

**HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW** F-; Cl-; Br-; I-

$\begin{matrix} \text{sp}^2 \\ | \\ -\text{C}-\text{X} \\ | \end{matrix}$

+δ    -δ

**DŁUGOŚĆ WIĄZANIA WĘGIEL – HALOGEN**

$\text{CH}_3-\text{F}$	1.39 Å
$\text{CH}_3-\text{Cl}$	1.78 Å
$\text{CH}_3-\text{Br}$	1.93 Å
$\text{CH}_3-\text{I}$	2.14 Å

**HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW** F-; Cl-; Br-; I-

**WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE:**

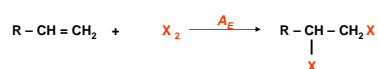
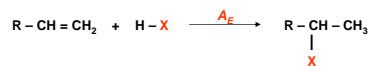
- ❖ stan skupienia w temp. pokojowej – ciecze; z wyjątkiem  $\text{CH}_3\text{Cl}$  i  $\text{CH}_3\text{Br}$ , które są gazami
- ❖ temp. wrzenia:  $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{F}$
- ❖ wrażliwe na światło – pod wpływem światła często ulegają rozkładowi
- ❖ nie rozpuszczają się w wodzie:
  - chloroalkany – lżejsze od wody
  - bromo- i jodoalkany – cięższe od wody
- ❖ lotne halogenoalkany są lakrymatorami

### HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW

F-; Cl-; Br-; I-

#### OTRZYMYWANIE

❖ REAKCJE PRZYŁĄCZENIA **CHLOROWCA** LUB **CHLOROWCO**WODORU DO ALKENÓW



### HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW

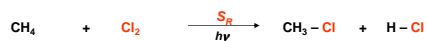
F-; Cl-; Br-; I-

#### OTRZYMYWANIE

❖ REAKCJE PODSTAWIENIA **CHLOROWCEM** ATOMU WODORU W ALKANACH



#### PRZYKŁADY

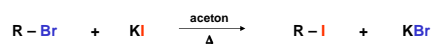
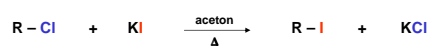
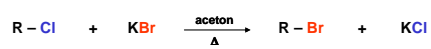


### HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW

F-; Cl-; Br-; I-

#### OTRZYMYWANIE

❖ REAKCJE WYMIANY **CHLOROWCA**



### HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW

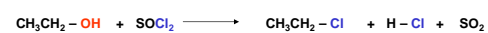
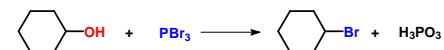
F-; Cl-; Br-; I-

#### OTRZYMYWANIE

❖ REAKCJE PODSTAWIENIA **GRUPY HYDROKSYLOWEJ** W ALKOHOŁACH



#### PRZYKŁADY



**HALOGENOPCHODNE WĘGLOWODORÓW** F-; Cl-; Br-; I-

REAKCJE

1. REAKCJE Z ODCZYNNIKAMI NUKLEOFILOWYMI

$$\text{Nu}^{\ominus} + \text{R-X} \longrightarrow \text{R-Nu} + \text{X}^{\ominus}$$

NUKLEOFIL

SUBSTRAT  
HALOGENEK ALKILU

PRODUKT

GRUPA ODCHODZĄCA  
JON HALOGENKOWY

SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA

**SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA**

SZYBKOŚĆ I MECHANIZM SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ ZALEŻĄ OD:

- ❖ RODZAJU I STĘŻENIA NUKLEOFILA
- ❖ BUDOWY I STĘŻENIA SUBSTRATU – HALOGENKU ALKILOWEGO
- ❖ INNYCH CZYNNIKÓW – ROZPUSCZALNIKA, TEMPERATURY, ITP.

**SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA**

NUKLEOFIL – cząstki obojętne lub naładowane ujemnie z niewiążącą parą elektronów zdolną do utworzenia wiązania

$\text{H}_2\text{O}^{\ominus}, \text{R-OH}^{\ominus}, \text{HO}^{\ominus}, \text{R-O}^{\ominus}, \text{R-C}(\text{O})_2^{\ominus}$   
 $\text{R-SH}^{\ominus}, \text{HS}^{\ominus}$   
 $\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}, \text{C}\equiv\text{N}^{\ominus}$   
 $\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}$

$\text{RSi}^{\ominus}, \text{HSi}^{\ominus}, \text{I}^{\ominus}, \text{RO}^{\ominus}, \text{HO}^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}, \text{Cl}^{\ominus}, \text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}, \text{ROH}, \text{H}_2\text{O}$

NUKLEOFILOWOŚĆ

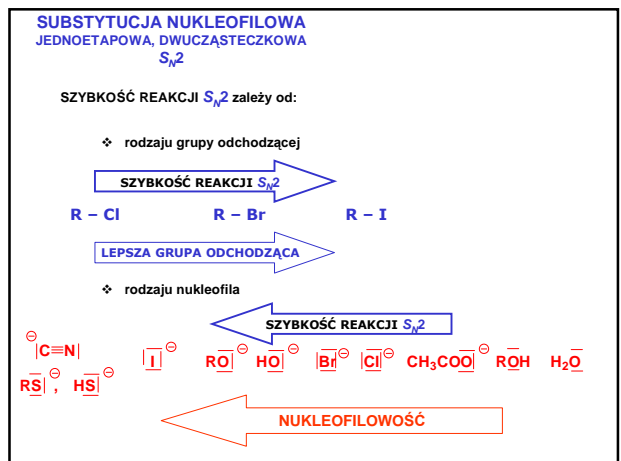
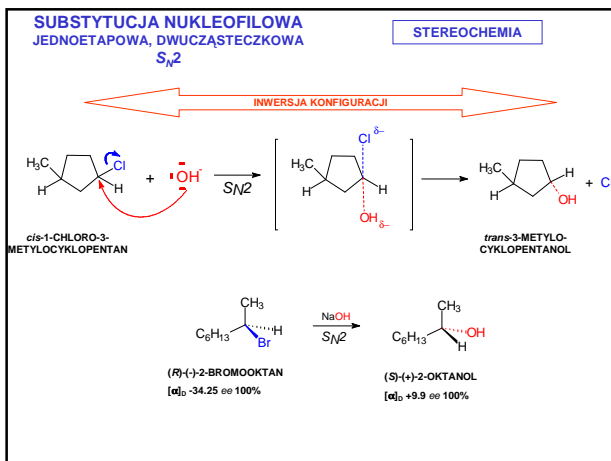
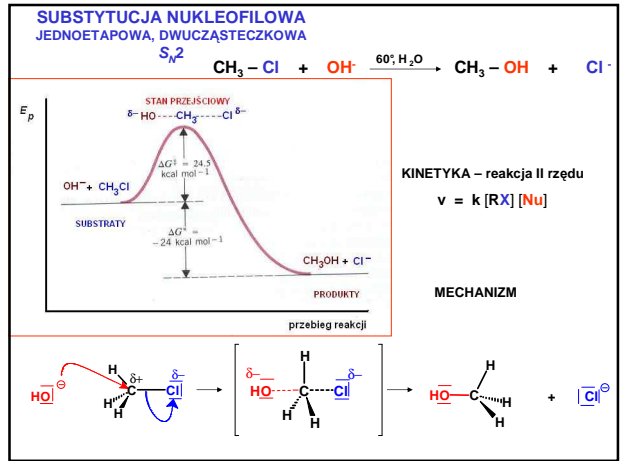
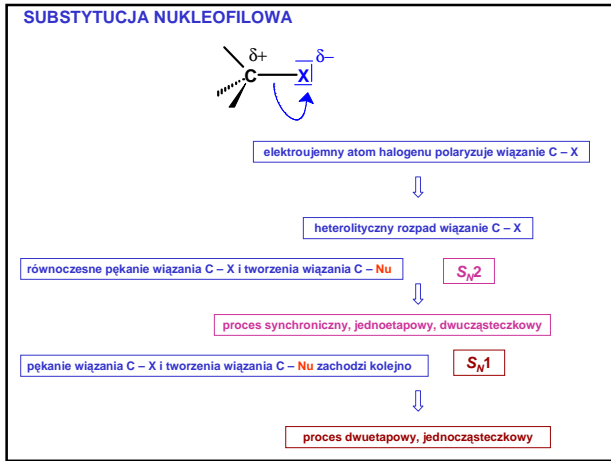
**SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA**

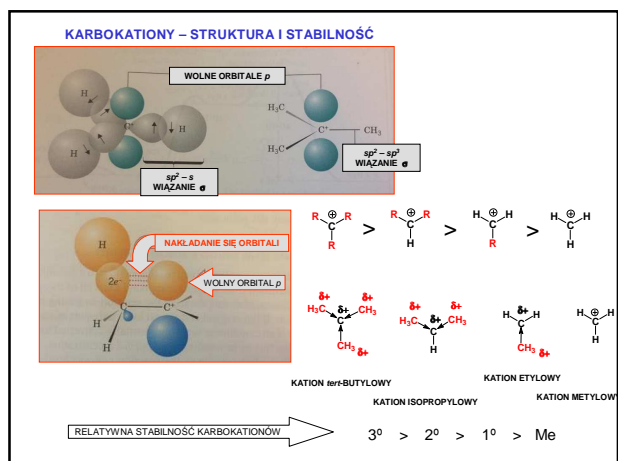
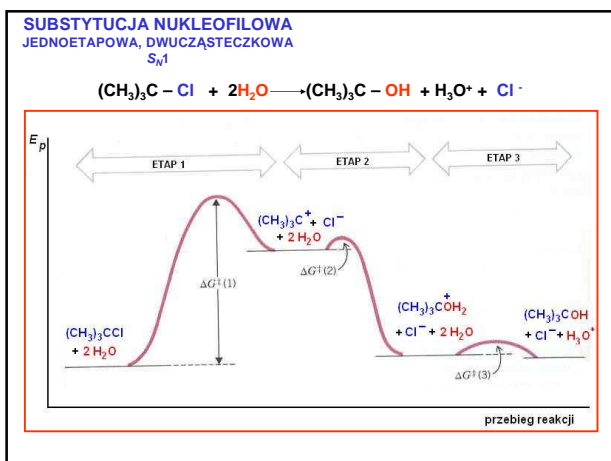
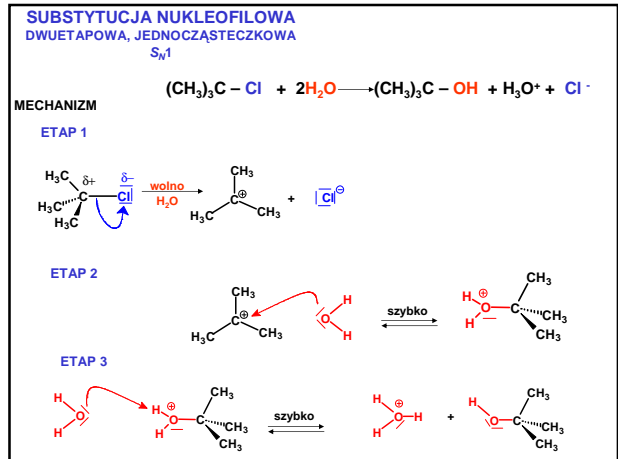
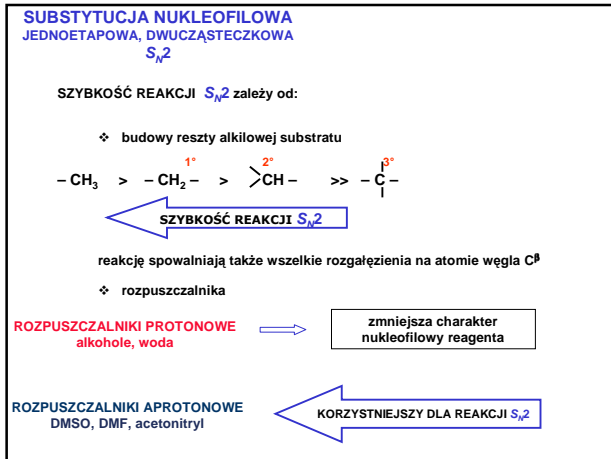
GRUPY ODCHODZĄCE Cl-    Br-    I-

