



Chemia organiczna to chemia związków węgla. Do tej pory wyizolowano lub zsyntetyzowano kilkanaście milionów związków organicznych.

Na dużą różnorodność chemii organicznej mają wpływ:

- średnia elektroujemność węgla, co powoduje dużą trwałość wiązań z wodorem,
- tendencja do tworzenia długich łańcuchów lub pierścieni przez atomy węgla,
- możliwość występowania wiązań wielokrotnych
- występowanie izomerii różnego rodzaju - strukturalnej i stereoizomerii



Węglowodory – związki węgla i wodoru, dzielą się na:

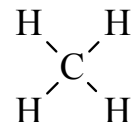
- węglowodory alifatyczne (łańcuchowe)
 - nasycone (alkany)
 - nienasycone (z —C=—C— alkeny, z $\text{—C}\equiv\text{C—}$ alkiny)
 - pierścieniowe (cykloalkany, cykloalkeny itd.)
- węglowodory aromatyczne (pierścieniowe z układem aromatycznym)

Alkany

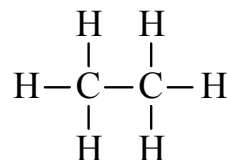
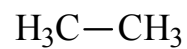
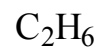
wzór
sumaryczny

wzór
półstrukturalny

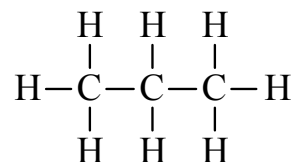
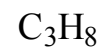
wzór
strukturalny



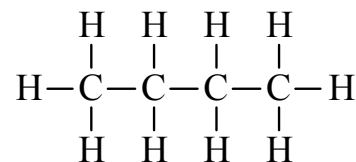
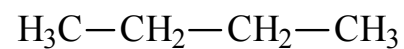
metan



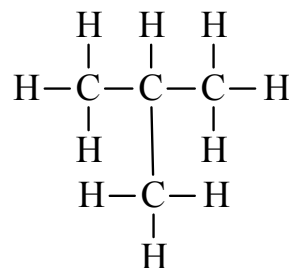
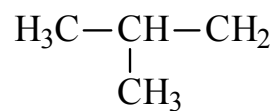
etan



propan

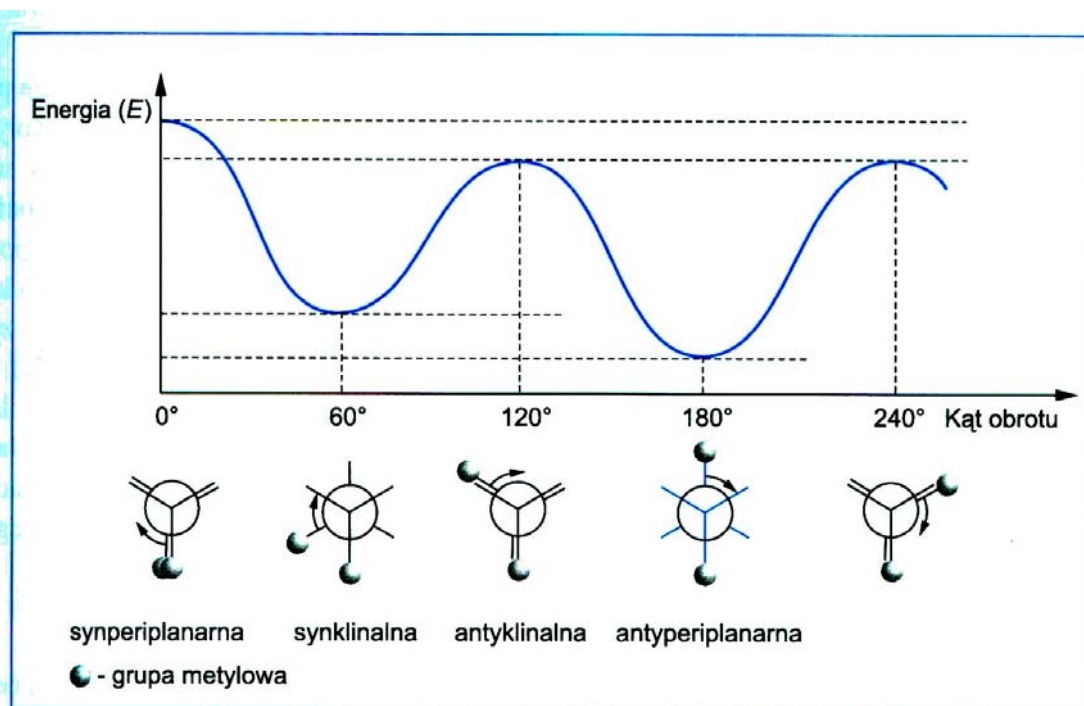
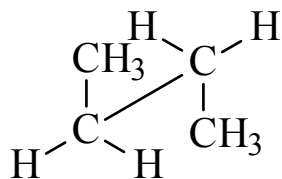
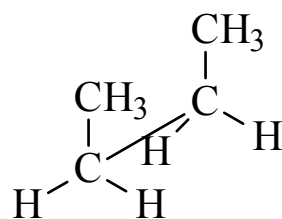
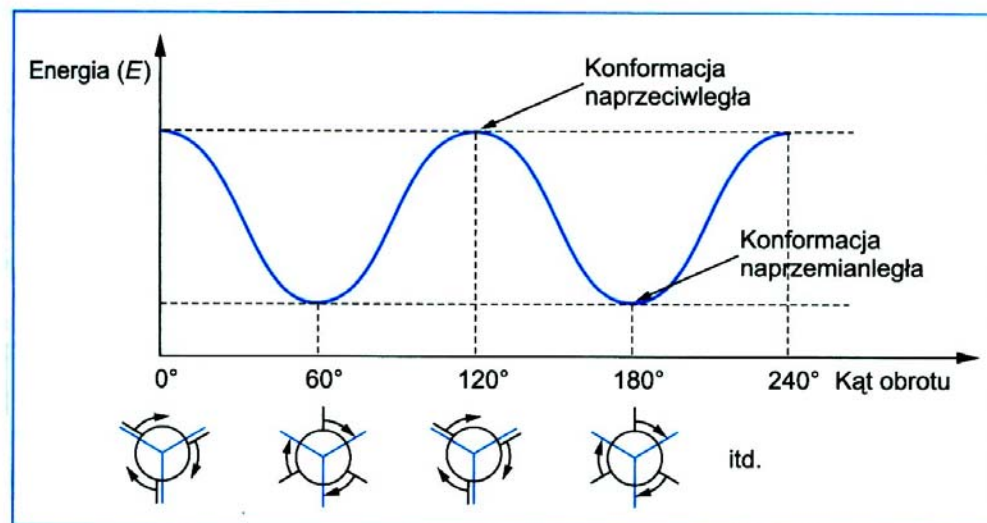
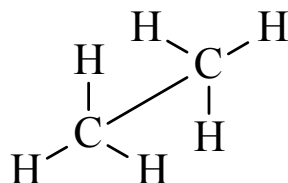
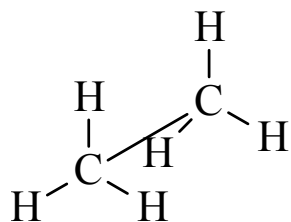


n-butan

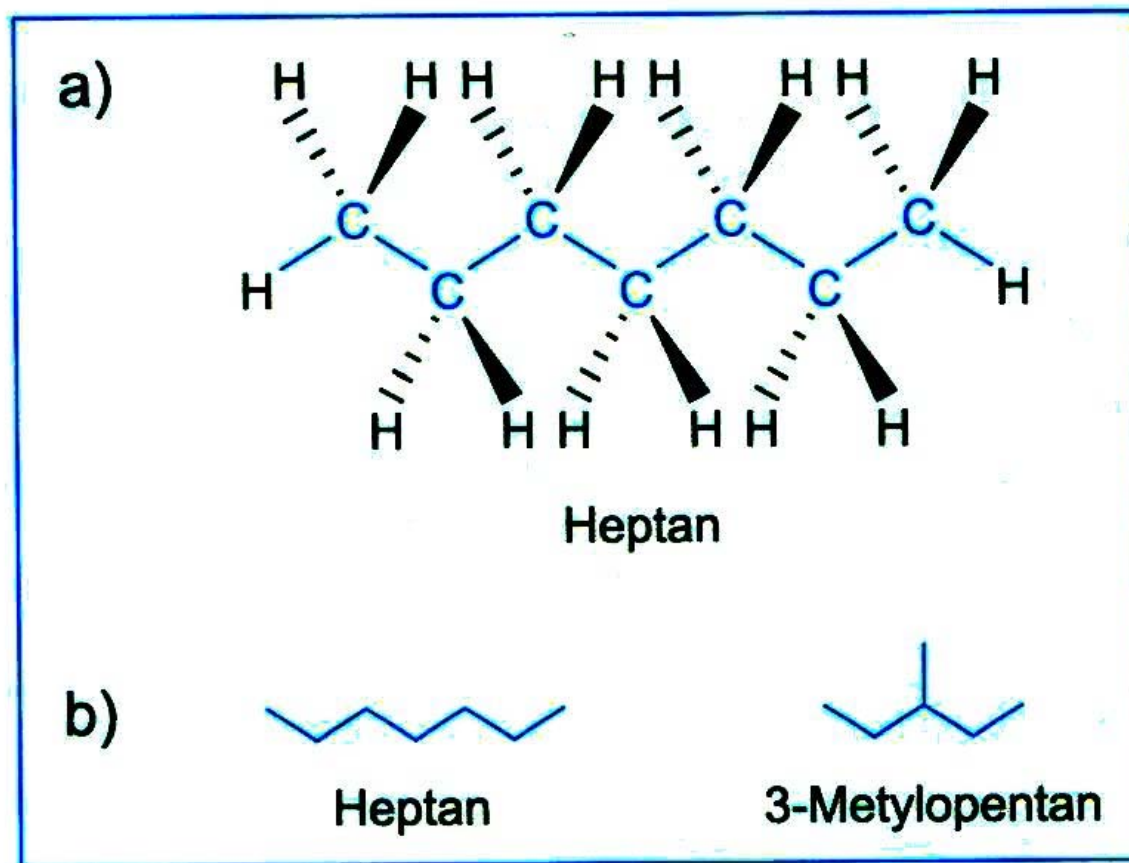


izo-butan
2-metylopropan

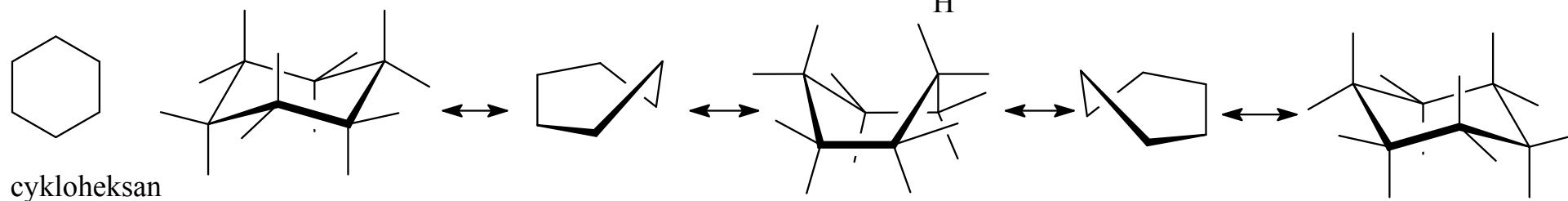
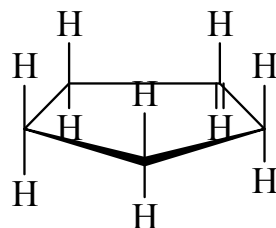
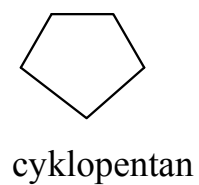
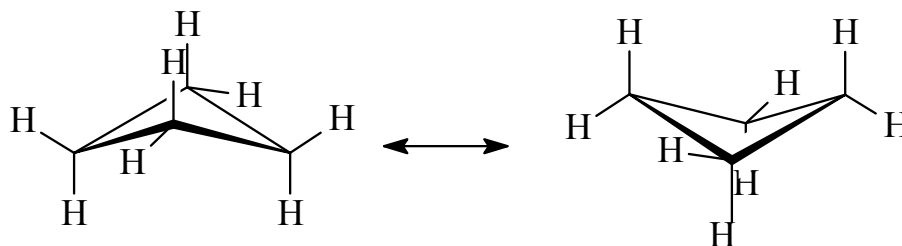
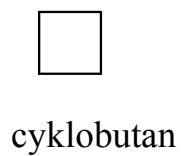
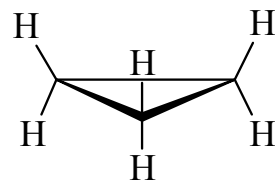
Izomeria konformacyjna alkanów.



