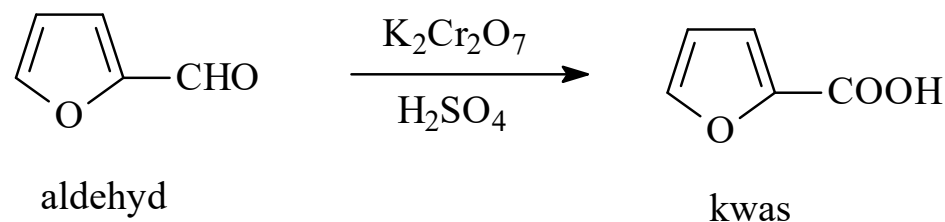
Otrzymywanie kwasów

1. Reakcje utleniania

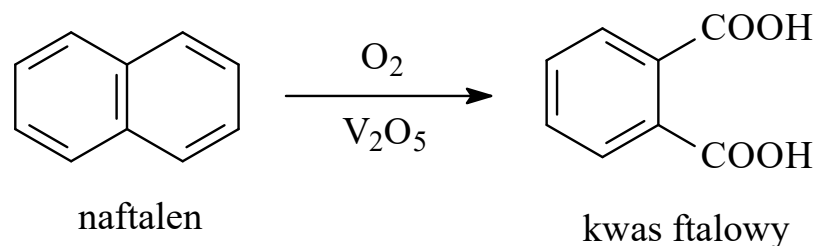
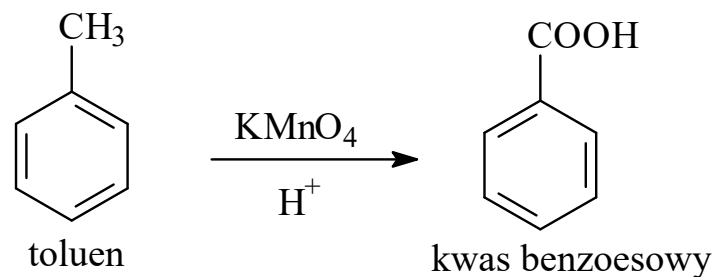
a) utlenianie alkoholi pierwszorzędowych



b) utlenienie aldehydów

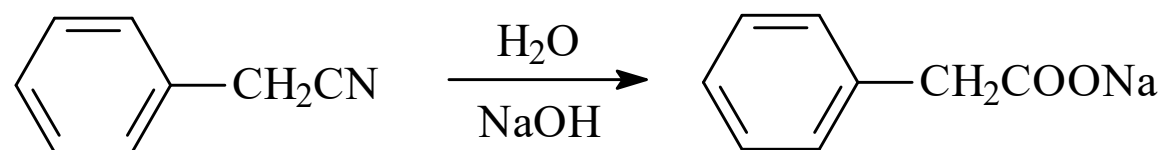
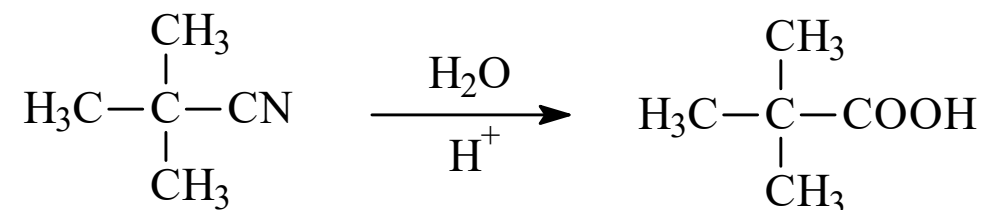