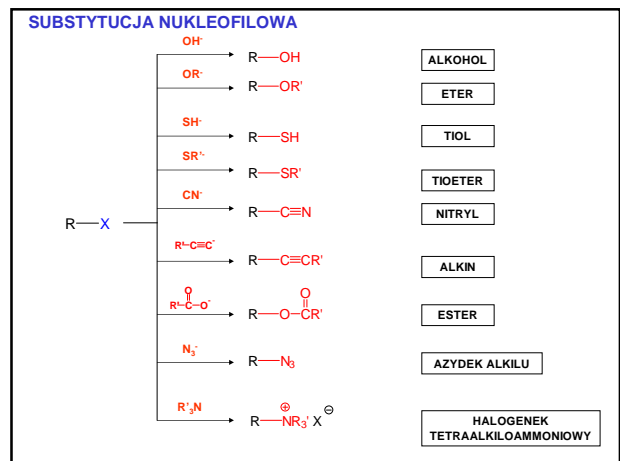
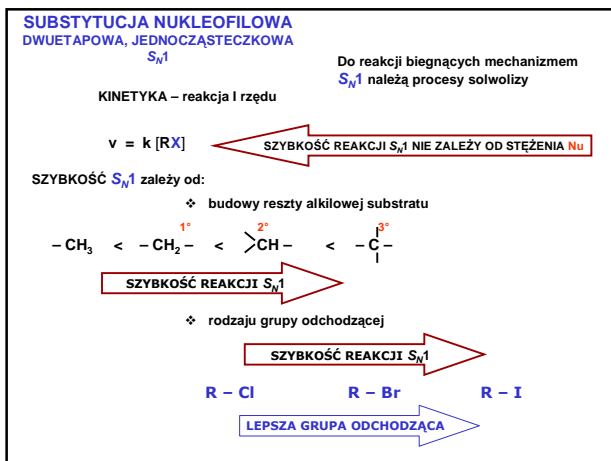
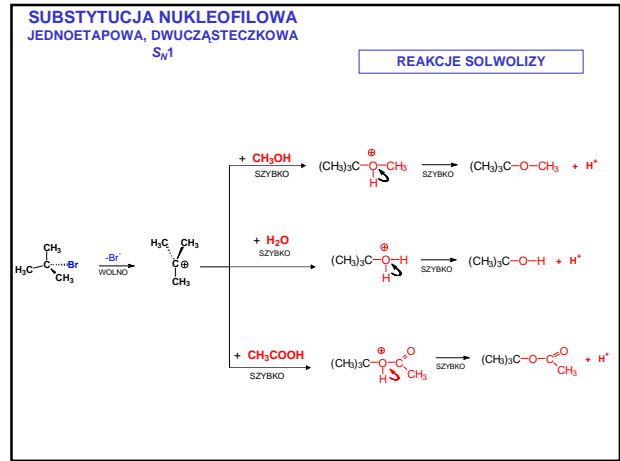
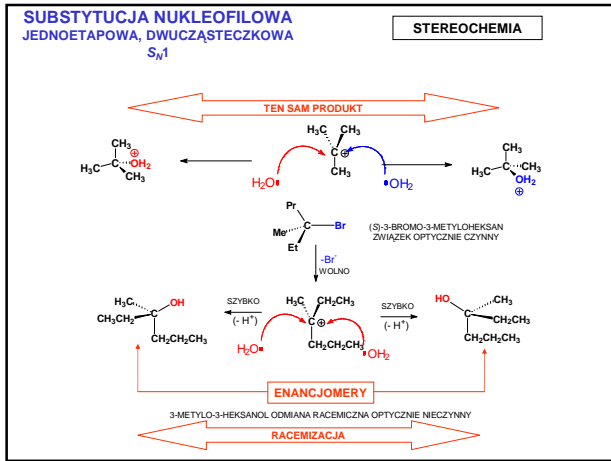
LEPSZA GRUPA ODCHODZĄCA

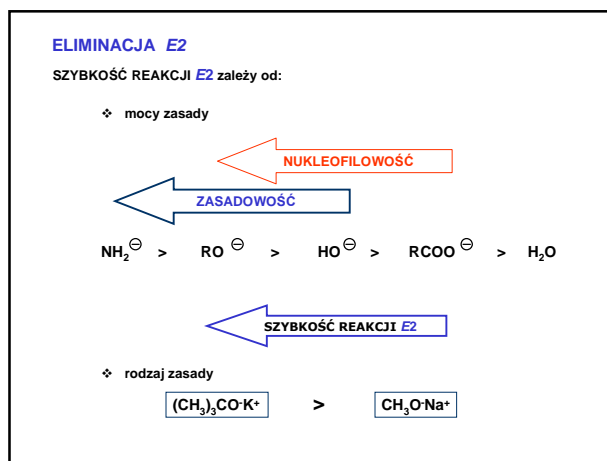
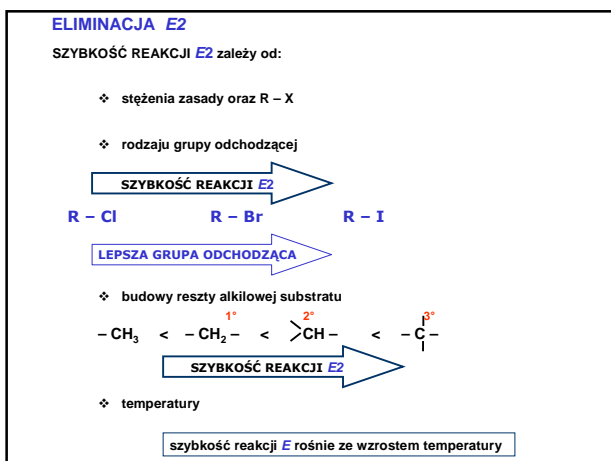
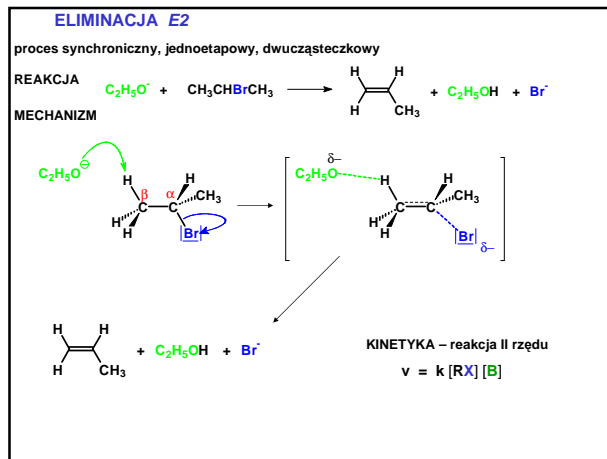
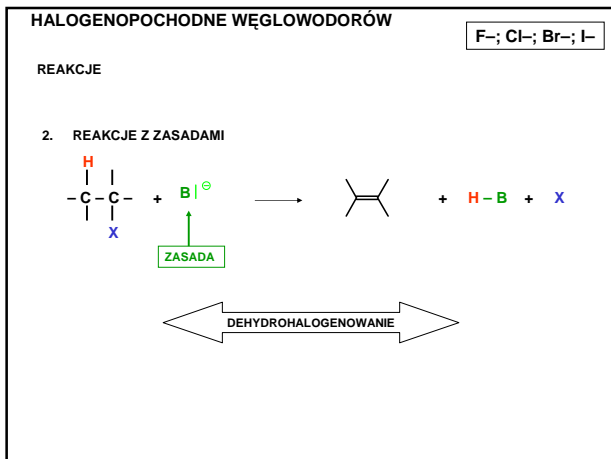
$\text{Nu}^{\ominus} + \text{R-X} \longrightarrow \text{R-Nu} + \text{X}^{\ominus}$

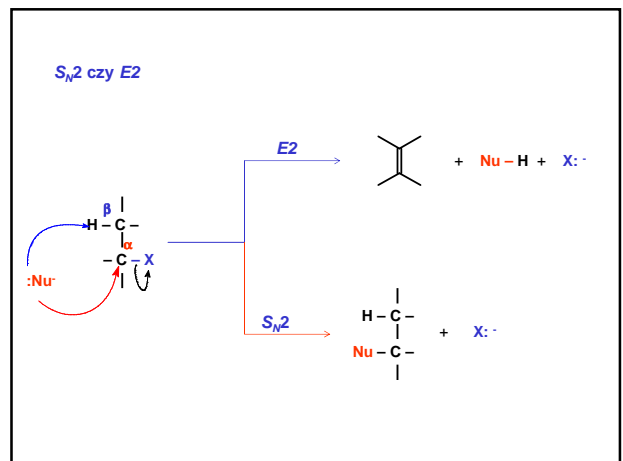
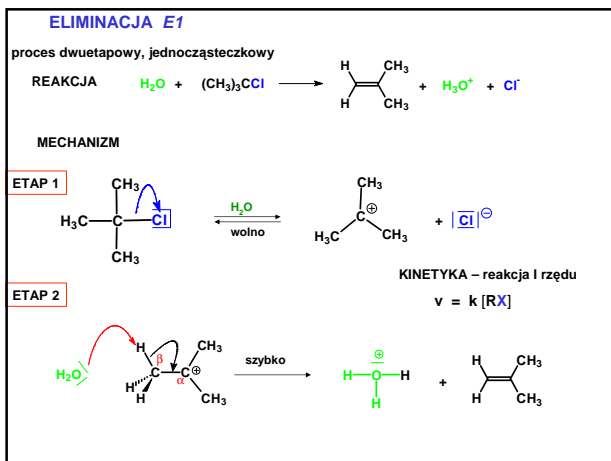
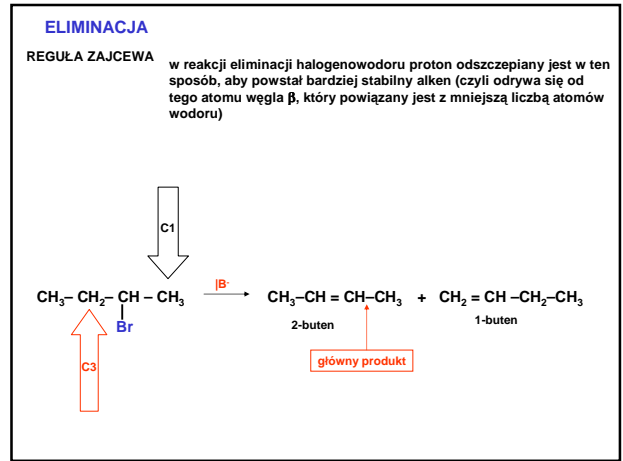
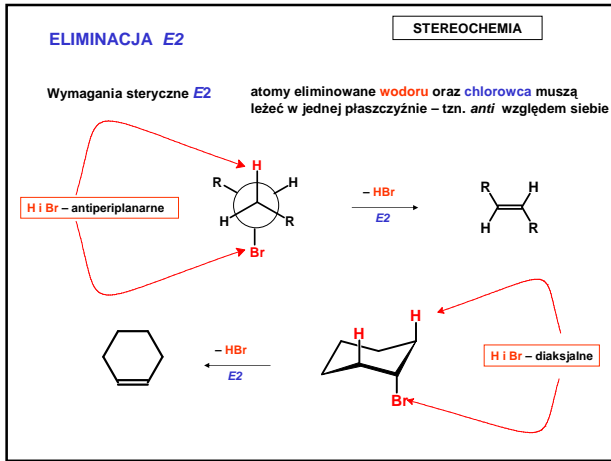
GRUPA ODCHODZĄCA