Wzory przestrzenne i kreskowe węglowodorów

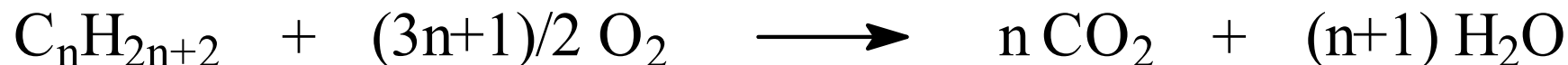


Cykloalkany i ich konformery



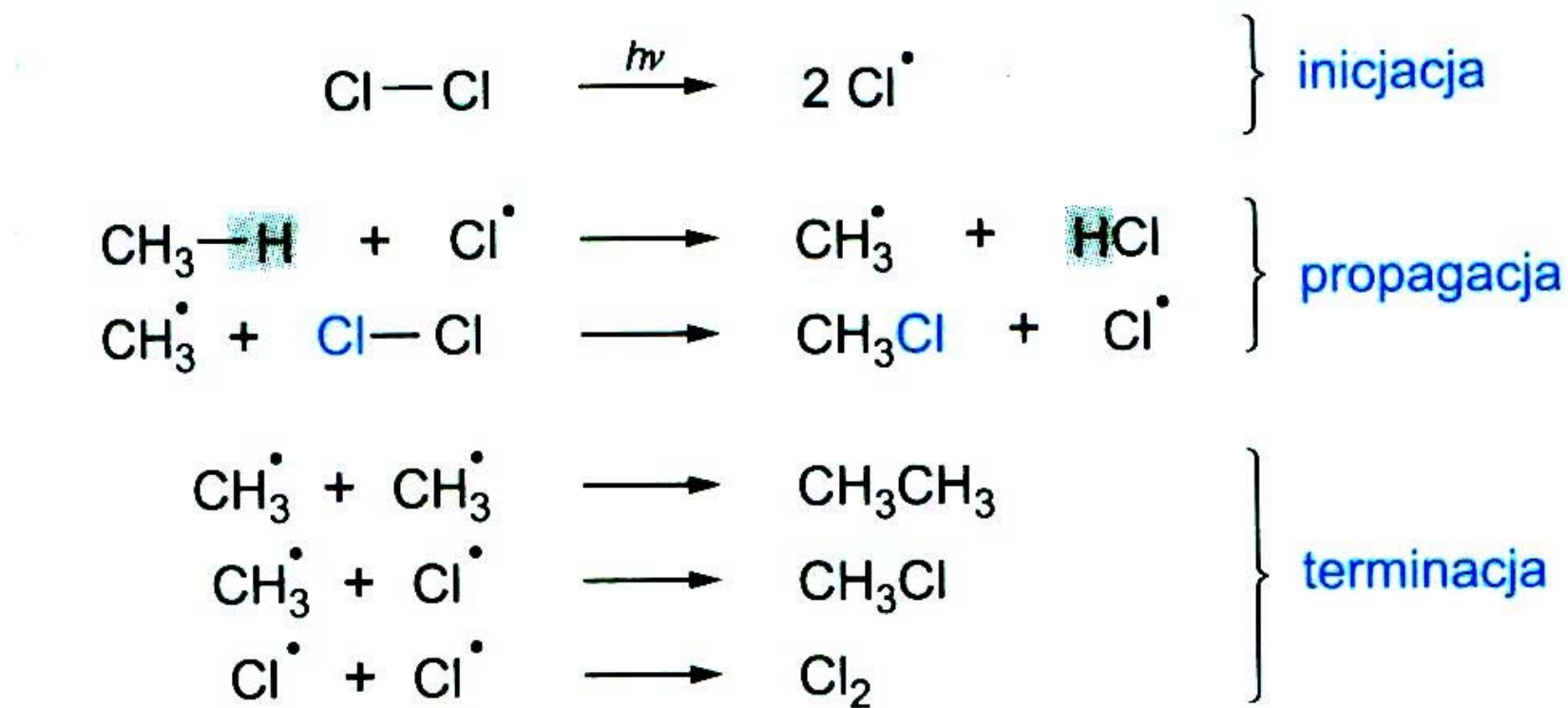
Właściwości alkanów

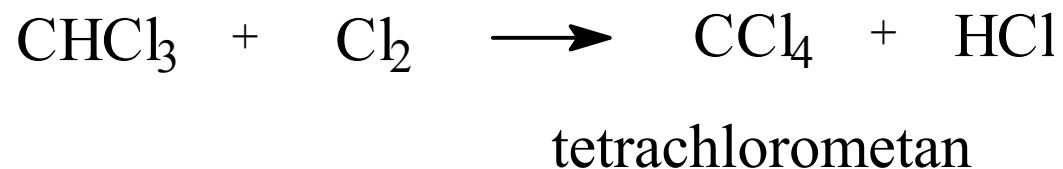
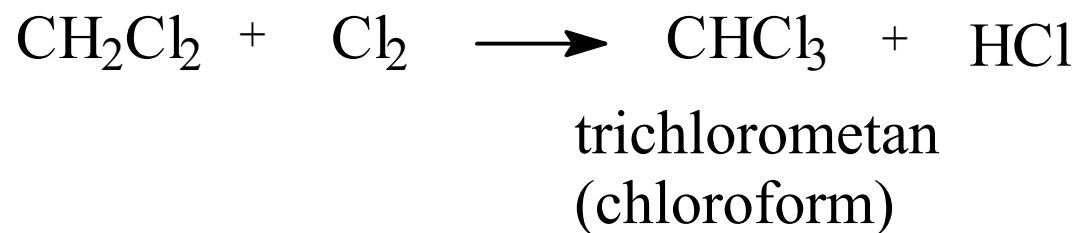
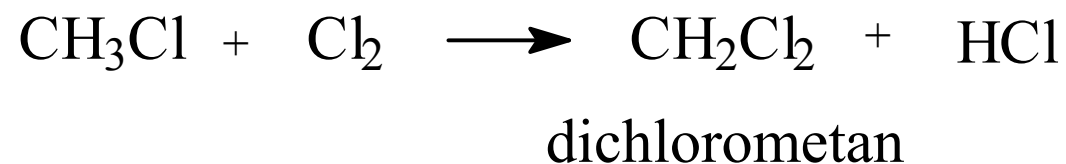
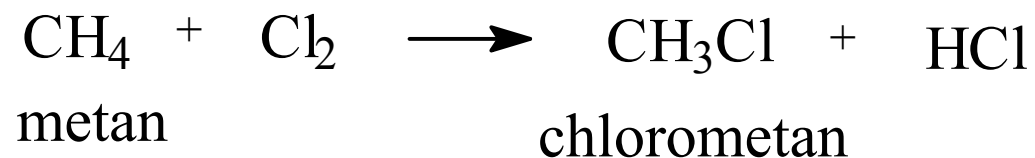
1. Alkany C1 do C4 są w normalnych warunkach gazami, od C5 do C15 – cieczeniami, a powyżej C15 – ciałami stałymi.
2. Alkany rozgałęzione wykazują niższą temperaturę topnienia od swoich odpowiedników liniowych.
3. Mała różnica elektroujemności pomiędzy węglem a wodorem wpływa na niską polarność ich związków. Powoduje ona również dużą trwałość wiązań pomiędzy nimi, a co za tym idzie niską reaktywność.
4. Alkany ulegają reakcji spalania:



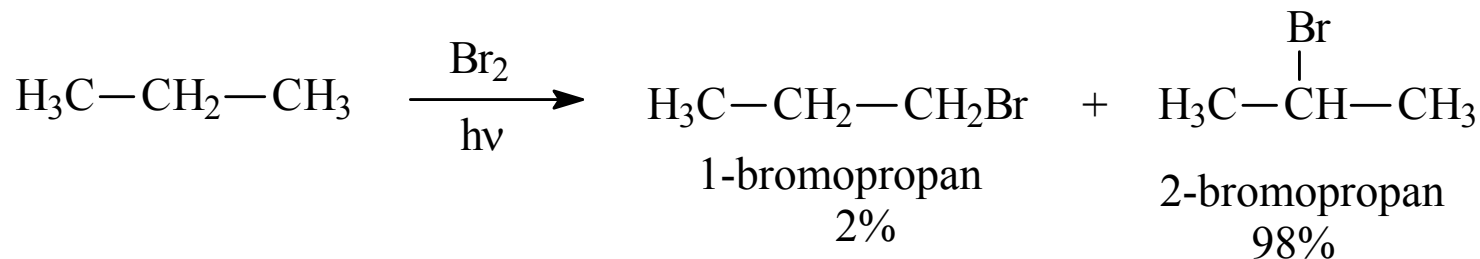
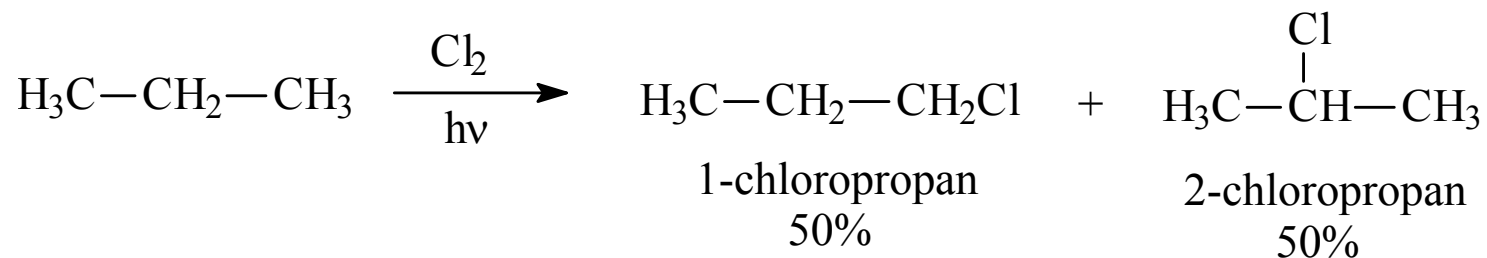
5. Alkany ulegają reakcjom rodnikowym (chlorowcowanie)

Mechanizm reakcji rodnikowej



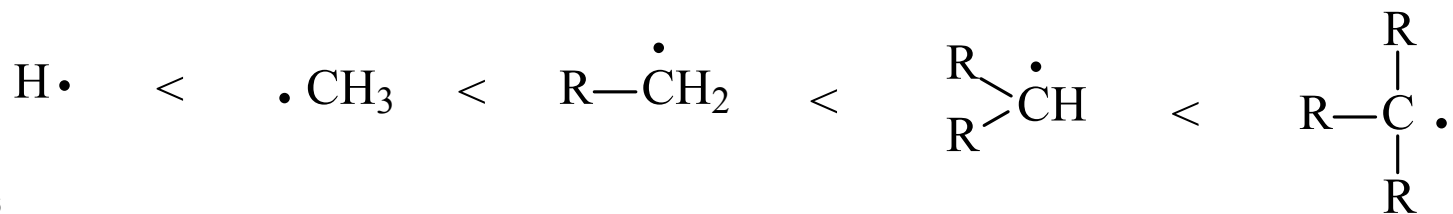
[illegible]

Chlorowanie i bromowanie propanu



Reakcja bromowania propanu jest regioselektywna. W jej wyniku powstaje w przewadze jeden z możliwych izomerów.