c) utlenianie związków aromatycznych

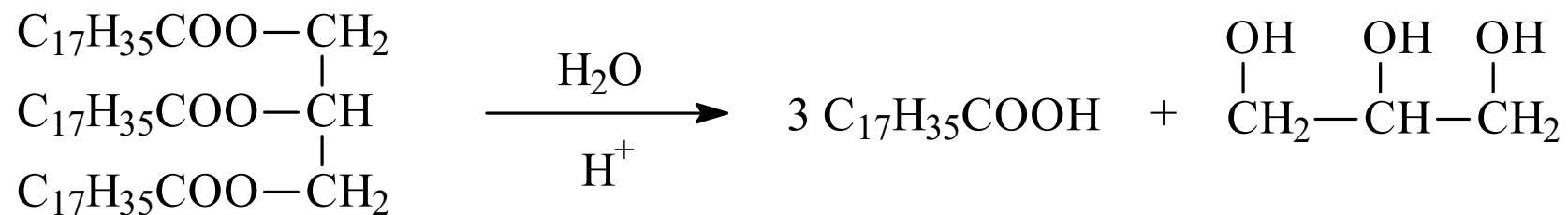


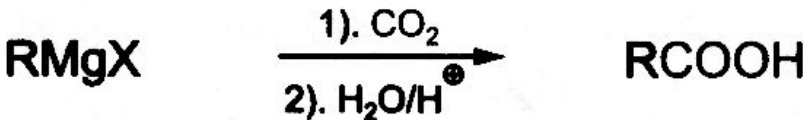
2. Reakcje hydrolizy

a) Hydroliza nitryli

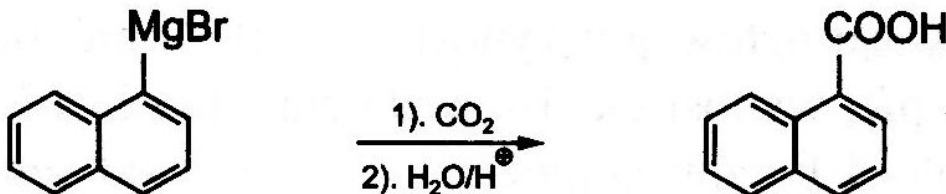
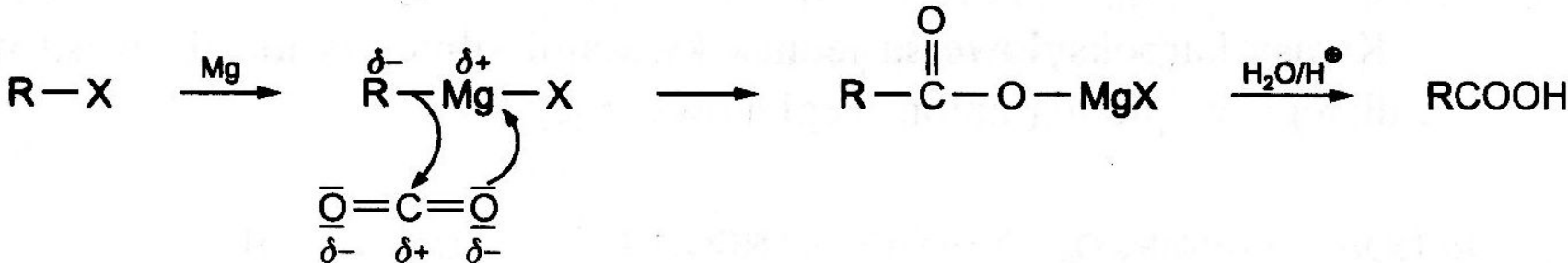


b) Hydroliza pochodnych kwasów (estrów, bezwodników, chlorków)



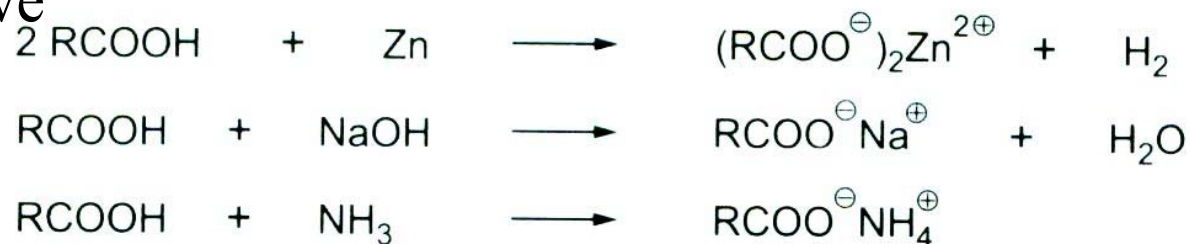
[illegible]

Mechanism:

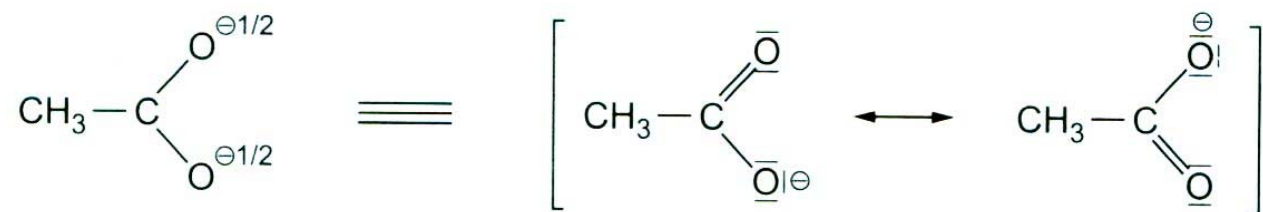


Reakcje kwasów karboksylowych

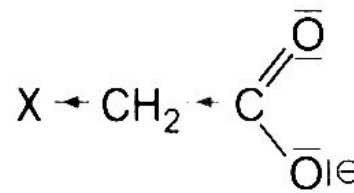
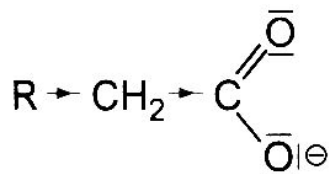
1. Reakcje z rozerwaniem wiązania O–H, reakcje kwasowo-zasadowe



Anion karboksylanowy jest stabilizowany przez rezonans:

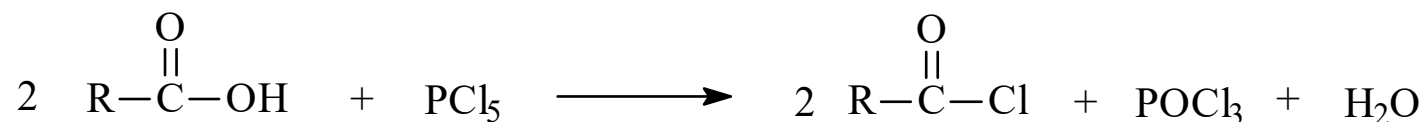
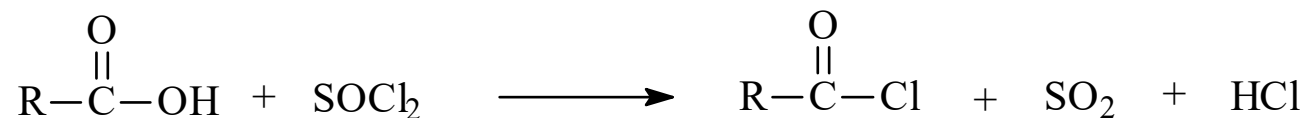


O mocy kwasu decydują podstawniki: elektronodonorowe osłabiają moc kwasów, a elektronoakceptorowe – wzmacniają.

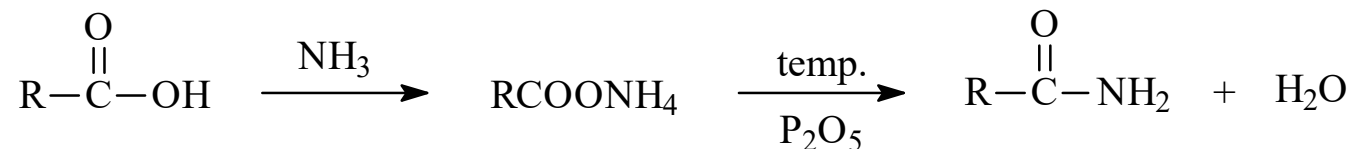


2. Reakcje z rozerwaniem wiązania C–O. Podstawienie grupy hydroksylowej.

a) tworzenie chlorków kwasowych:

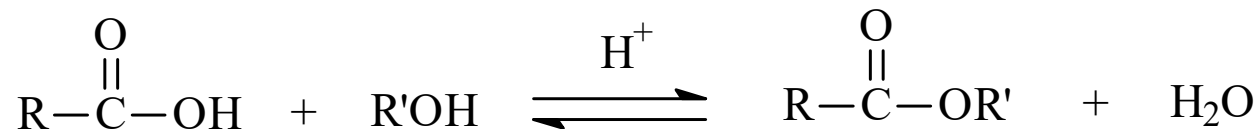


b) tworzenie amidów:

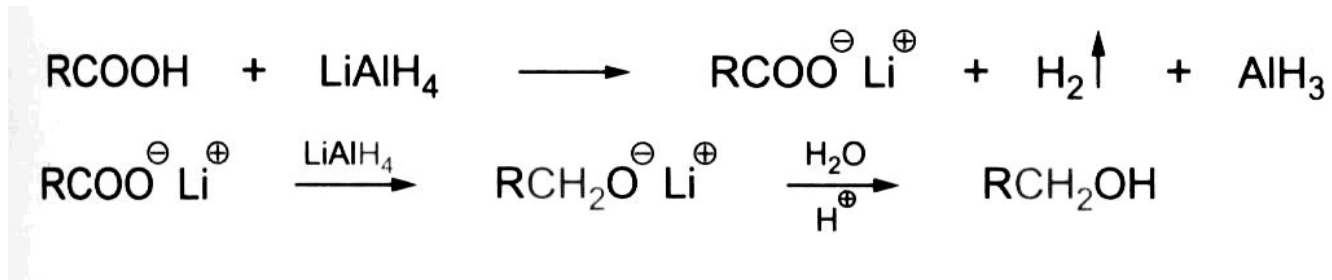


c) tworzenie bezwodników kwasowych

d) tworzenie estrów:

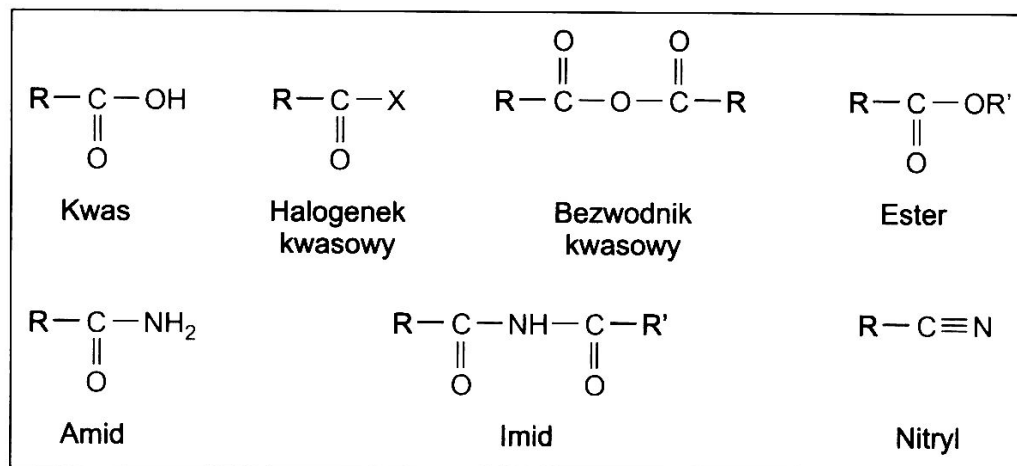


3. Redukcja grupy karboksylowej za pomocą glinowodoru litu.

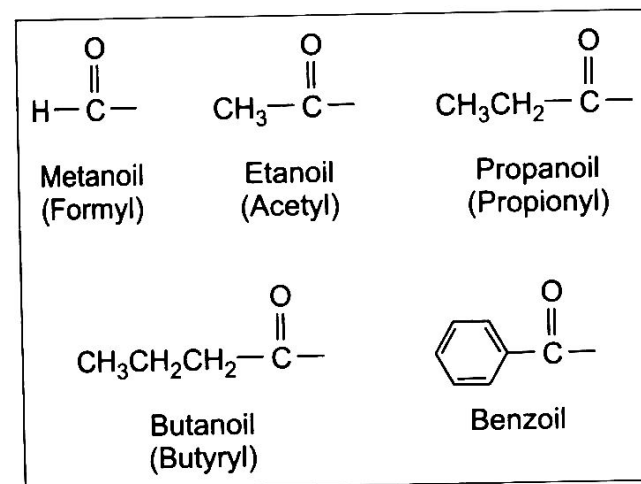


Ze względu na wybuchowość pierwszego etapu redukcji, najczęściej redukuje się estry zamiast wolnych kwasów karboksylowych.