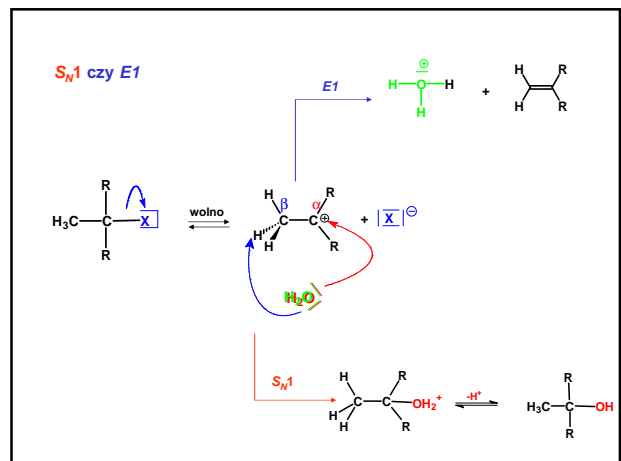
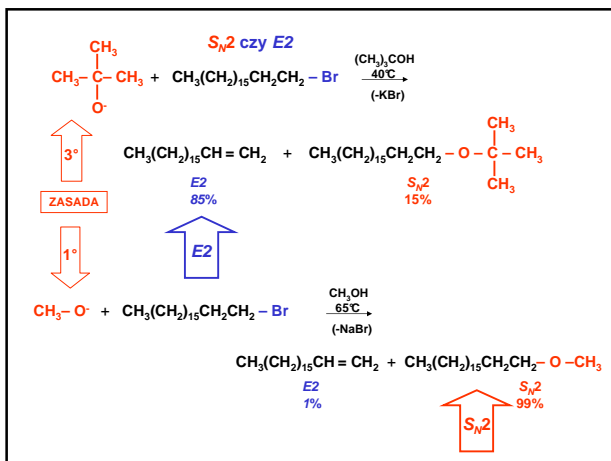
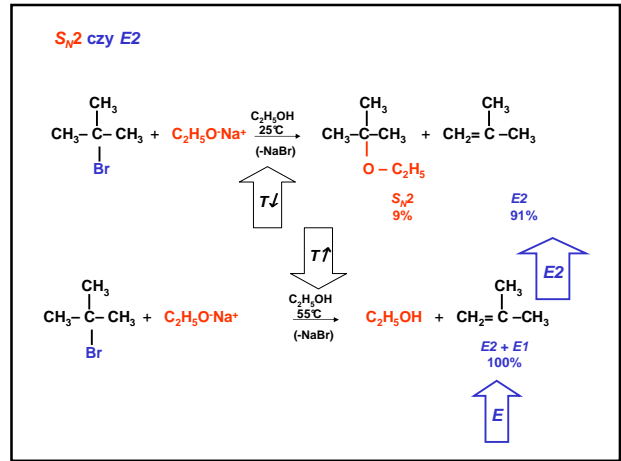
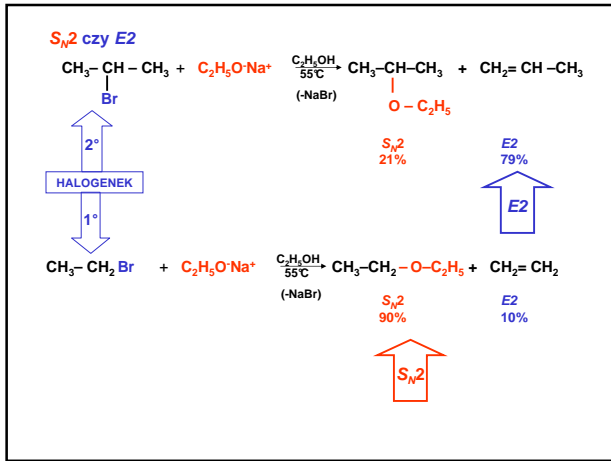


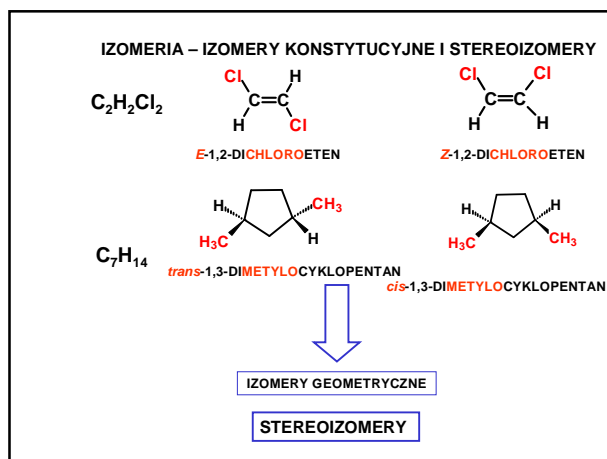
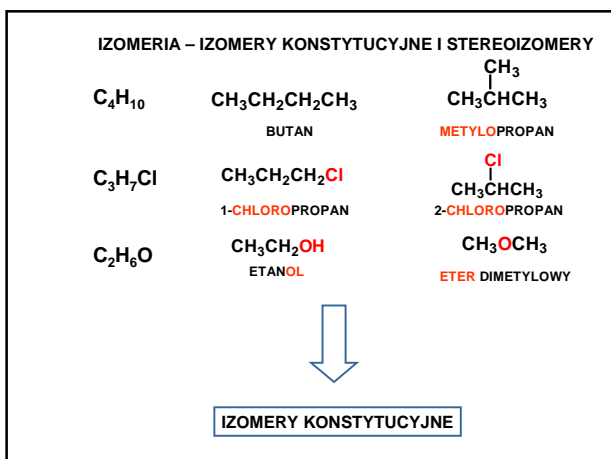
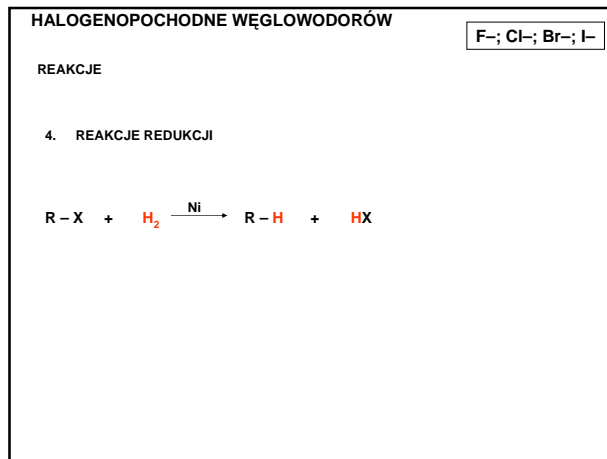
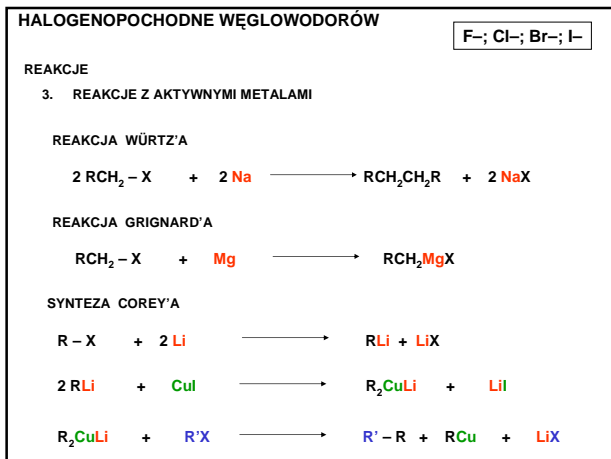


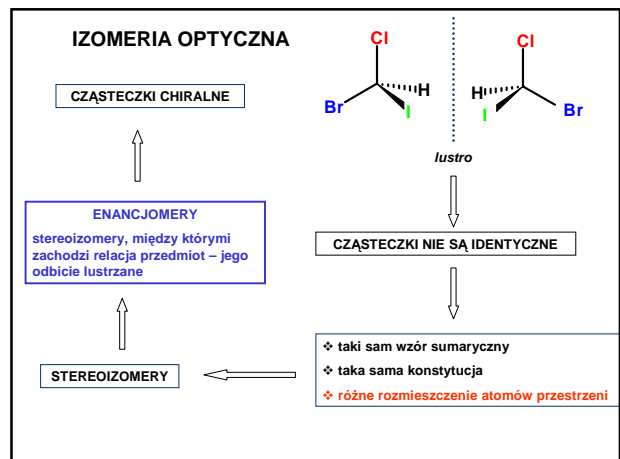
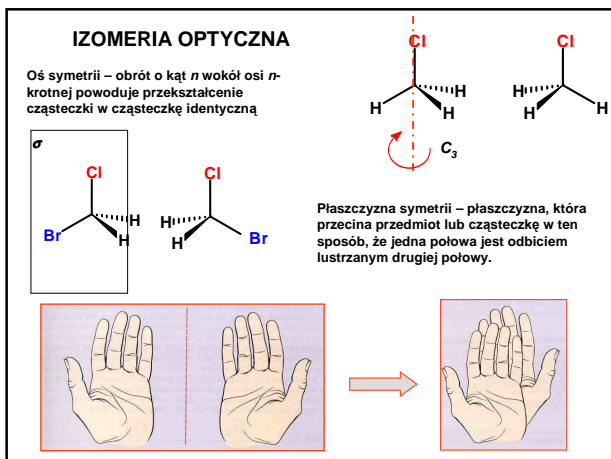
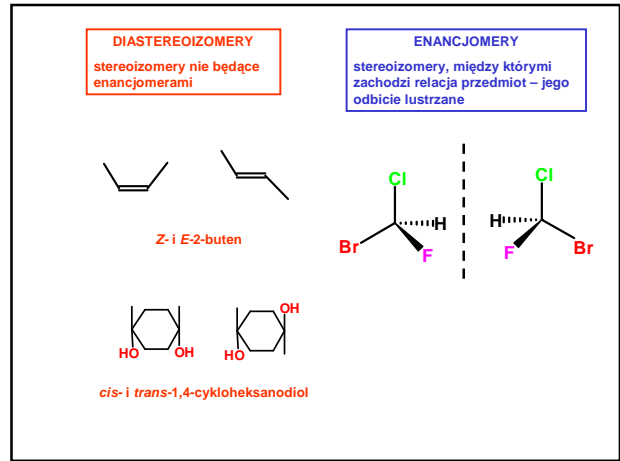
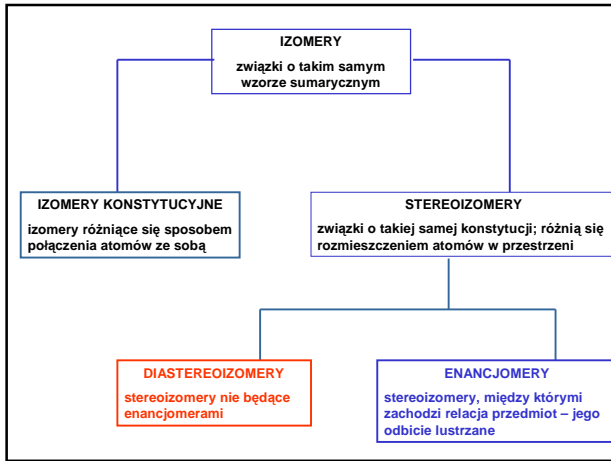