TRWAŁOŚĆ RODNIKÓW



Otrzymywanie i występowanie węglowodorów

Podstawowym źródłem węglowodorów jest ropa naftowa i gaz ziemny. Poszczególne homologe można rozdzielić stosując destylację frakcjonowaną:

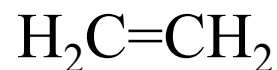
Nazwa frakcji	Liczba atomów węgla w cząsteczkach węglowodorów	Przybliżony zakres temperatur wrzenia °C
Gazy rafineryjne	1–4	poniżej temperatury pokojowej
Benzyna	5–11	40–200
Nafta	12–16	180–300
Olej napędowy	16–20	280–350
Mazut	powyżej 20	frakcja niedestylowalna pod ciśnieniem atmosferycznym

Niższe frakcje można otrzymać z wyższych stosując kraking (rozpad dłuższych łańcuchów pod wpływem katalizatorów i podwyższonej temperaturze).

Węglowodory nienasycone – alkeny, alkiny

Węglowodory zawierające w cząsteczce wiązania wielokrotne, to węglowodory nienasycone.

Alkeny – węglowodory zawierające jedno wiązanie podwójne. Wzór ogólny: C_nH_{2n} . Nazwy związków podaje się z końcówką –en, poprzedzoną numerem węgla, przy którym występuje wiązanie podwójne. Przedstawiciel – eten (nazwa zwyczajowa – etylen).

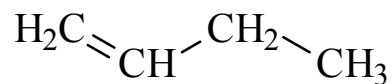


Alkiny – węglowodory zawierające jedno wiązanie potrójne. Wzór ogólny: C_nH_{2n-2} . Nazwy związków podaje się z końcówką –yn lub -in, poprzedzoną numerem węgla, przy którym występuje wiązanie potrójne. Przedstawiciel – etin (nazwa zwyczajowa – acetylen).

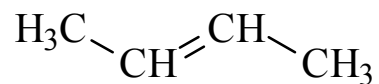


Izomeria węglowodorów nienasyconych

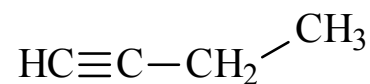
1. Izomeria położenia wiązania wielokrotnego:



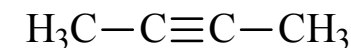
but-1-en



but-2-en

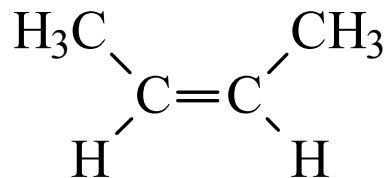


but-1-yn



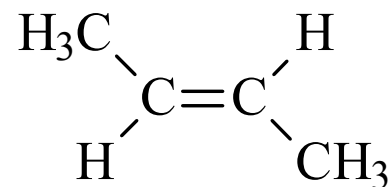
but-2-yn

2. Izomeria geometryczna – w związku z zahamowaniem rotacji wokół wiązania podwójnego, możliwe jest różne rozmieszczenie podstawników wokół wiązania podwójnego:



cis-but-2-en

(Z)-but-2-en

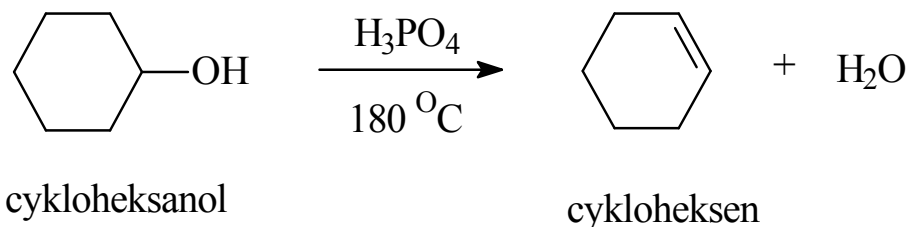
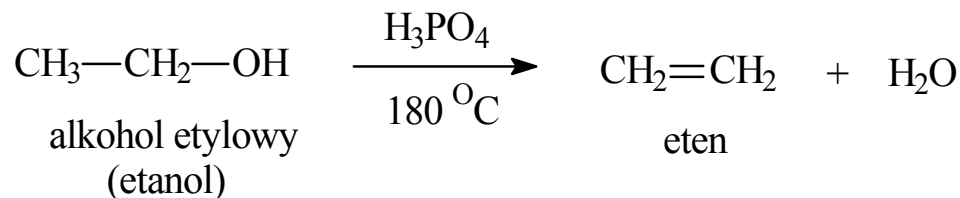


trans-but-2-en

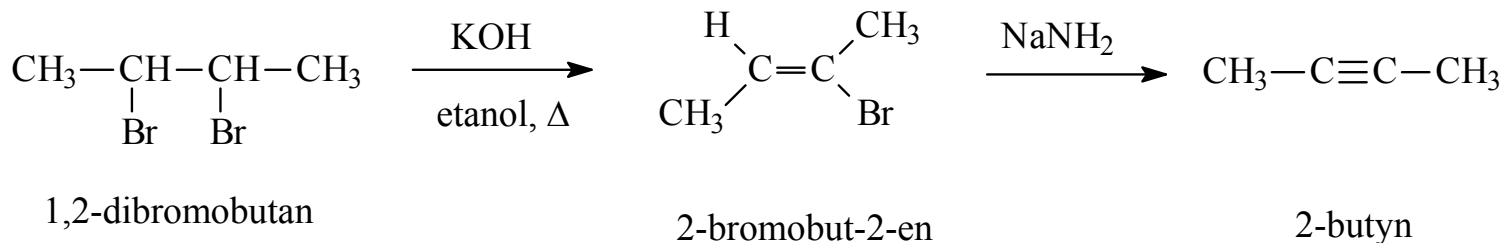
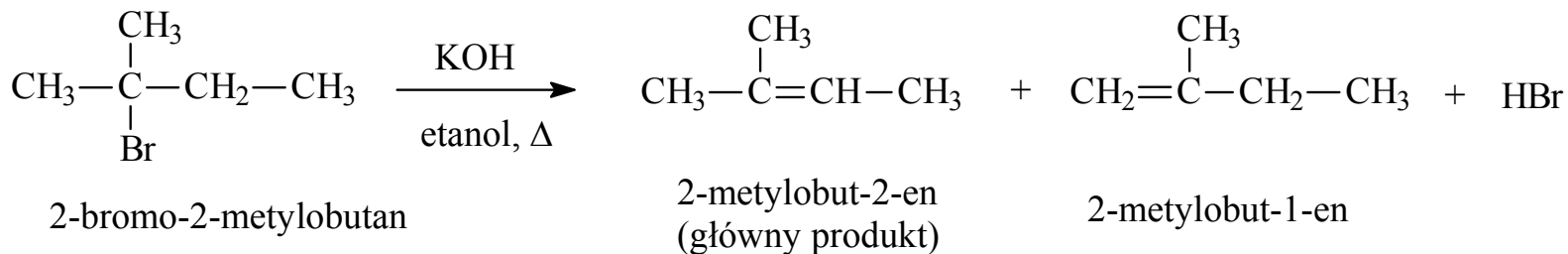
(E)-but-2-en

Otrzymywanie węglowodorów nienasyconych

1. Reakcje eliminacji - dehydratacja alkoholi



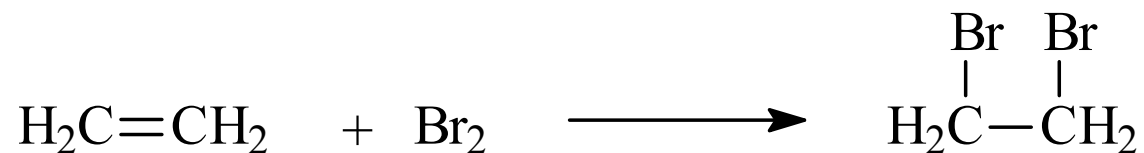
2. Reakcje eliminacji – dehydrohalogenacja fluorowcoalkanów



Reakcje węglowodorów nienasyconych. Addycja elektrofilowa.

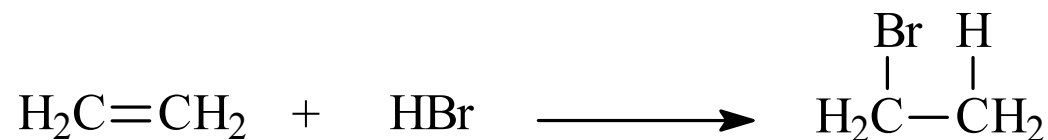
Reakcjami charakterystycznymi dla alkenów i alkinów, są reakcje przyłączania elektrofilowego (addycji elektrofilowej).

1. Addycja fluorowców:



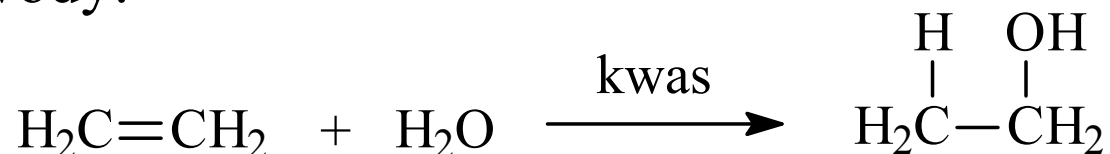
1,2-dibromoetan

2. Addycja fluorowcowodorów:



bromoetan

3. Addycja wody:

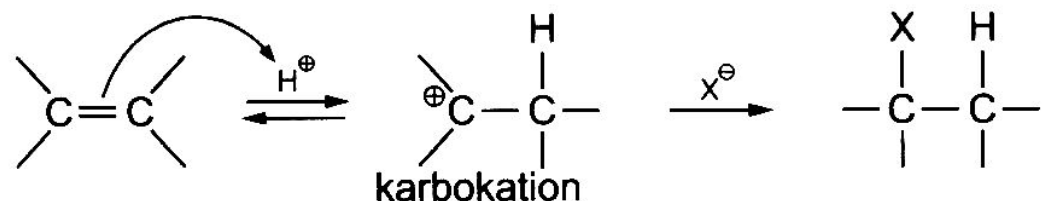


etanol

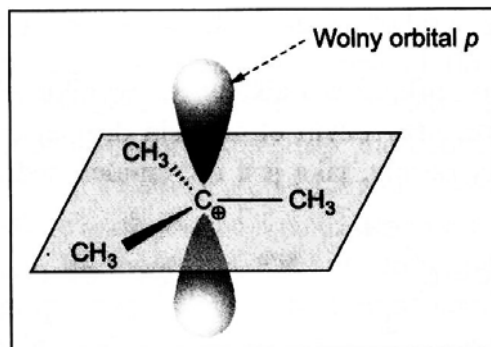
Mechanizm addycji elektrofilowej.

Mechanizm addycji elektrofilowej przebiega przez etap karbokationu.

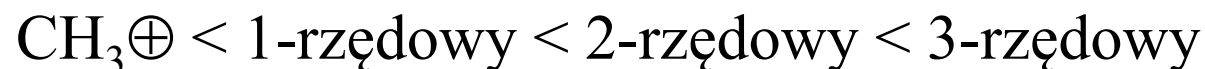
Kation wodorowy zabiera elektrony wiązania π i przyłącza się do jednego atomu węgla. Na drugim atomie węgla tworzy się karbokation, który w dalszym etapie przyłącza drugi podstawnik.