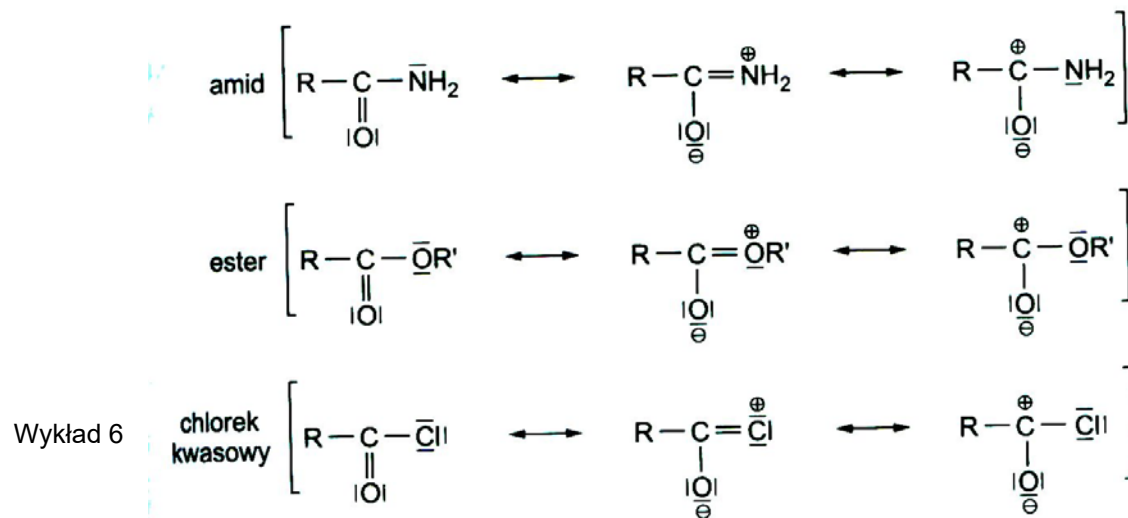
Pochodne kwasów karboksylowych to takie związki, które mogą hydrolizować do kwasów.

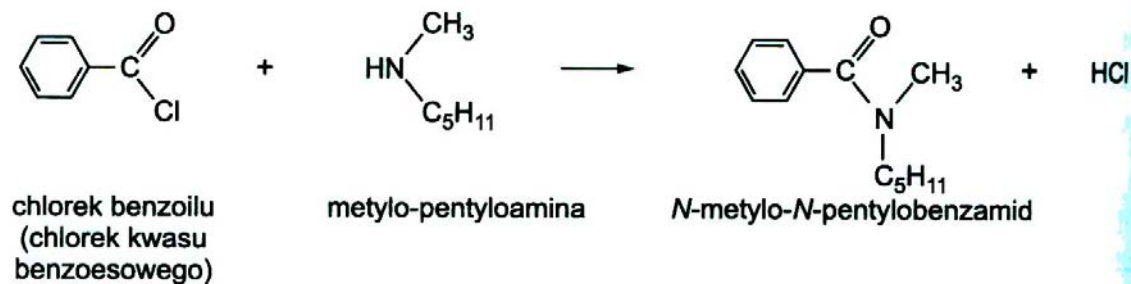
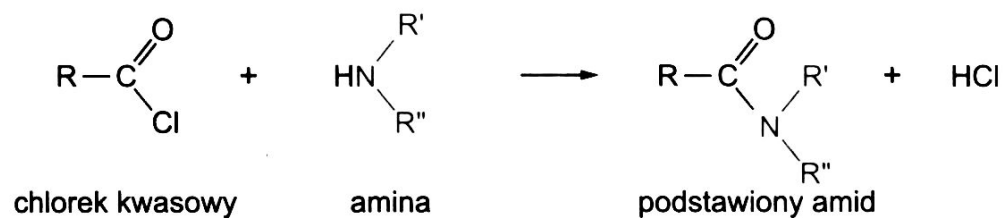
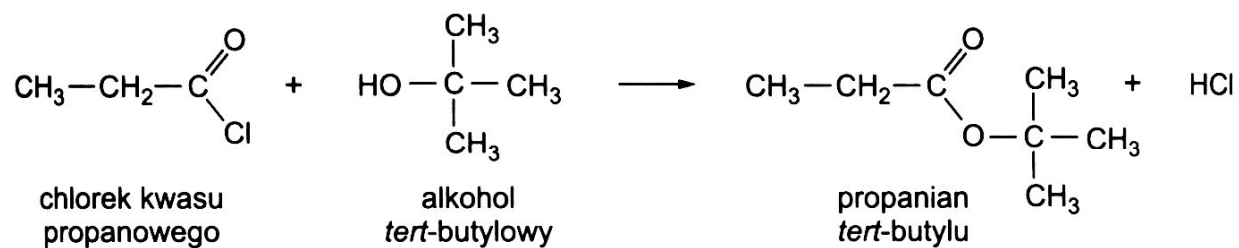
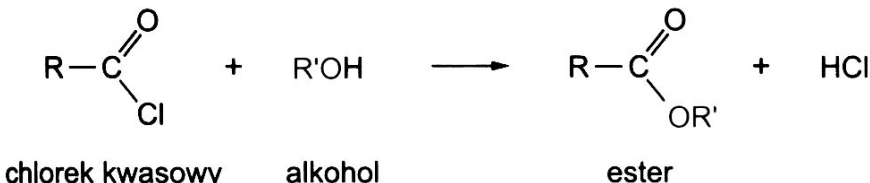