### IZOMERIA OPTYCZNA

CZĄSTECZKA JEST CHIRALNA WTEDY, GDY NIE POSIADA INWERSYJNEJ OSI SYMETRII, tzw. NIEWŁAŚCIWEJ

CZĄSTECZKA CHIRALNA

PRZYCZYNY CHIRALNOŚCI CZĄSTECZEK:

- CENTRUM STEREOGENNE dawniej ASYMETRII
- OŚ CHIRALNA
- PŁASZCZYZNA CHIRALNA

CZĄSTECZKA ACHIRALNA

KONFIGURACJA – charakterystyczne dla danego stereoizomeru rozmieszczenie atomów w przestrzeni

1960r. Cahn, Ingold i Prelog

uniwersalna metoda przypisywania konfiguracji R/S  
 każdemu związkowi organicznemu

Reguły pierwszeństwa podstawników:

- Jeżeli cztery atomy połączone z centrum stereogennym są różne, to pierwszeństwo zależy od liczby atomowej atomu połączonego z centrum stereogennym; im większa liczba atomowa, tym starszy podstawnik; dla izotopów – im cięższy tym starszy; np.:
 
$$I > Br > Cl > OH > CH_2CH_2 > CH_3 > T > D > H > :$$
- Jeżeli nie można ustalić pierwszeństwa podstawników w oparciu o regułę 1, to należy w analogiczny sposób rozpatrywać następne atomy, np. chlorek sec-butyłu

(S)-2-chlorobutan  
chlorek (S)-sec-butyłu

Cl > CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> > H

C (H, H, H) < C (C, H, H)

Cl > CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > H

Reguły pierwszeństwa podstawników:

- W przypadku podstawników z wiązaniami wielokrotnymi, atomy połączone takim wiązaniem rozpatruje się jako podwójne lub potrójne

rozpatrujemy jako

HO > CHO, CH<sub>2</sub>OH > H

CHO ⇒ C(O,O,H)

CH<sub>2</sub>OH ⇒ C(O,H,H) ⇒ HO > CHO > CH<sub>2</sub>OH > H

rozpatrujemy jako

COOH > CHO > CH<sub>2</sub>OH

1960r. Cahn, Ingold i Prelog

uniwersalna metoda przypisywania konfiguracji R/S  
 każdemu związkowi organicznemu

❖ uporządkowanie podstawników powiązanych z centrum stereogenicznym zgodnie ze starszeństwem

HO > CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > H

❖ zorientowanie cząsteczki tak, aby podstawnik najmłodszy był najbardziej oddalony od obserwatora

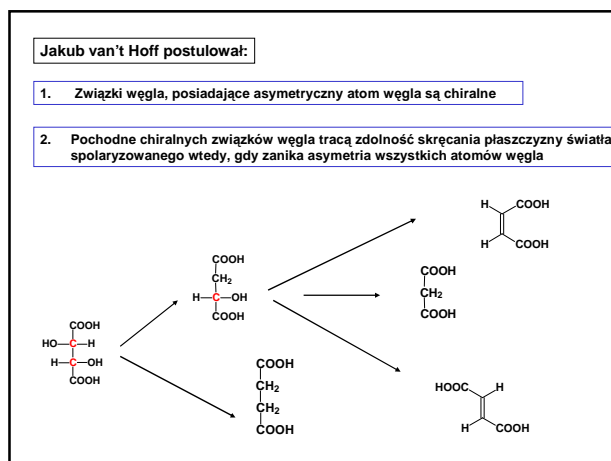
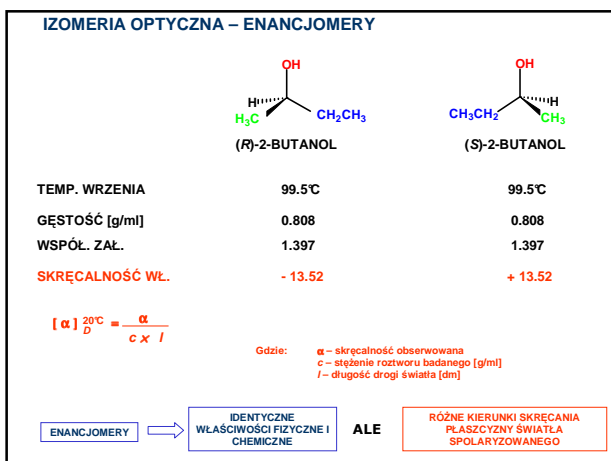
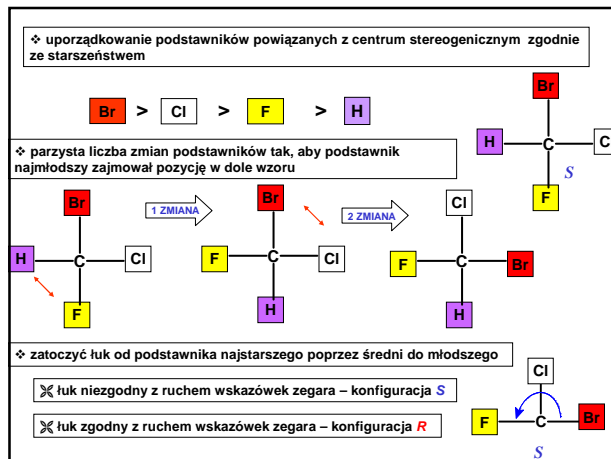
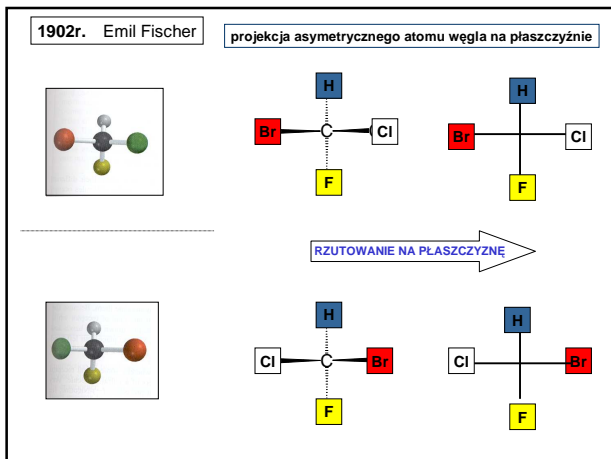
R

❖ zatoczyć łuk od podstawnika najstarszego poprzez średni do młodszego

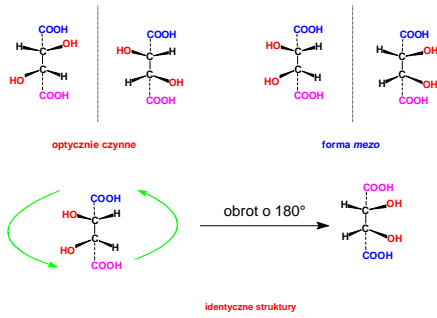
R

☞ łuk zgodny z ruchem wskazówek zegara – konfiguracja R

☞ łuk niezgodny z ruchem wskazówek zegara – konfiguracja S

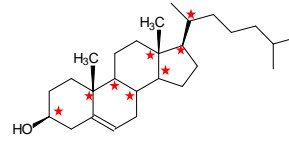


3. Związki posiadające asymetryczne atomy węgla nie muszą być chiralne



IZOMERIA OPTYCZNA

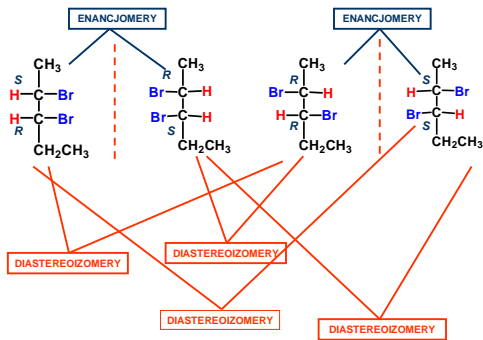
$n$  centrów stereogenicznych  $2^n$  stereoisomerów



cholesterol  
 $2^8 = 256$  stereoisomerów

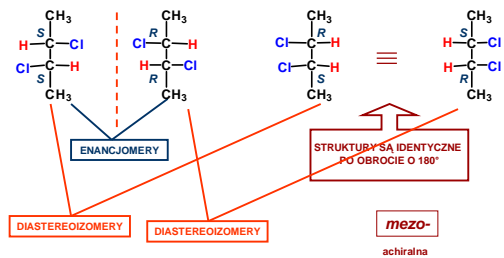
IZOMERIA OPTYCZNA

$n$  – liczba centrów stereogenicznych  $\Rightarrow$   $2^n$  – maksymalna liczba stereoisomerów



IZOMERIA OPTYCZNA

$n$  – liczba centrów stereogenicznych  $\Rightarrow$   $2^n$  – maksymalna liczba stereoisomerów



### IZOMERIA OPTYCZNA

MIESZANINA RACEMICZNA – składa się z jednakowych ilości cząsteczek każdego z enancjomerów; jest achiralna

powstaje na skutek:

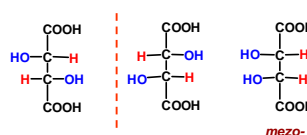
- ✦ mechanicznego zmieszania czystych enancjomerów
- ✦ reakcji, np. przyłączenie do wiązań podwójnych halogenowodoru
- ✦ racemizacji enancjomeru

RACEMAT – związek racemiczny różni się właściwościami fizycznymi od enancjomerów; siatka krystaliczna racematu składa się z cząsteczek obu enancjomerów

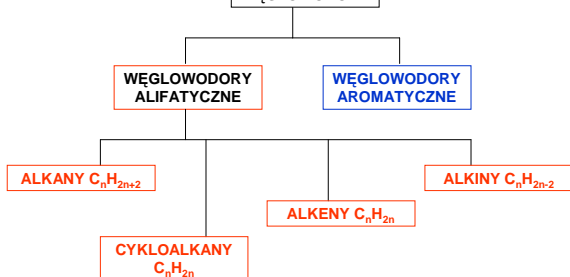
### IZOMERIA OPTYCZNA

#### WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE KWASÓW WINOWYCH

KWAS WINOWY	$[\alpha]_D^{20}$	temp. top. [°C]	CIĘŻAR WŁ.	ROZPUSZCZALNOŚĆ w H <sub>2</sub> O [g/100ml]
mezo-	-	140	1 666	120
(-)	-11.98	170	1 760	147
(+)	+11.98	170	1 760	147
(±)	-	205	1 687	25