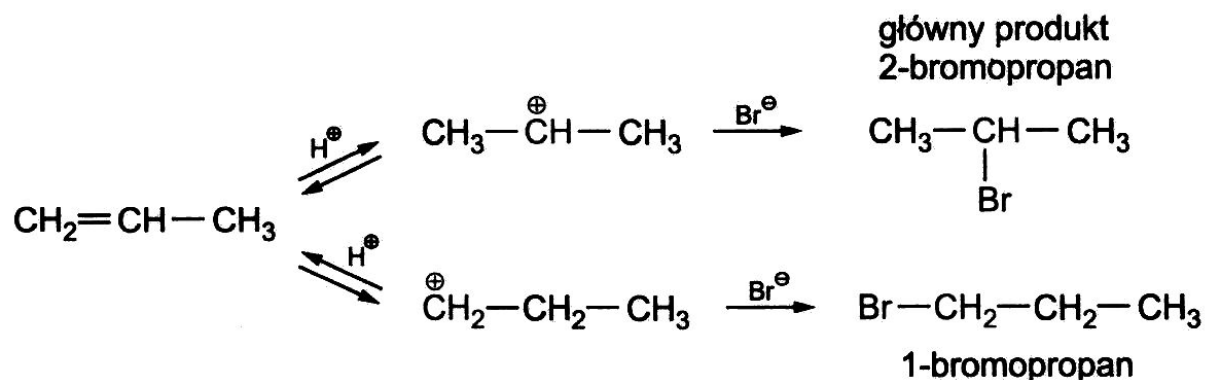
Budowa karbokationu jest płaska (hybrydyzacja sp^2)



Trwałość karbokationów zmienia się w szeregu:



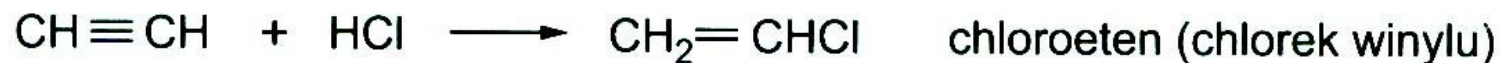
Dlatego w reakcjach niesymetrycznych alkenów powstaje w przewadze produkt pochodzący od trwalszego karbokationu.



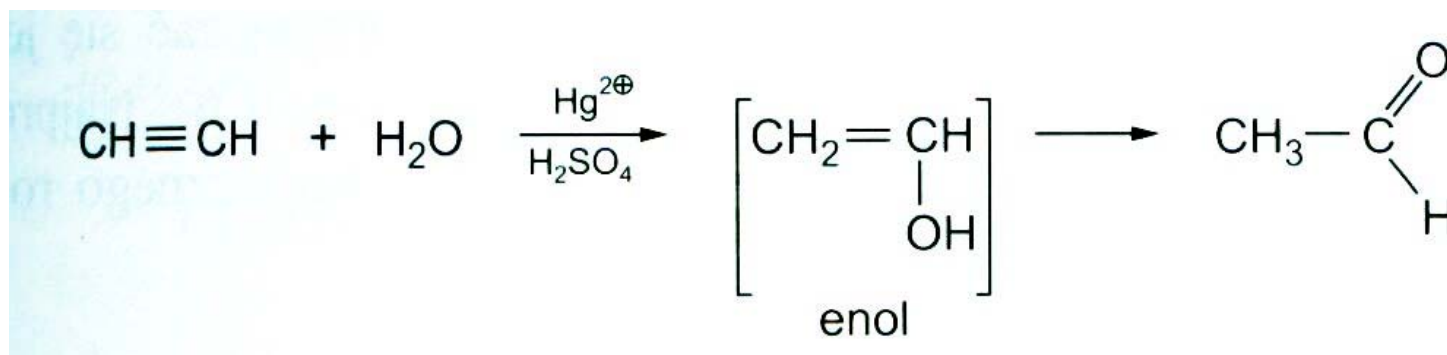
Jest to zgodne z empiryczną regułą Markownikowa, mówiącą: że w reakcjach jonowej addycji do wiązania podwójnego węgiel-węgiel, wodór przyłącza się do tego atomu węgla, przy którym jest większa liczba atomów wodoru.

Addycja elektrofilowa do alkinów

Reakcja addycji do alkinów zachodzi analogicznie jak do alkenów, możliwe jest jednak przyłączenie dwóch cząsteczek elektrofila:

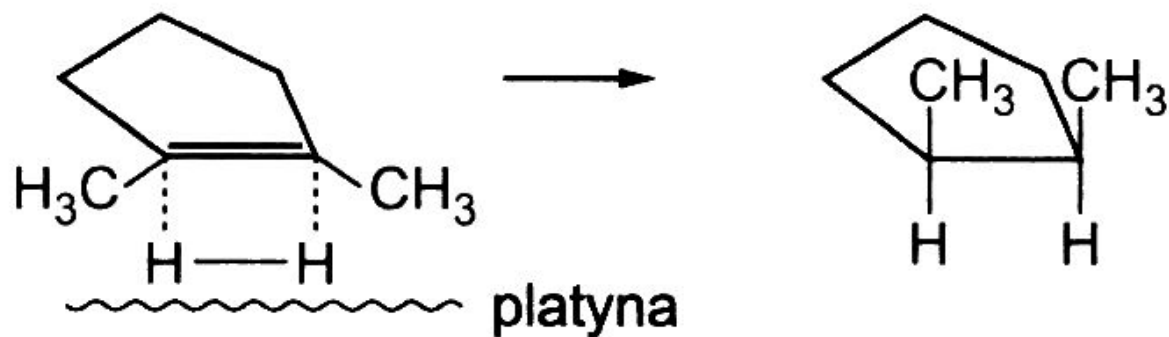


Addycja wody zatrzymuje się na etapie przyłączenia się jednej cząsteczki i utworzeniu aldehydu lub ketonu:



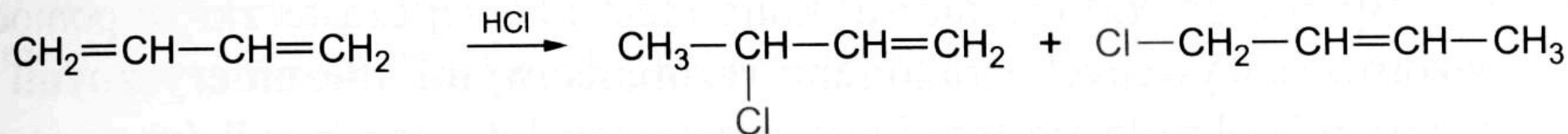
Reakcja uwodornienia węglowodorów nienasyconych

Alkeny i alkiny w warunkach katalitycznych przyłączają wodór do wiązania podwójnego. Jako katalizatory stosuje się metale przejściowe: nikiel, pallad lub platyna. Reagenty ulegają adsorpcji na powierzchni katalizatora, w związku z tym addycja zachodzi na obu atomach węgla po tej samej stronie wiązania podwójnego.

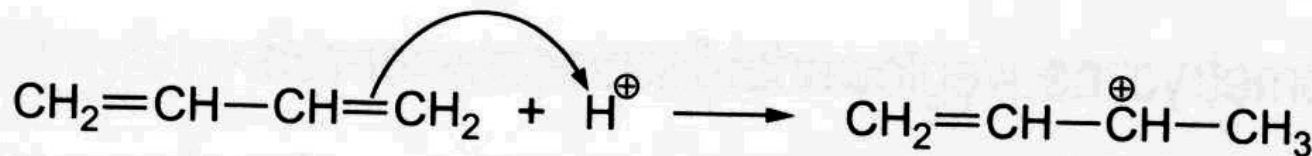


Dieny. Addycja 1,2 i 1,4. Zjawisko rezonansu

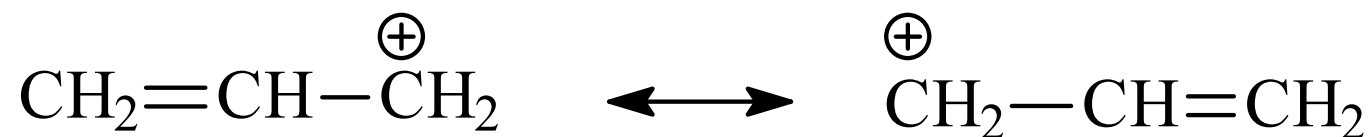
Dieny są to węglowodory nienasycone, zawierające dwa wiązania podwójne. Dieny izolowane (wiązania podwójne są od siebie oddalone), zachowują się analogicznie jak alkeny. Dieny sprzężone (dwa wiązania podwójne rozdzielone jednym pojedynczym), charakteryzują się reakcjami addycji 1,2 i 1,4.



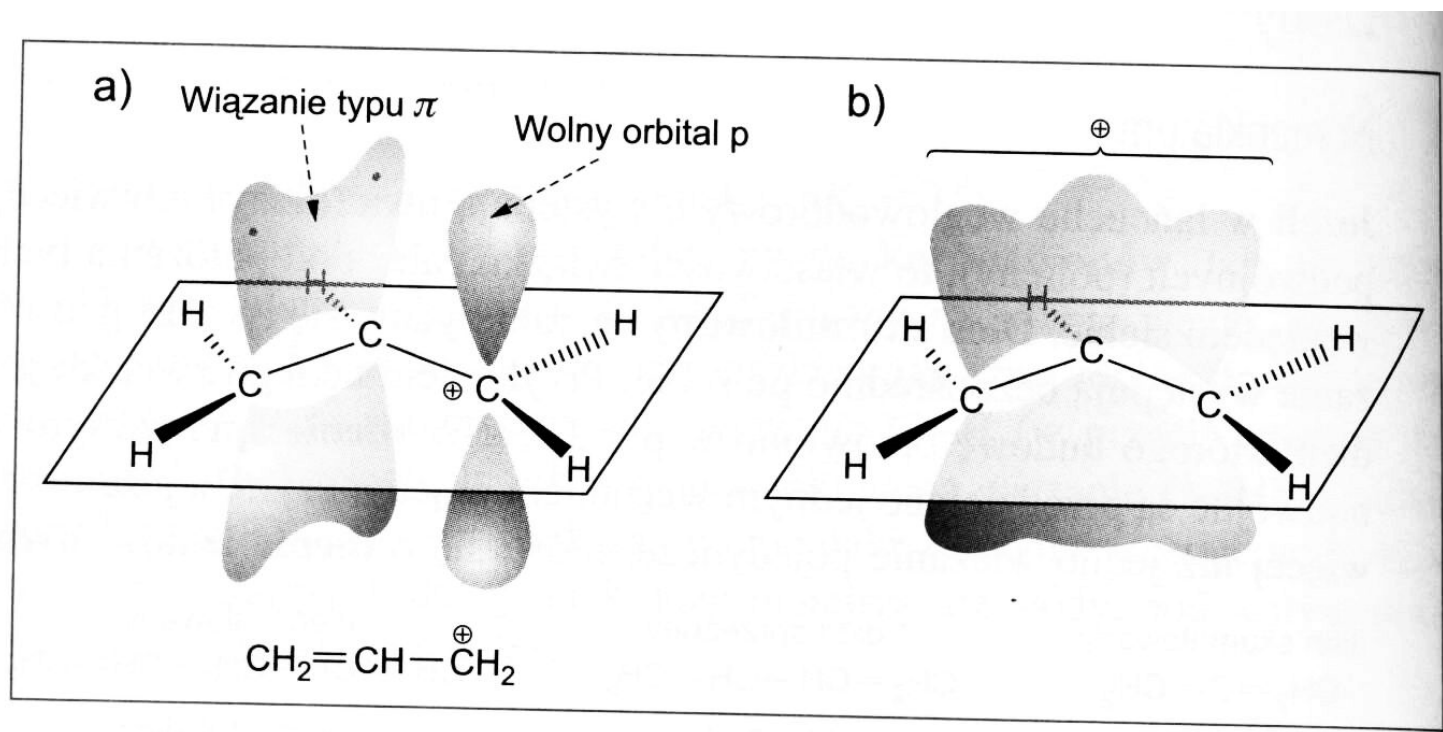
Wyjaśnieniem dla tego zjawiska jest mechanizm reakcji addycji:



Utworzony karbokation może wędrować wzdłuż sprzężonych wiązań podwójnych. Takie zjawisko nazywa się rezonansem lub mezomerią.