Nazwy grup acylowych

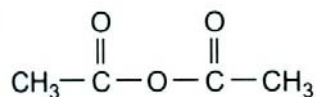


Stabilizowanie grupy acylowej

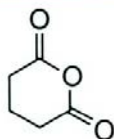




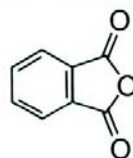
Bezwodniki kwasowe i ich reakcje



Bezwodnik kwasu octowego
(Bezwodnik octowy)



Bezwodnik kwasu
pentanodiowego
(Bezwodnik glutarowy)

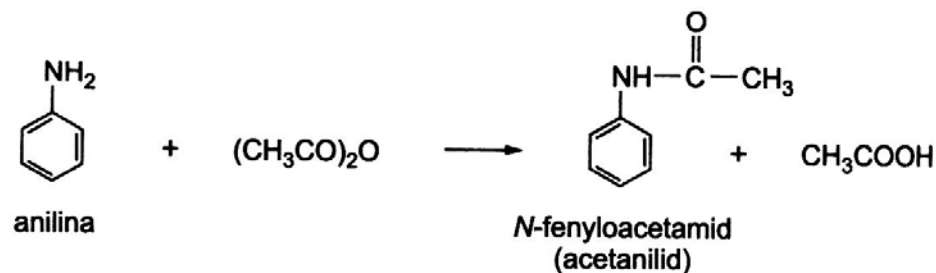
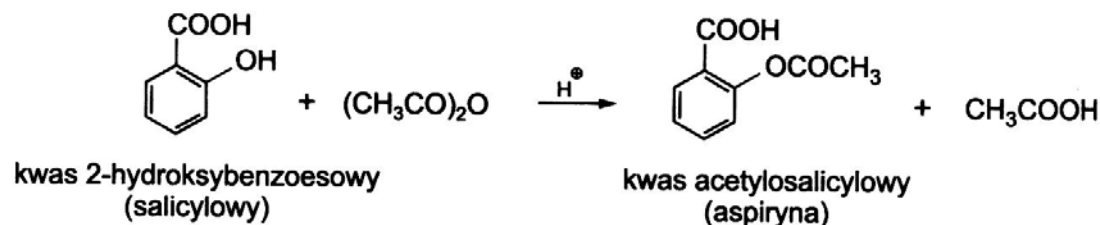
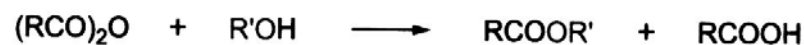