### WĘGLOWODORY



### NOMENKLATURA WĘGLOWODORÓW NIENASYCONYCH

1. Wyznacza się najdłuższy łańcuch zawierający wiązanie wielokrotne i do rdzenia nazwy alkanu o takiej samej liczbie atomów węgla dodaje się końcówkę **-EN** dla alkenów lub **-IN/YN** dla alkinów;

ALKAN



ALKEN



ALKIN

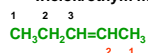


ETAN

ETEN

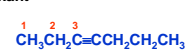
ETYN

2. Atomy węgla numeruje się w ten sposób, aby atom węgla przy wiązaniu wielokrotnym miał najniższy lokant



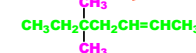
**2-PENTEN**

~~a nie 3-penten~~



**3-HEPTYN**

~~a nie 4-heptyn~~

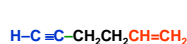


**5,5-DIMETYLO-2-HEPTEN**

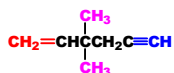
~~a nie 3,3-dimetylo-5-hepten~~

### NOMENKLATURA WĘGLOWODORÓW NIENASYCONYCH

3. Jeżeli w cząsteczce jest obecnych więcej niż jedno wiązanie wielokrotne, to atomy węgla numeruje się w ten sposób, aby suma lokantów była jak najniższa, a atom węgla przy wiązaniu podwójnym miał najniższy z możliwych lokantów

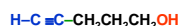


1-HEKSEN-5-YN



3,3-DIMETYLO-1-HEKSEN-5-YN

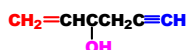
INNE



5-PENTYN-1-OL



4-CHLORO-1-BUTEN



1-HEKSEN-5-YN-3-OL

### NOMENKLATURA WĘGLOWODORÓW NIENASYCONYCH

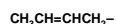


wodor acetylenowy

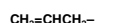
alkin terminalny

PODSTAWNIKI

wyprowadzone z alkenów – końcówka **-enyl**



2-BUTENYL



2-PROPENYL

zwycz. ALLYL



ETENYL

zwycz. WINYL

wyprowadzone z alkinów – końcówka **-ynyl**



ETYNYL



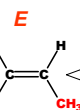
2-PROPYNYL

### IZOMERIA GEOMETRYCZNA ALKENÓW

ALKEN

zahamowany swobodny obrót wokół wiązania  $-\text{C}=\text{C}-$

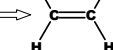
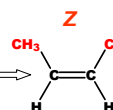
Niem. entgegen



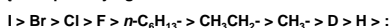
STEREOIZOMERY

tzw. izomery geometryczne

Niem. zusammen

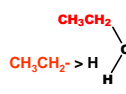


1. Ustala się starszeństwo podstawników przy każdym atomie węgla wiązania podwójnego

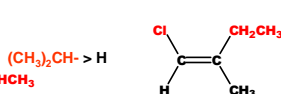


2. Jeżeli starsze podstawniki znajdują się po tej samej stronie wiązania podwójnego, to stereoizomer nazywamy **-Z/**; jeżeli po obu stronach wiązania podwójnego **-E/**

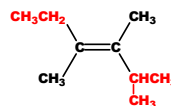
### IZOMERIA GEOMETRYCZNA ALKENÓW



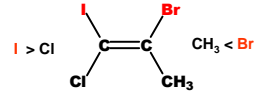
**/E/**-2-METYLO-3-HEKSEN



**/Z/**-1-CHLORO-2-METYLO-2-BUTEN

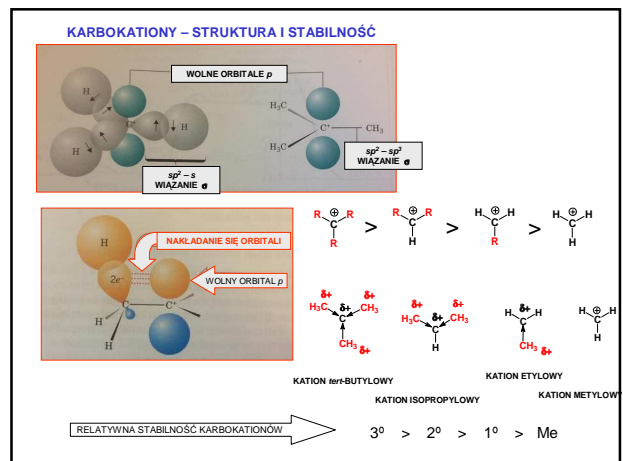
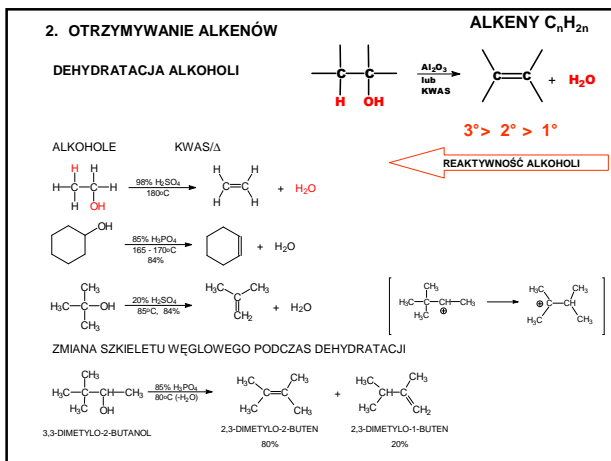
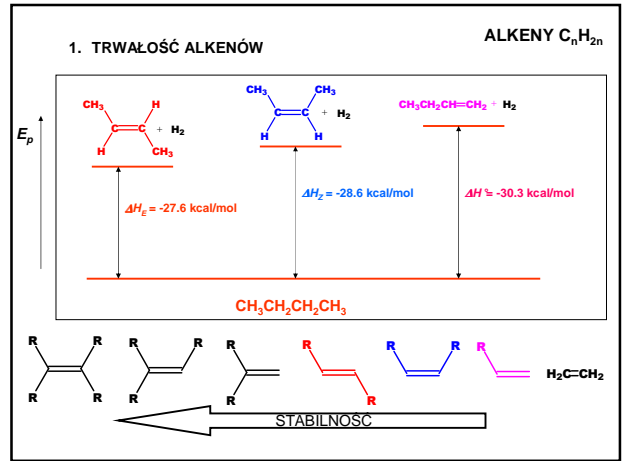
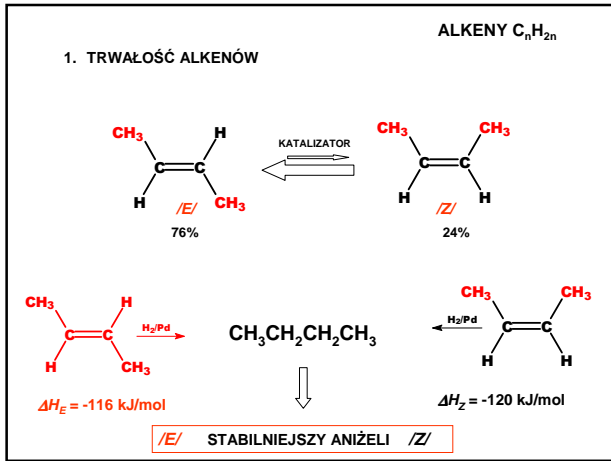


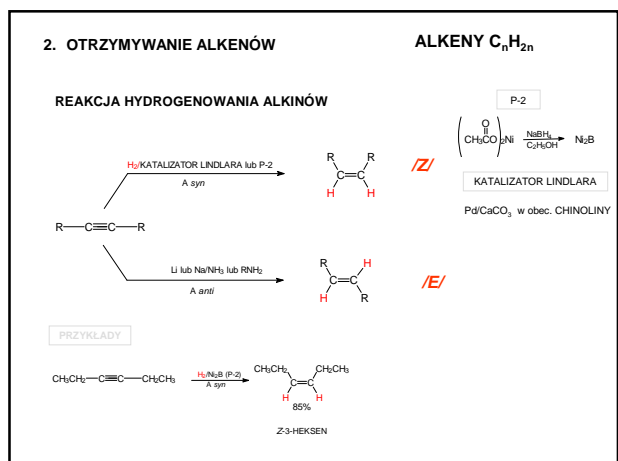
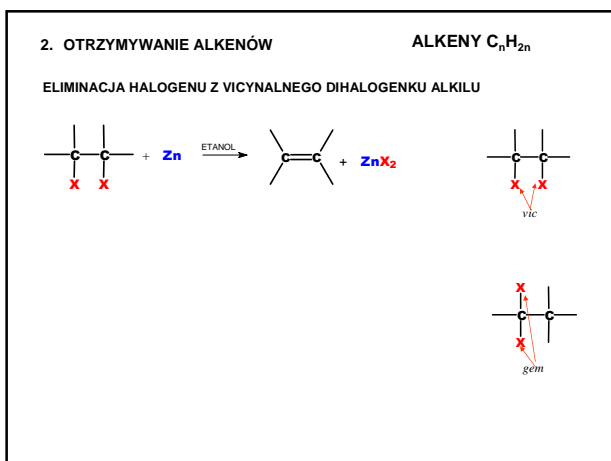
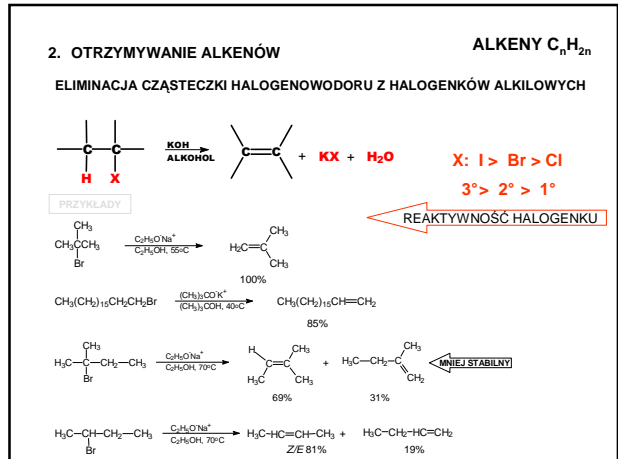
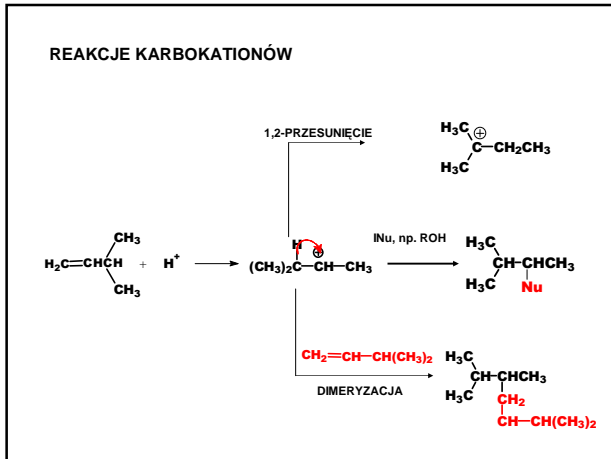
**/E/**-2,3,4-TRIMETYLO-3-HEKSEN