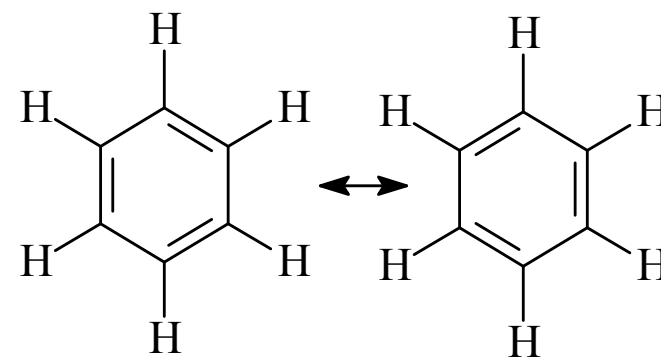
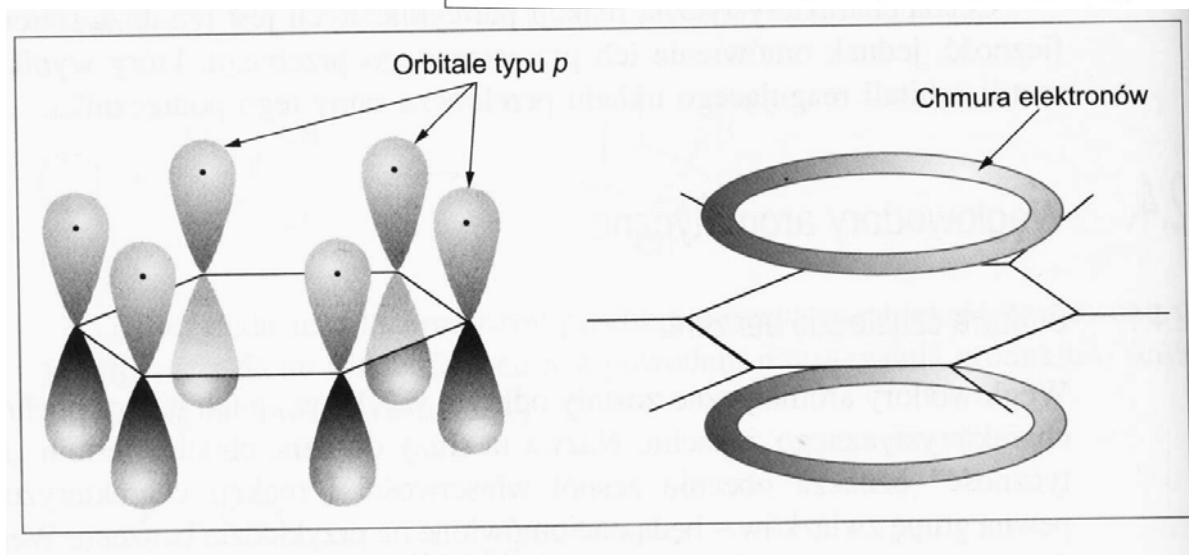
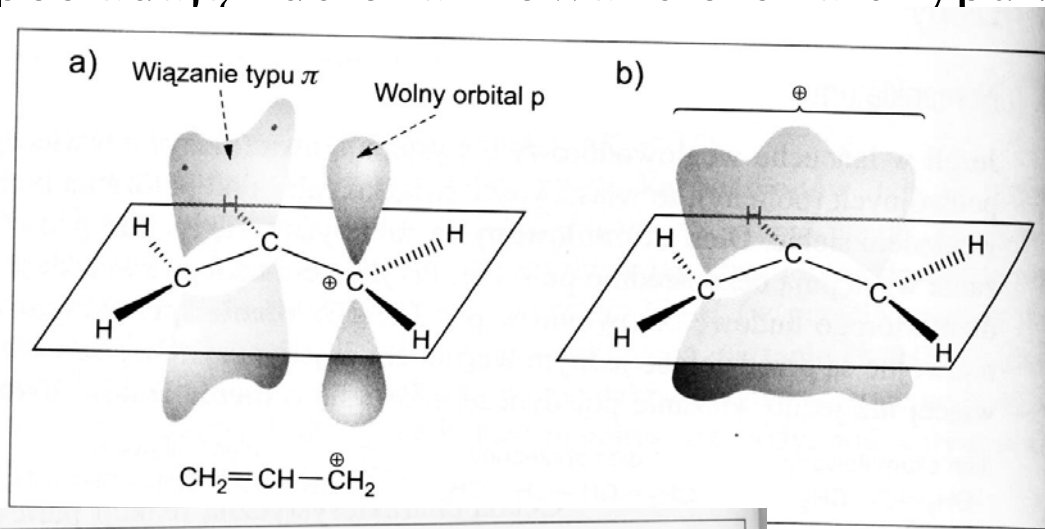


Orbitale typu p nakładają się ze sobą powodując zdelokalizowanie elektronów je obsadzających:

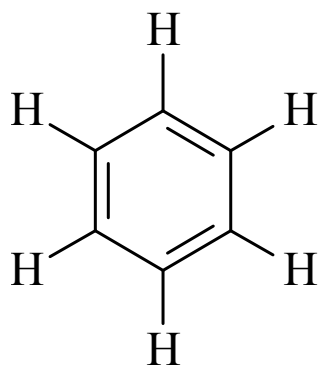


Węglowodory aromatyczne

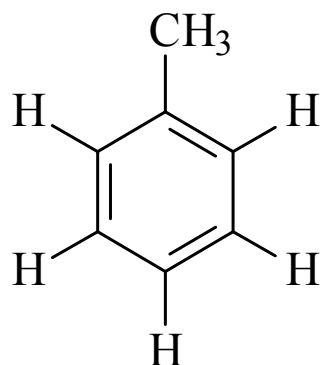
Węglowodory aromatyczne, podobnie jak karbokation allilowy, posiadają zdelokalizowane orbitale typu π .



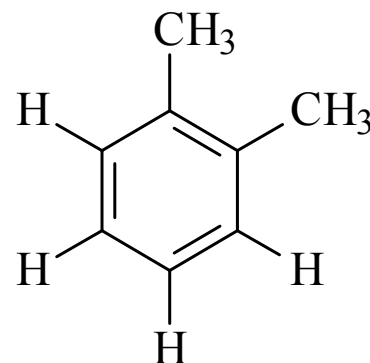
Związki aromatyczne spełniają regułę Hückla: liczba elektronów w sprzężonym układzie wiązań podwójnych, spełnia zależność $4n+2$.
A więc aromatyczne są układy z 2, 6, 10, 14... elektronami π .



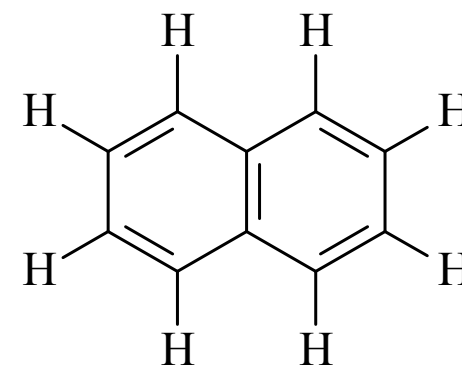
Benzen



Toluen



o-Ksylen



Naftalen

Liczba elektronów π

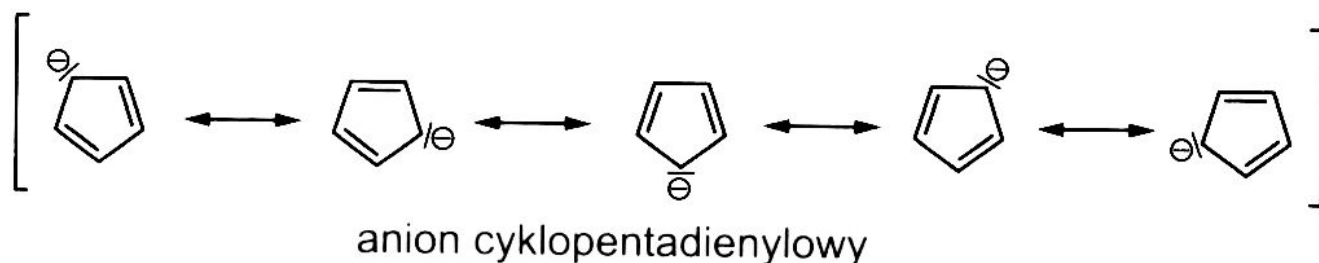
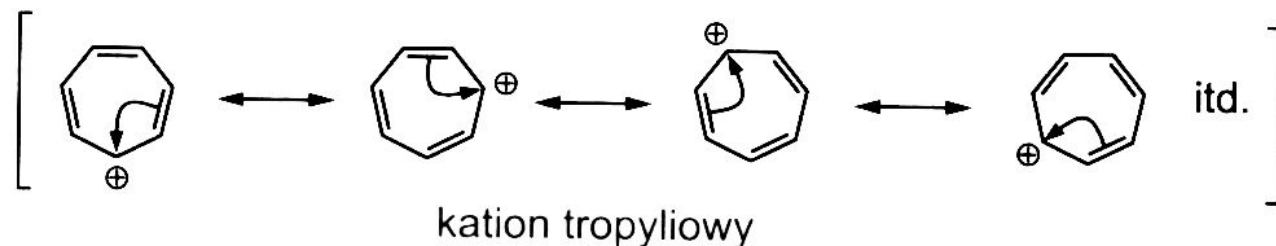
6

6

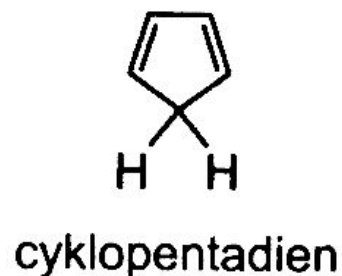
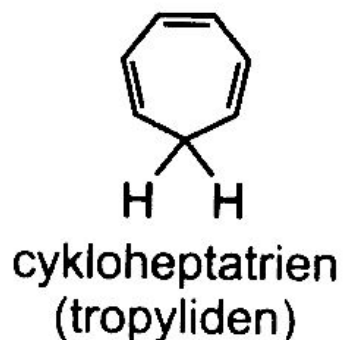
6

10

Charakter aromatyczny mogą również posiadać jony, jak np.

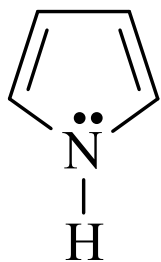


posiadające po 6 elektronów π , podczas gdy te same obojętne związki nie wykazują właściwości aromatycznych.

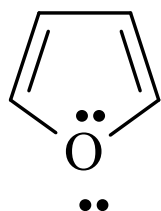


Aromatyczne związki heterocykliczne

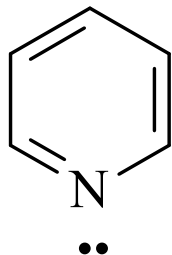
Związki heterocykliczne zawierają w pierścieniu oprócz atomów węgla, atomy innych pierwiastków (heteroatomy). Jeżeli te atomy dysponują elektronami π , takie związki również mogą być aromatyczne. Jednak różnice w elektroujemnościach węgla i heteroatomów, powodują, że wiązania pomiędzy nimi nie są równocenne.