Bezwodnik
ftalowy

Przykładowe bezwodniki kwasowe

Reakcje bezwodników kwasowych z alkoholami dają estry,

a z aminami dają amidy

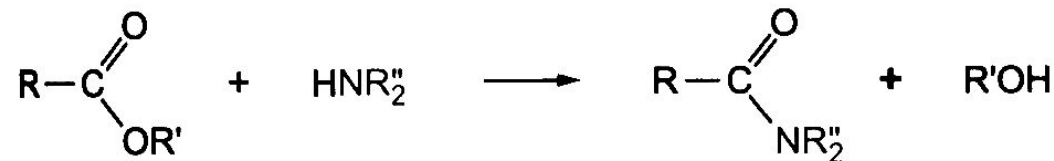
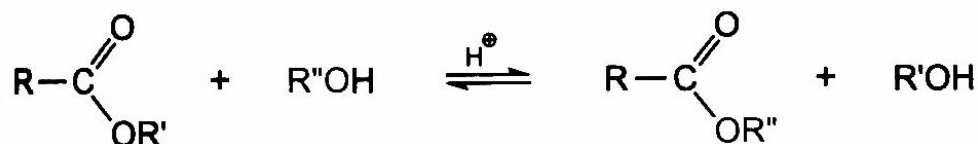
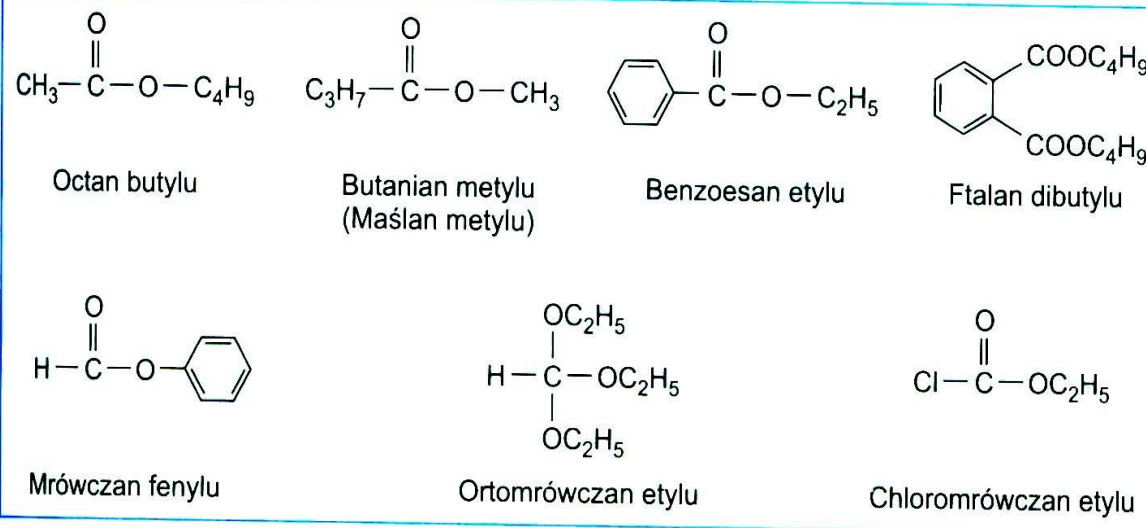


Estry to związki powstałe w wyniku reakcji kwasów z alkoholami.