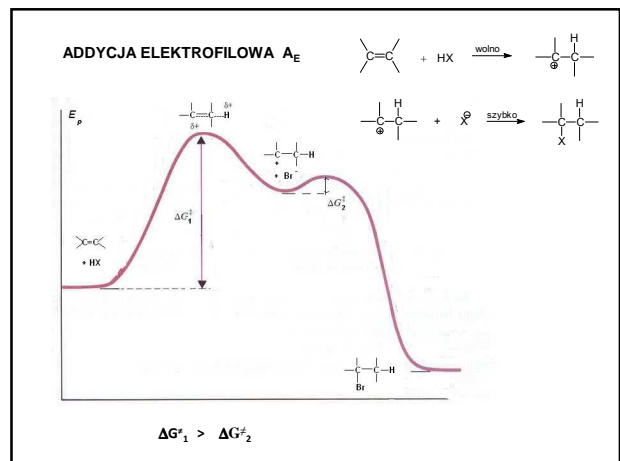
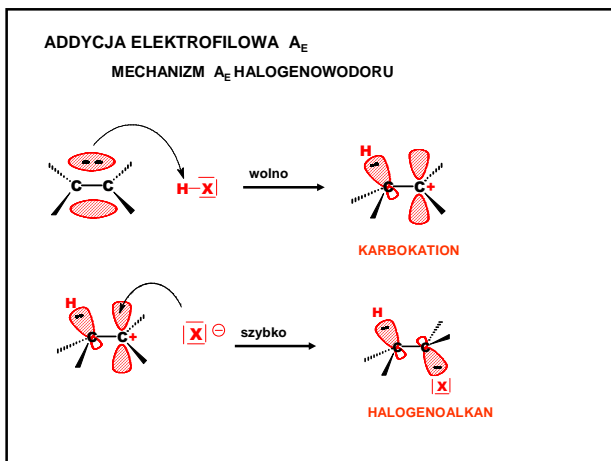
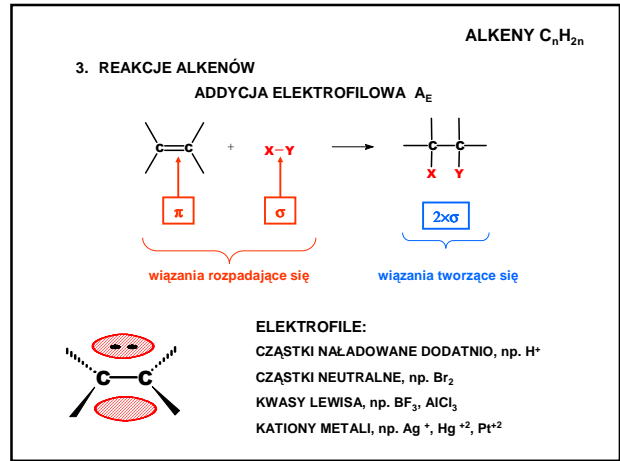
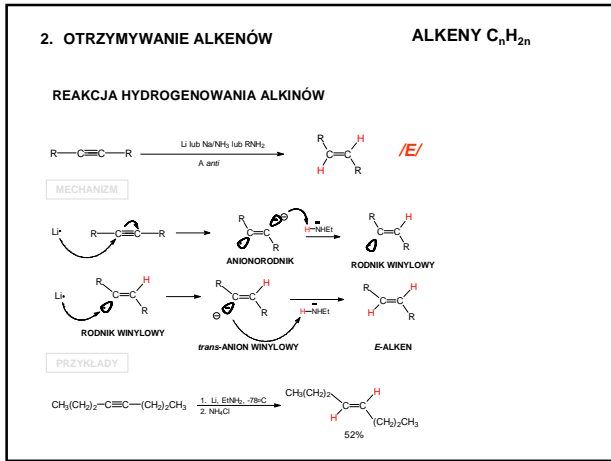


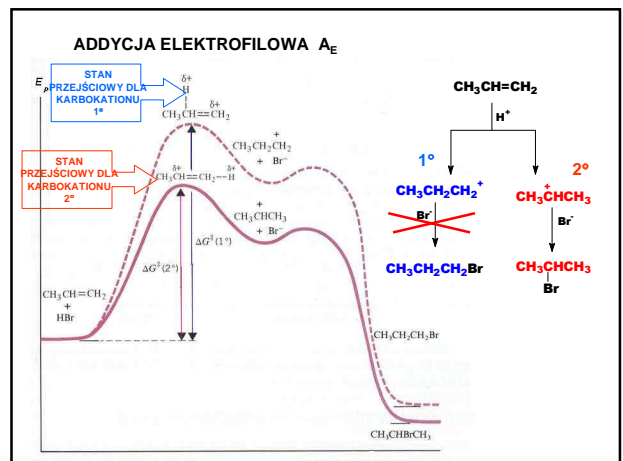
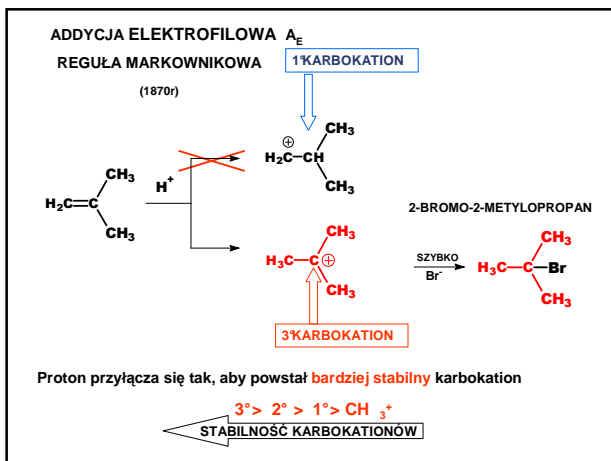
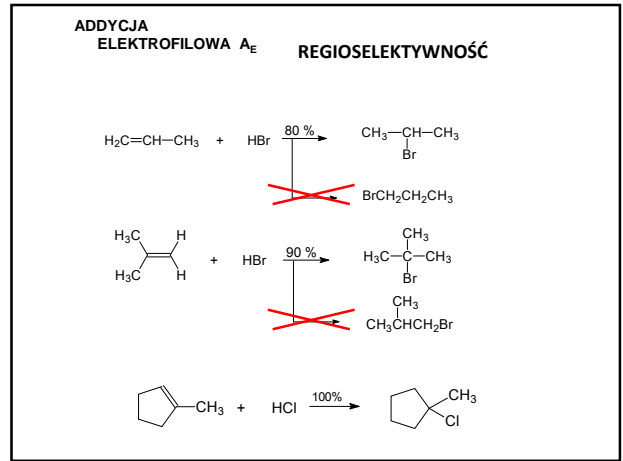
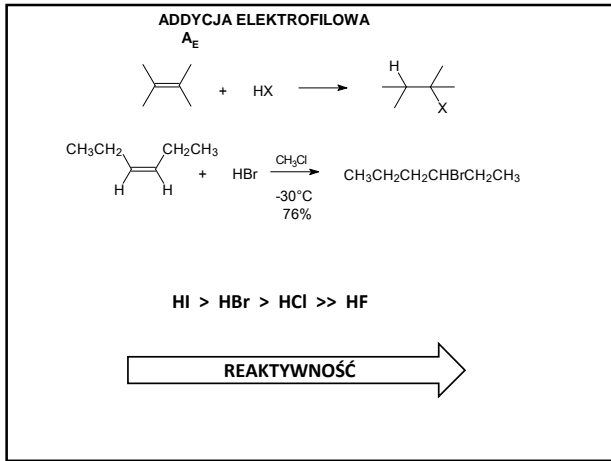
**/Z/**-2-BROMO-1-CHLORO-1-iodo-1-PROPEN



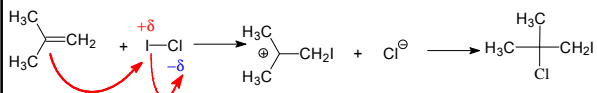








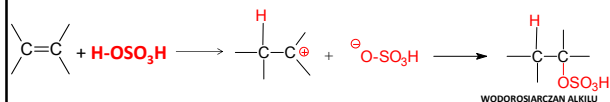
### ADDYCJA ELEKTROFILOWA A<sub>E</sub>



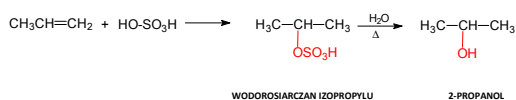
### ADDYCJA ELEKTROFILOWA A<sub>E</sub>

#### ADDYCJA H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ALKENY ROZPUSZCZAJĄ SIĘ W ZIMNYM STĘŻ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

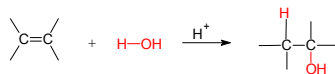


PRZYKŁADY



### ADDYCJA ELEKTROFILOWA A<sub>E</sub>

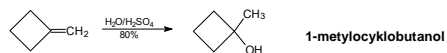
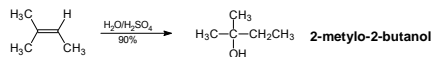
#### REAKCJA HYDRATACJI ALKENÓW



1. REAKCJA ODWROTNA DO DEHYDRATACJI ALKOHOLI

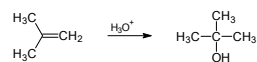
2. rozcz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

PRZYKŁADY

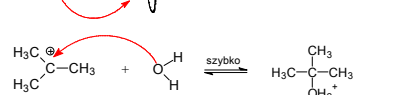
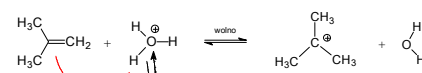