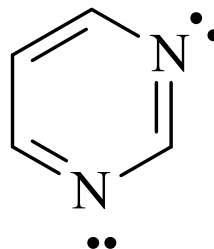
pirol



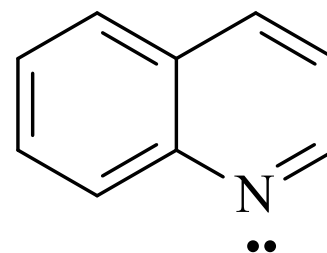
furan



pirydyna

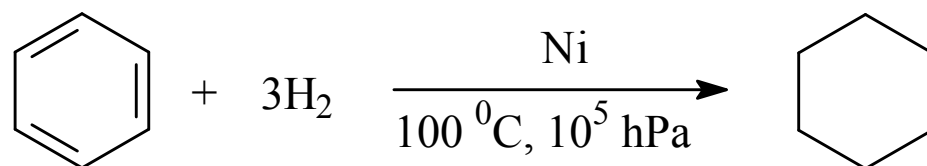
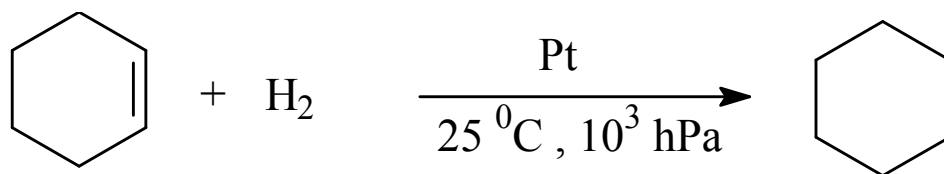


pirymidyna

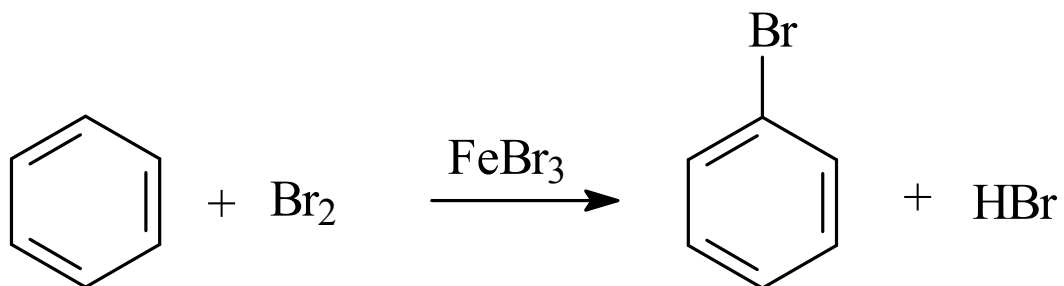


chinolina

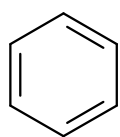
Stabilność cząsteczek związków aromatycznych jest większa niż węglowodorów nienasyconych. W reakcji uwodornienia należy zastosować bardziej drastyczne warunki:



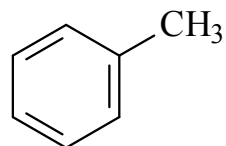
Natomiast reakcja z fluorowcami zachodzi w mechanizmie substytucji elektrofilowej, a nie addycji jak dla alkenów:



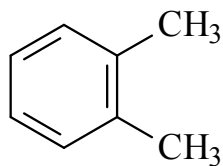
Nomenklatura związków aromatycznych.



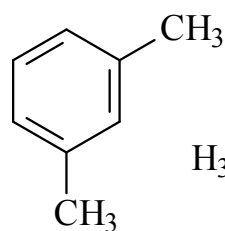
benzen



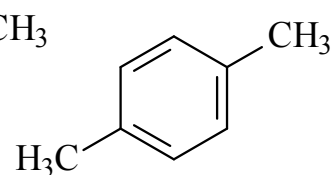
toluen
(metylobenzen)



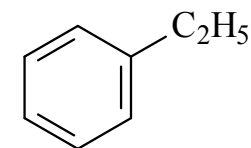
o-ksylen
(1,2-dimetylobenzen)



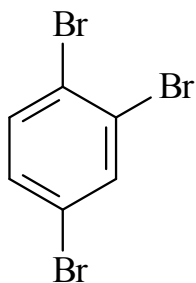
m-ksylen
(1,3-dimetylobenzen)



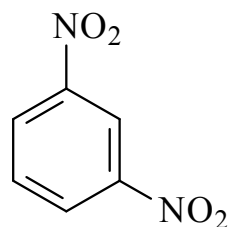
p-ksylen
(1,4-dimetylobenzen)



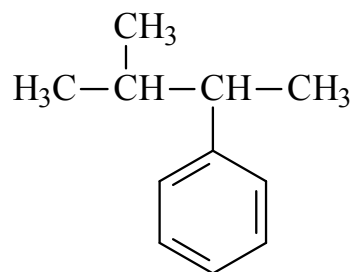
etylobenzen



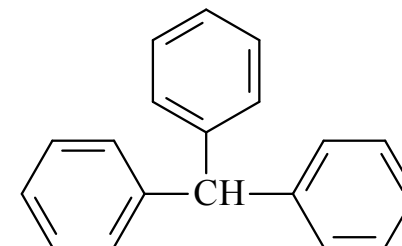
1,2,4-tribromobenzen



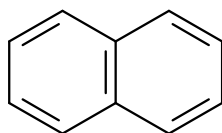
1,3-dinitrobenzen
(m-dinitrobenzen)



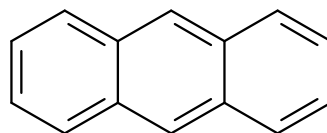
2-fenylo-3-metylobutan



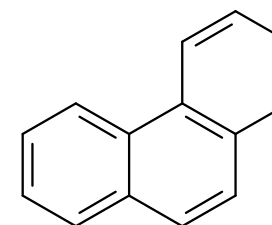
trifenylometan



naftalen



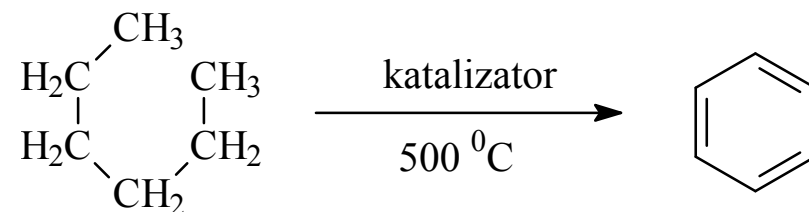
antracen



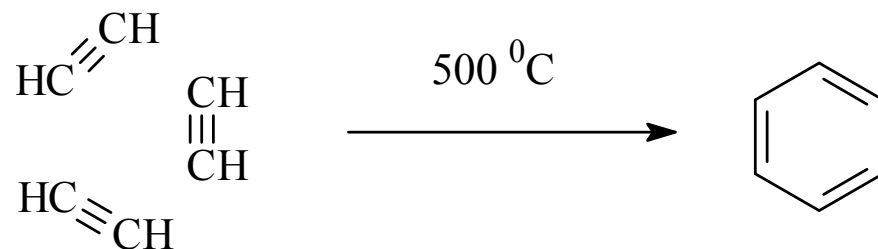
fenantren

Otrzymywanie węglowodorów aromatycznych

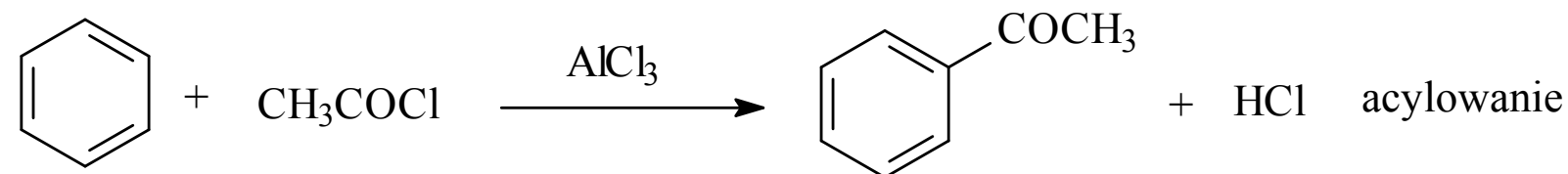
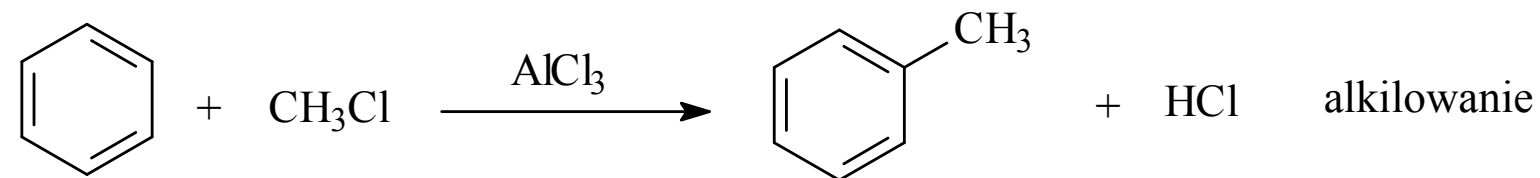
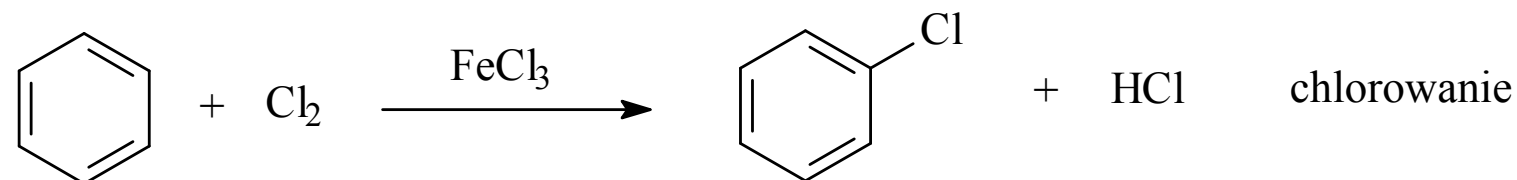
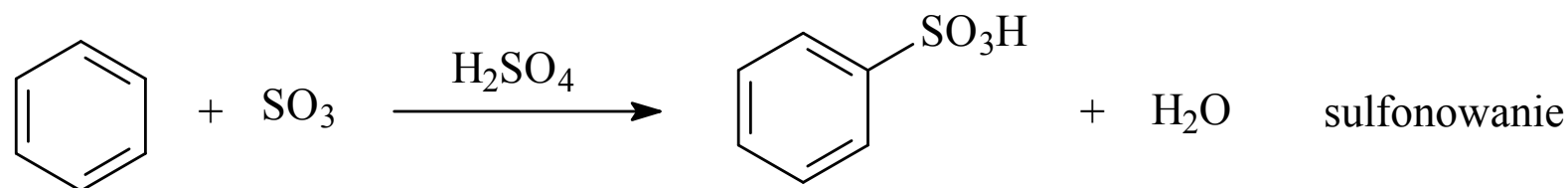
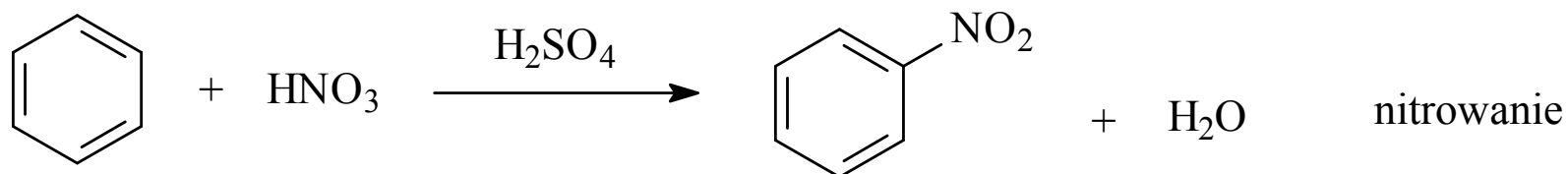
1. Ekstrakcja ze smoły pogazowej, pozostałej po pirolizie węgla kamiennego.
2. W niewielkim stopniu destylacja ropy naftowej
3. Katalityczny reforming frakcji C_6-C_{10} z ropy naftowej:



4. Trimeryzacja etynu – otrzymanie benzenu:



Reakcje związków aromatycznych – substytucja elektrofilowa

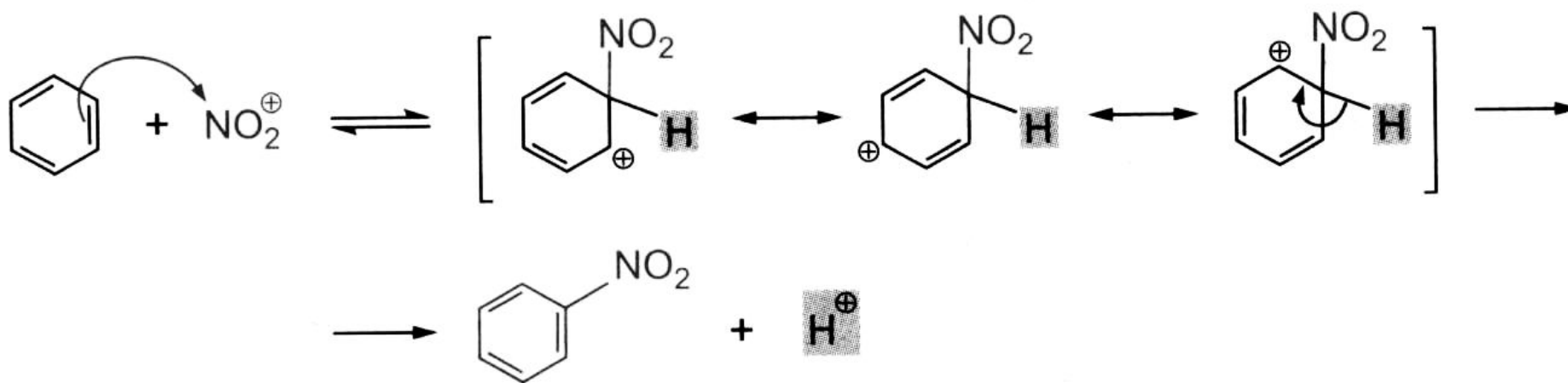


Mechanizm substytucji elektrofilowej

Czynnikiem nitrującym jest kation nitroniowy NO_2^+ :

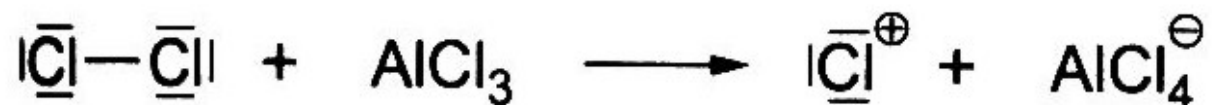


który zabiera parę elektronów z sekstetu elektronów aromatycznych i przyłącza się do jednego atomu węgla. Karbokation jest stabilizowany przez rezonans.