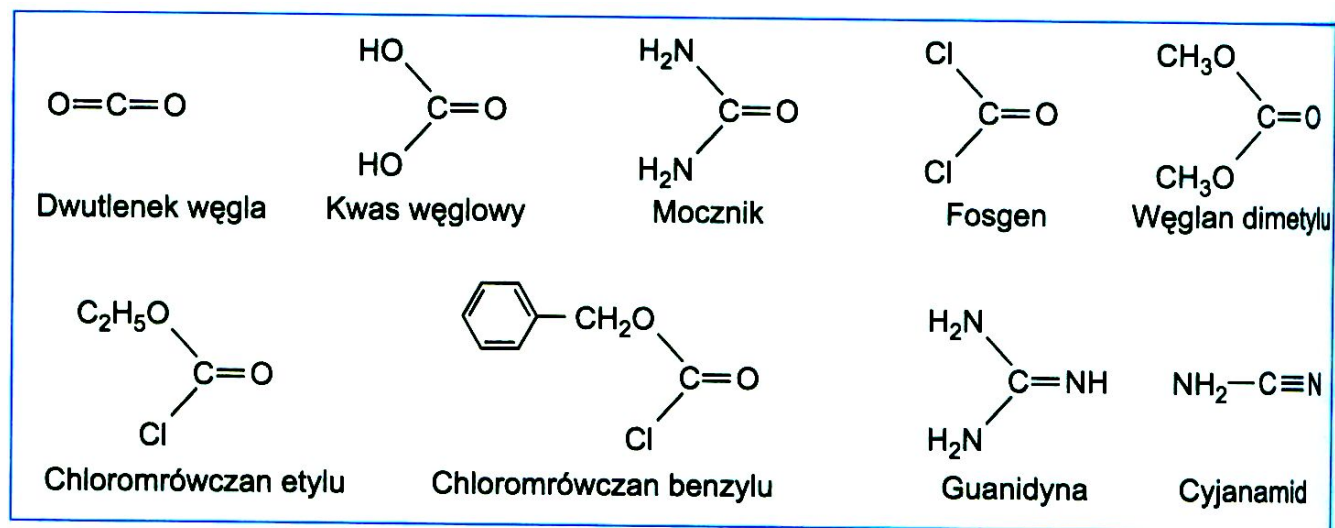
Ortoestry to estry zawierające trzy reszty alkoholowe przy grupie karboksylowej.

Reakcje transestryfikacji

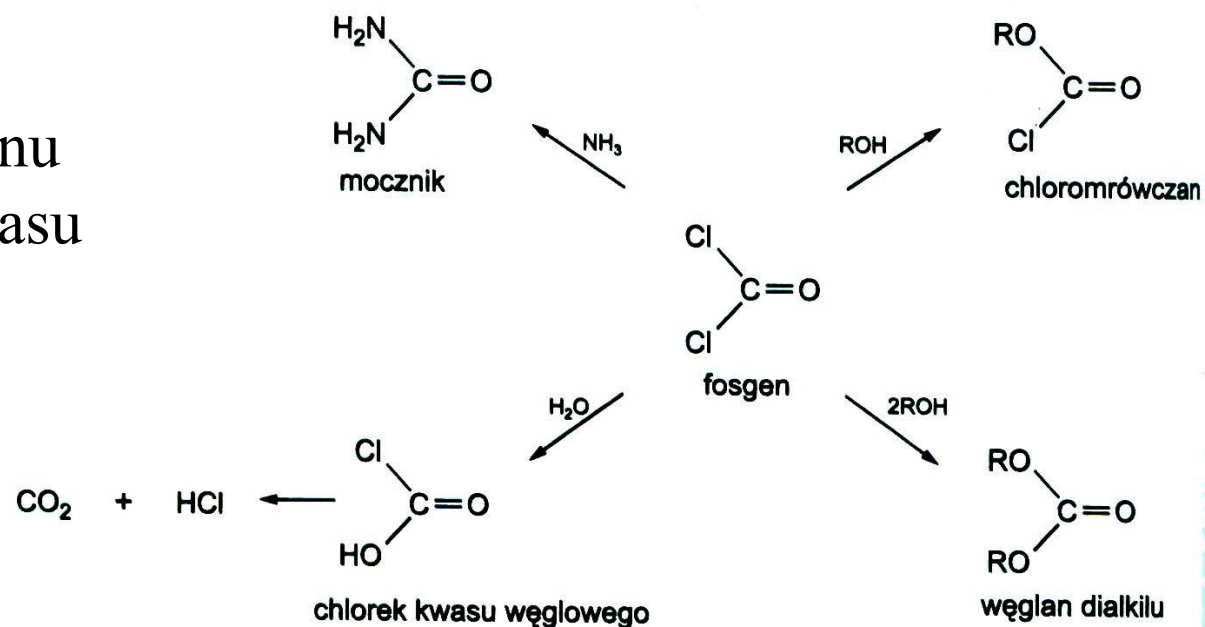
Tworzenie amidów



Pochodne kwasu węglowego



Reakcje fosgenu (dichlorku kwasu węglowego)



Kwasy wielofunkcyjne

-wielokarboksylowe

-hydroksykwasy

-aminokwasy

-ketokwasy

-kwasy nienasycone

Kwasy te najczęściej
są biologicznie
aktywne.