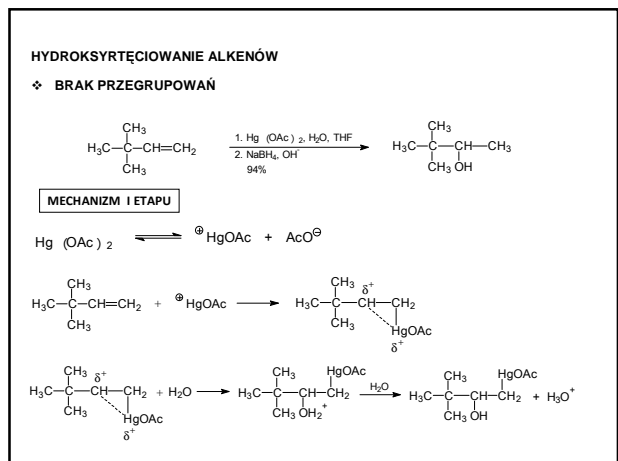
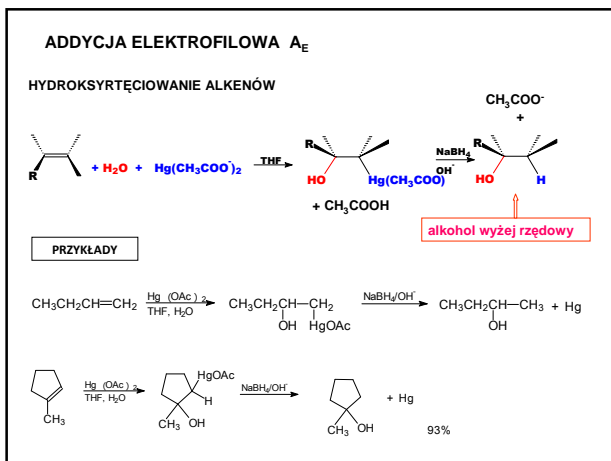
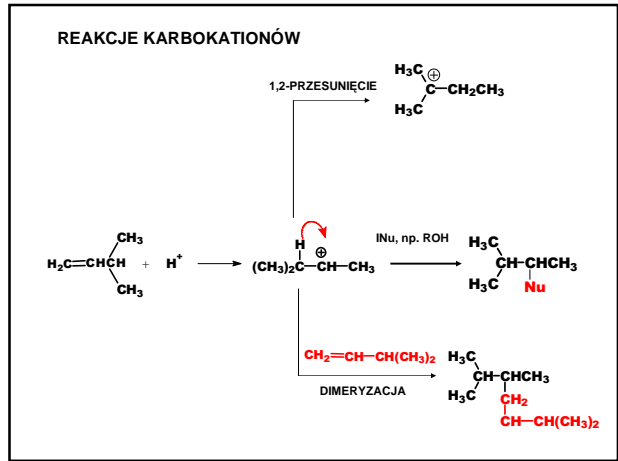
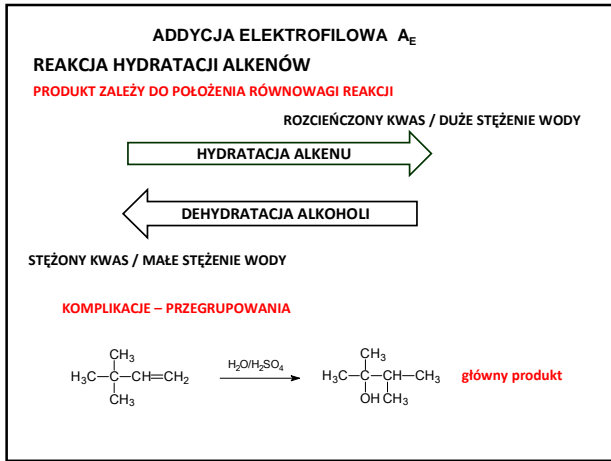
### ADDYCJA ELEKTROFILOWA A<sub>E</sub>

#### REAKCJA HYDRATACJI ALKENÓW



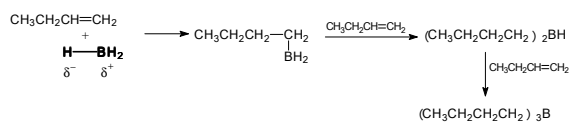
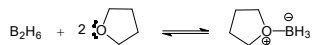
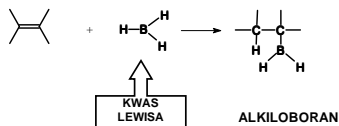
MECHANIZM





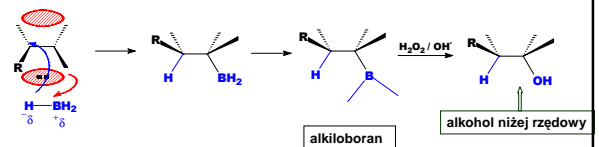
**ADDYCJA ELEKTROFILOWA A<sub>E</sub>**

ADDYCJA **BOROWODORU** DO ALKENU – HYDROBOROWANIE ALKENÓW



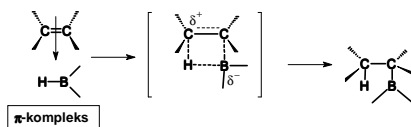
**ADDYCJA ELEKTROFILOWA A<sub>E</sub>**

ADDYCJA **BOROWODORU** DO ALKENU – HYDROBOROWANIE ALKENÓW



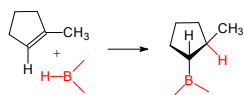
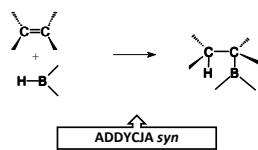
*tw. ANTYMARKOWNIKOW*

MECHANIZM I ETAPU



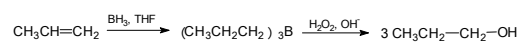
**ADDYCJA ELEKTROFILOWA A<sub>E</sub>**

ADDYCJA **BOROWODORU** DO ALKENU – HYDROBOROWANIE ALKENÓW

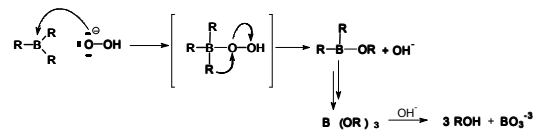
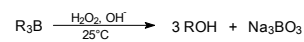


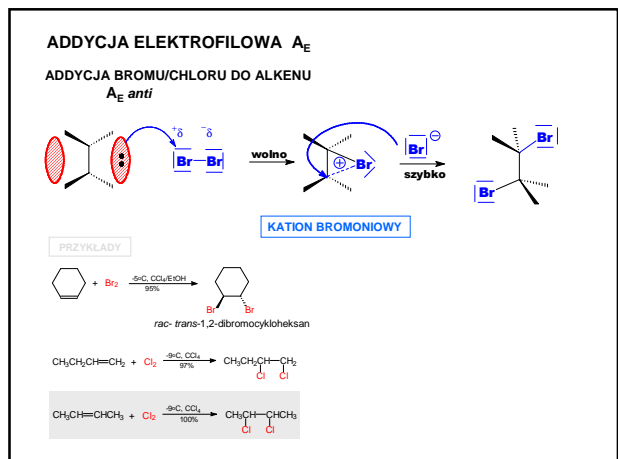
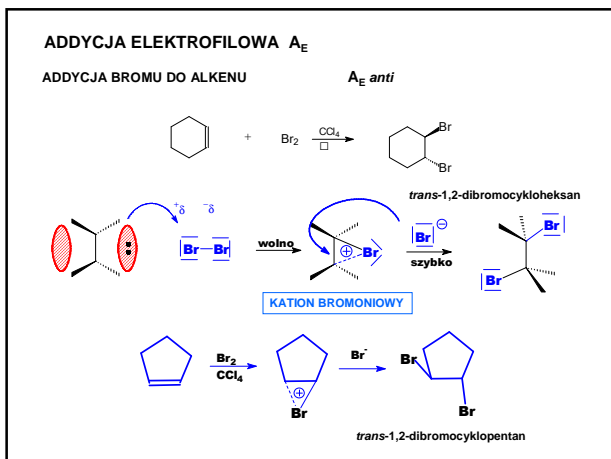
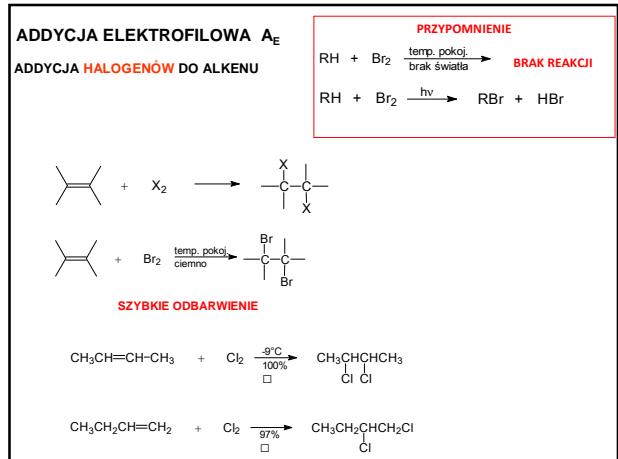
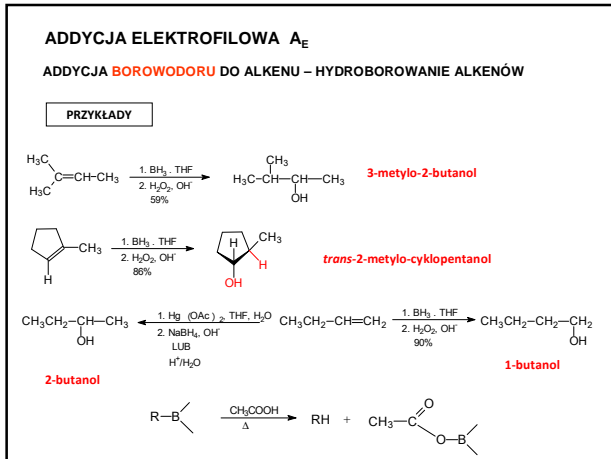
**ADDYCJA ELEKTROFILOWA A<sub>E</sub>**

ADDYCJA **BOROWODORU** DO ALKENU – HYDROBOROWANIE ALKENÓW

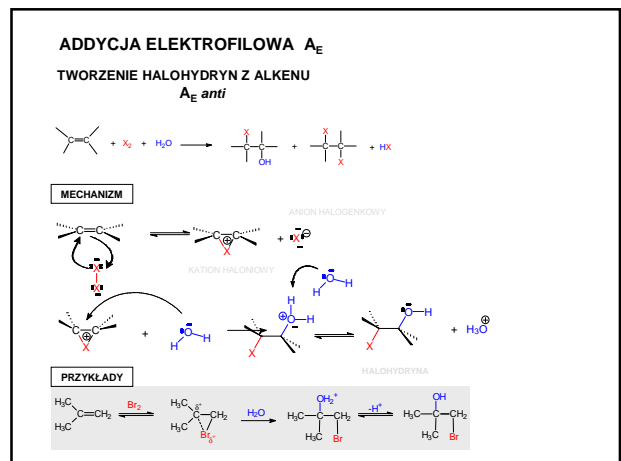
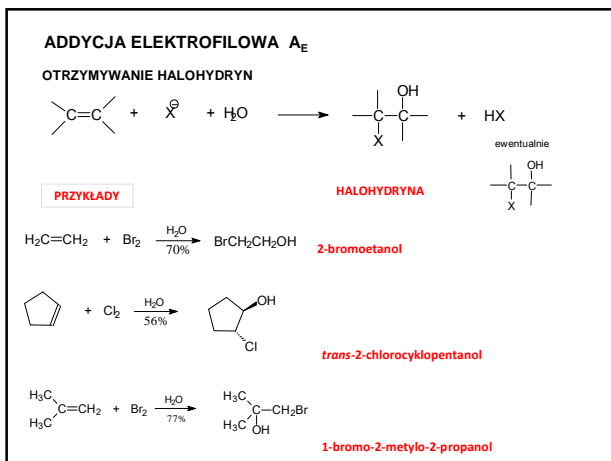
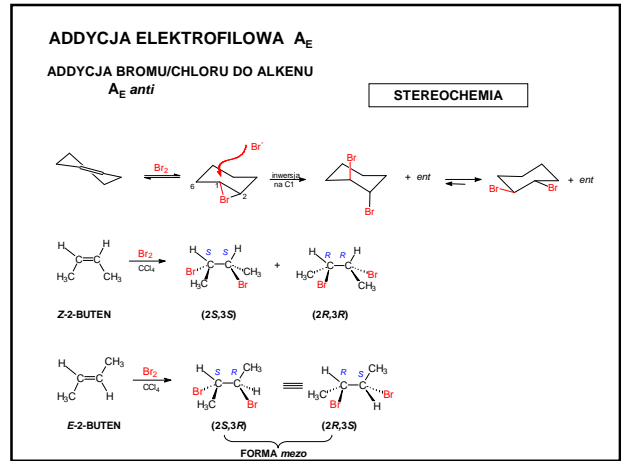
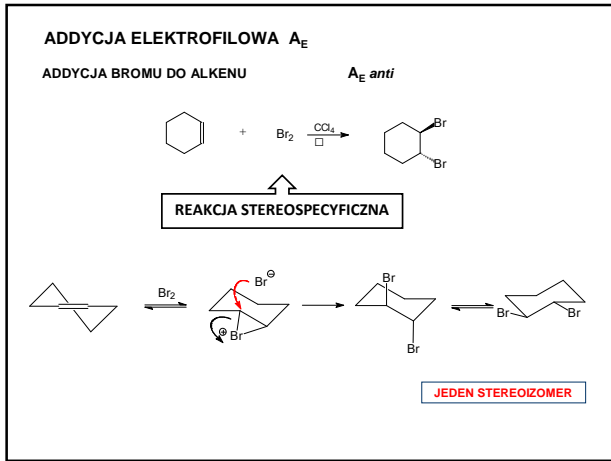