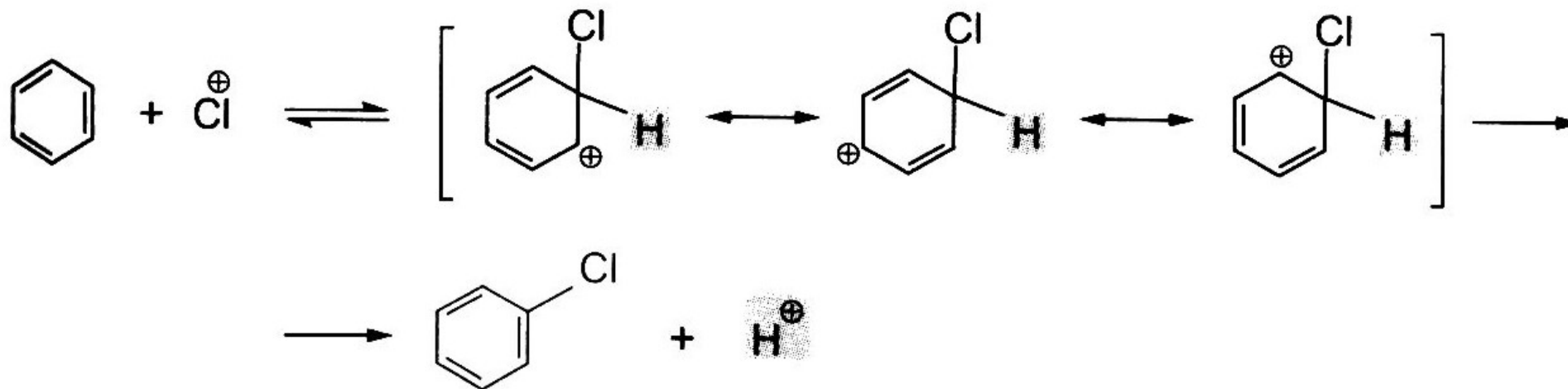


Mechanizm chlorowania arenów

Wytworzenie kationu chlorowego pod wpływem katalizatora:



Przyłączenie elektrofila do pierścienia i stabilizacja karbokationu przez struktury rezonansowe. Następnie po odejściu protonu – odnowienie pierścienia aromatycznego:





Substytucja elektrofilowa pochodnych benzenu, efekt kierujący podstawników.

1.Podstawniki 1-go rodzaju, aktywujące: -OH, -NH₂, -OR

2.Podstawniki 1-go rodzaju, dezaktywujące: -Cl, -Br, -I

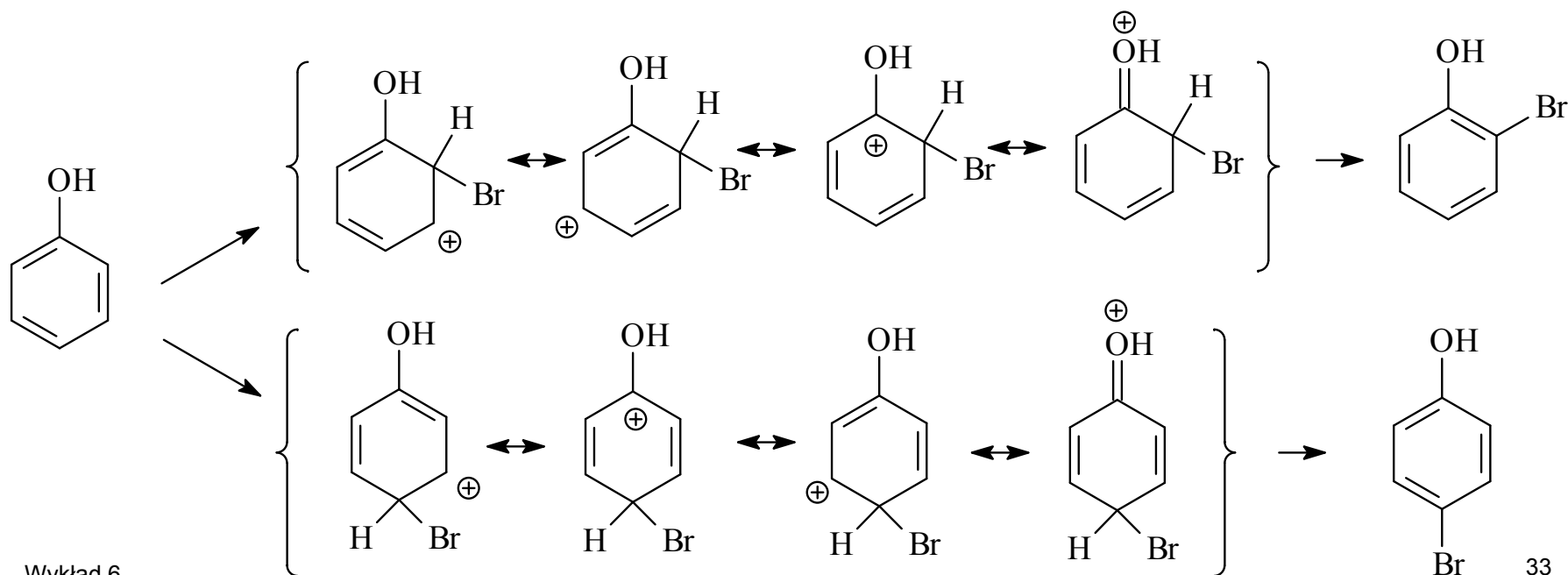
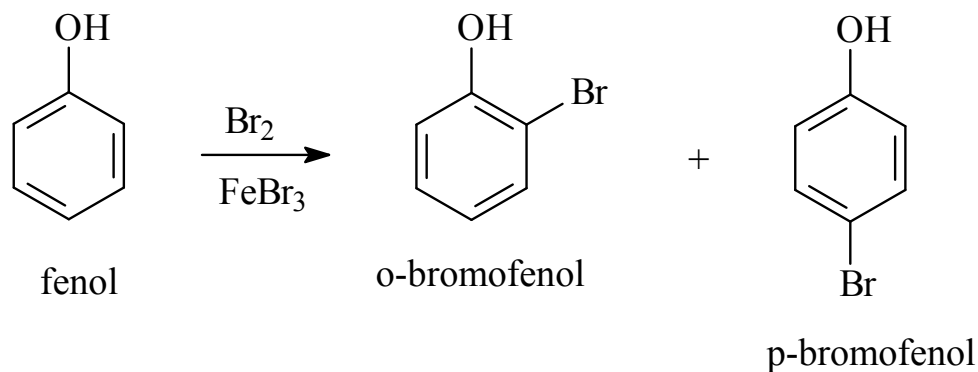
3.Podstawniki 2-go rodzaju, dezaktywujące: -NO₂, -COOH, -CHO

Podstawniki 1-go rodzaju aktywują pierścień na atak elektrofilowy na węglach orto i para.

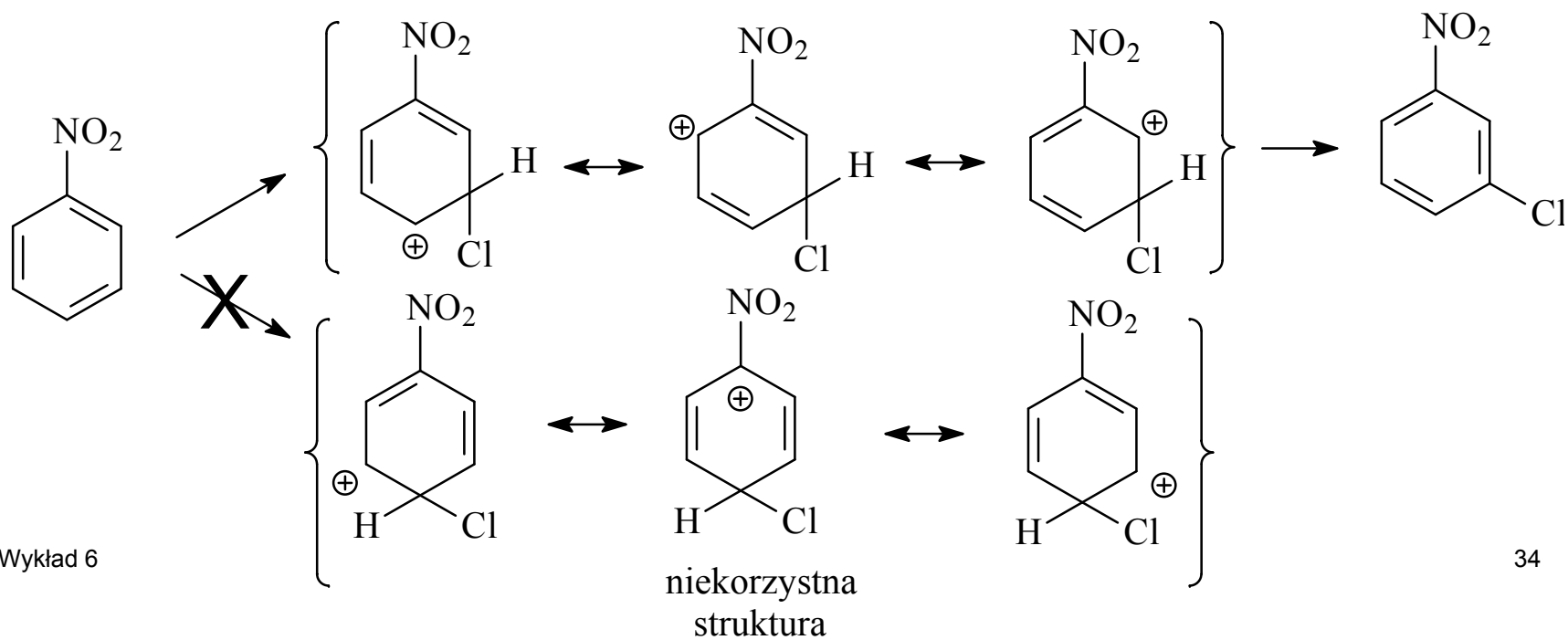
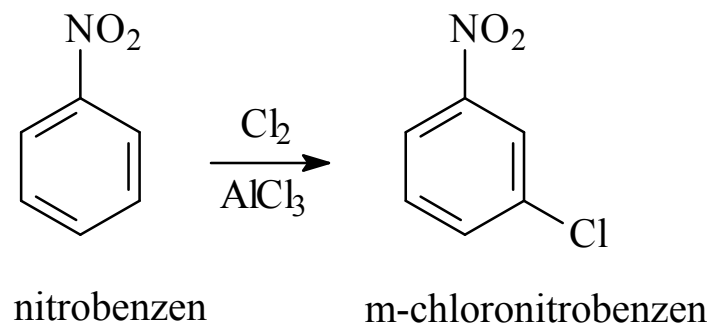
Podstawniki 2-go rodzaju dezaktywują pierścień i kierują podstawniki w położenia meta.