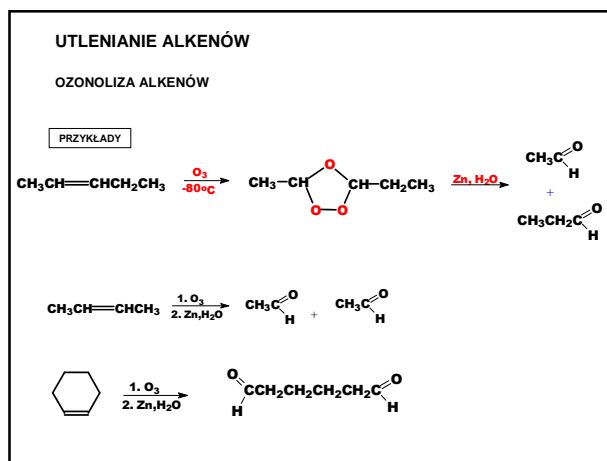
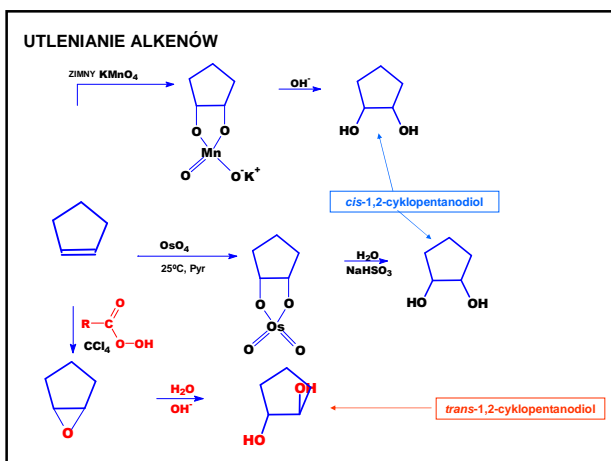
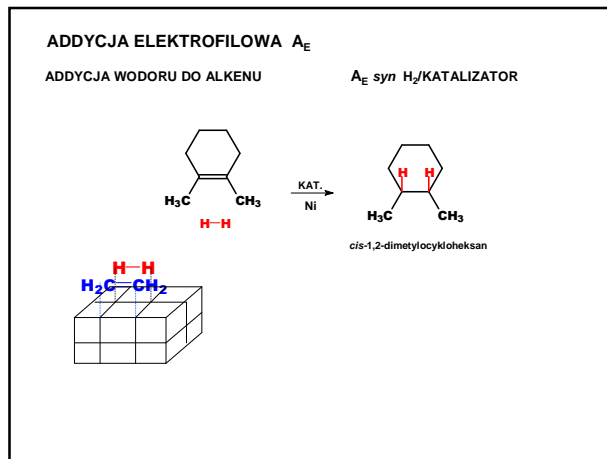
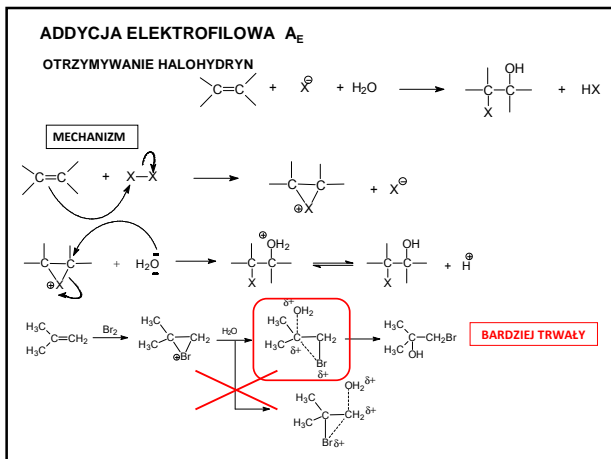
MECHANIZM II ETAPU









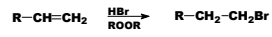


## REAKCJE RODNIKOWE ALKENÓW

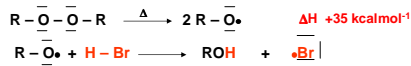
**UWAGA:**  
Alkeny z HF, HCl oraz HI nie ulegają reakcji  
addycji rodnikowej nawet wobec nadtlenuków

### ADDYCJA RODNIKOWA HBr DO ALKENÓW

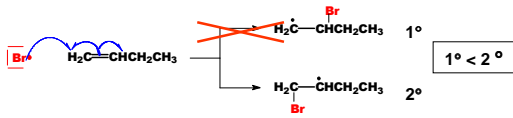
#### MECHANIZM



#### 1. Inicjacja reakcji rodnikowej

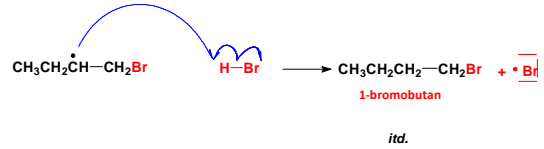


#### 2. Propagacja reakcji rodnikowej

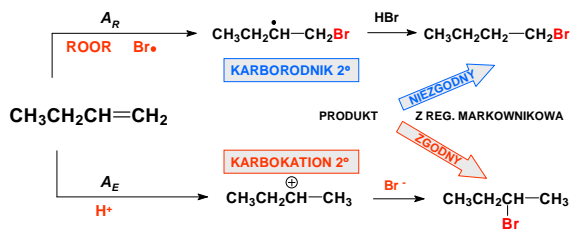


## ADDYCJA RODNIKOWA HBr DO ALKENÓW

### 2. Propagacja reakcji rodnikowej



## REASUMUJĄC

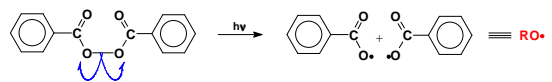


## POLIMERYZACJA ALKENÓW

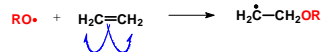
POLIMERYZACJA – proces polegający na łączeniu małych cząsteczek, tzw. monomerów, w duże cząsteczki - polimery

### MECHANIZM

#### 1. Rozkład katalizatora, np. nadtlenu benzoilu

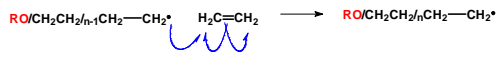
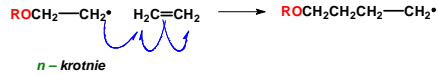


#### 2. Przyłączenie rodnika benzoiloksyłowego do alkenu



**POLIMERYZACJA ALKENÓW**  
MECHANIZM

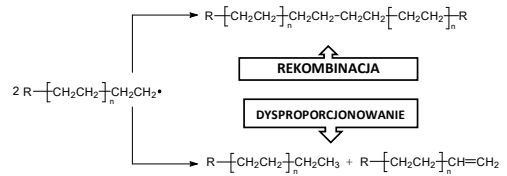
3. Reakcja przedłużania łańcucha



**POLIMERYZACJA ALKENÓW**

MECHANIZM

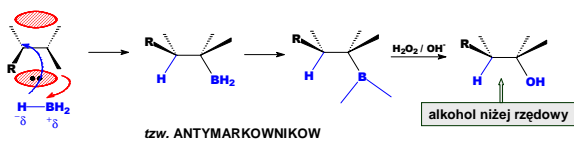
4. Zakończenie łańcucha



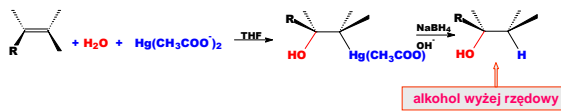
**POLIETYLEN O DOBRZYCH WŁAŚCIWOŚCI  $M_{cz} > 1\,000\,000$**

**ADDYCJA ELEKTROFILOWA  $A_E$**

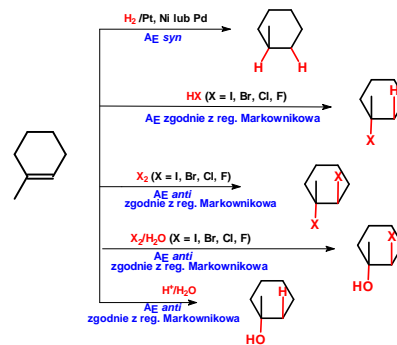
ADDYCJA **BOROWODORU** DO ALKENU – HYDROBOROWANIE ALKENÓW



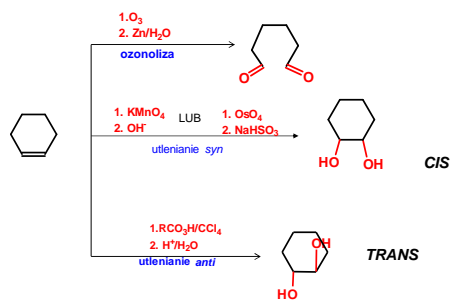
OKSYRĘCJOWANIE ALKENÓW



REASUMUJĄC



REASUMUJĄC

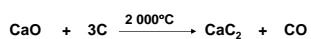
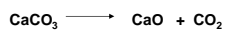


ALKINY  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

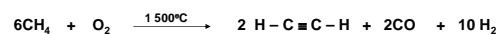
OTRZYMYWANIE

1. OTRZYMYWANIE ETYNU – metody przemysłowe

❖ HYDROLIZA WĘGLIKA WAPNIA



❖ UTLENIANIE METANU (z ropy naftowej)

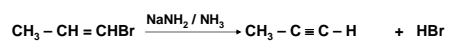
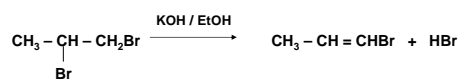
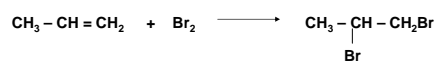


OTRZYMYWANIE

ALKINY  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

2. OTRZYMYWANIE INNYCH ALKINÓW

❖ ELIMINACJA DWÓCH CZĄSTECZEK CHLOROWCOWODORU Z vic-DICHLOROWCOALKANÓW

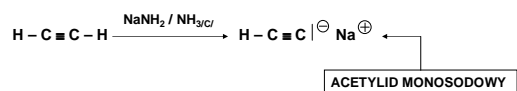


OTRZYMYWANIE

ALKINY  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

2. OTRZYMYWANIE INNYCH ALKINÓW

❖ REAKCJA PODSTAWIENIA CHLOROWCOALKANÓW ACETYLENKIEM SODU



ACETYLID MONOSODOWY