Podstawniki 1-go rodzaju dezaktywujące, dezaktywują pierścień i kierują podstawniki w położenia orto i para.

Mechanizm substytucji elektrofilowej fenolu - bromowanie

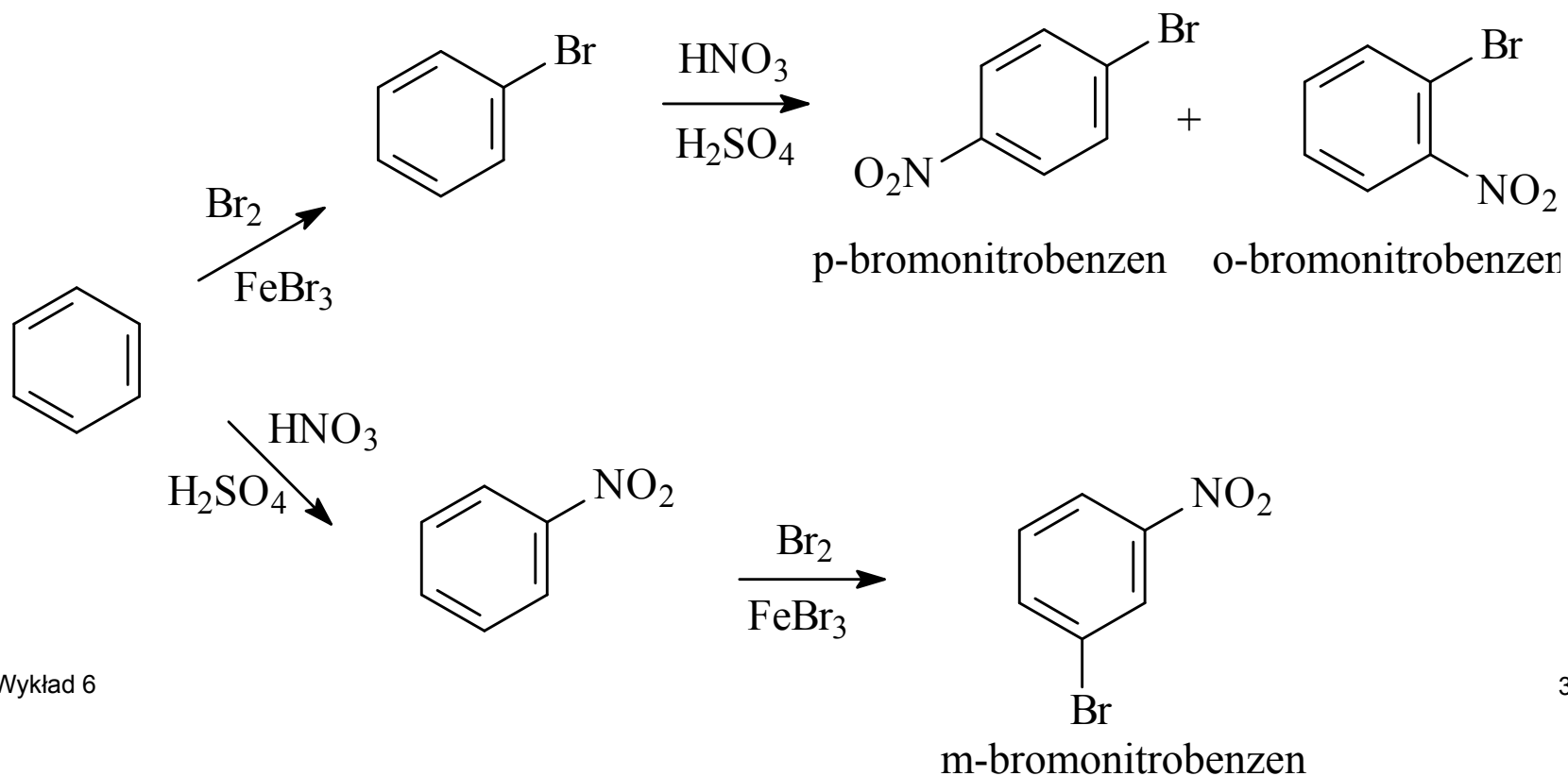


Mechanizm substytucji elektrofilowej nitrobenzenu - chlorowanie



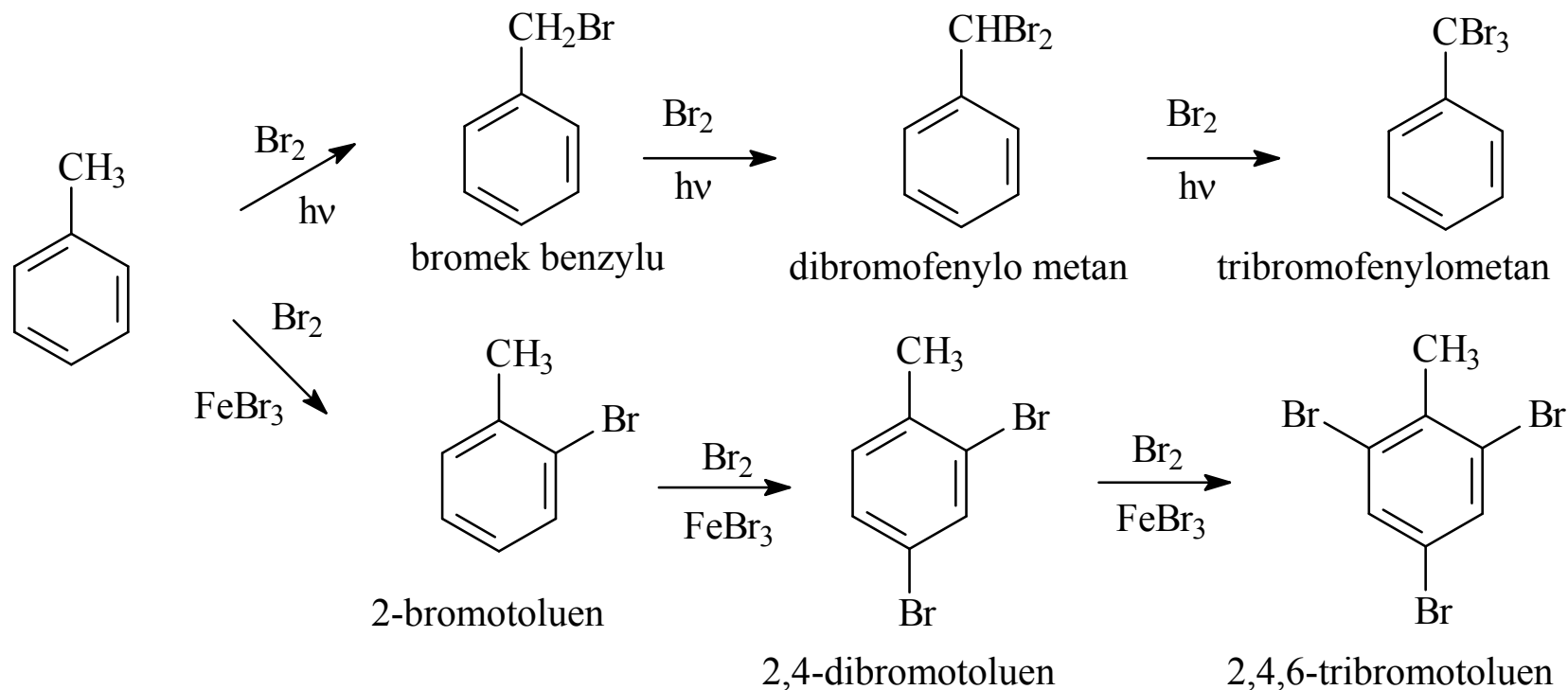
Planowanie syntezy podstawionych związków aromatycznych

Aby otrzymać wszystkie możliwe izomery bromonitrobenzenu należy przeprowadzić najpierw bromowanie, a potem nitrowanie dla izomerów orto i para; a dla izomeru meta kolejność reakcji jest odwrotna.

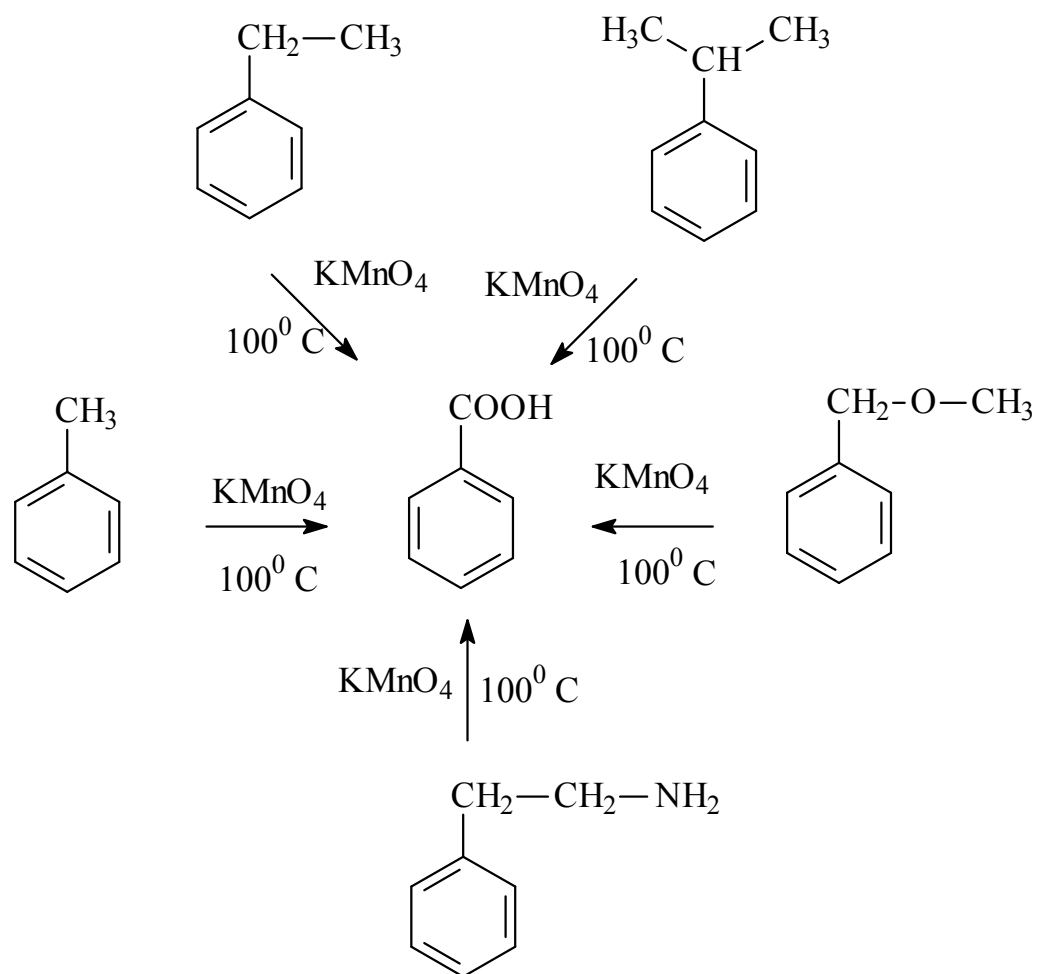


Węglowodory alifatyczno-aromatyczne

Właściwości chemiczne węglowodorów alifatyczno-aromatycznych są podobne dla obu typów związków. Reakcje charakterystyczne dla arenów będą zachodzić na pierścieniu, reakcje charakterystyczne dla alifatów, będą zachodzić na łańcuchu bocznym.

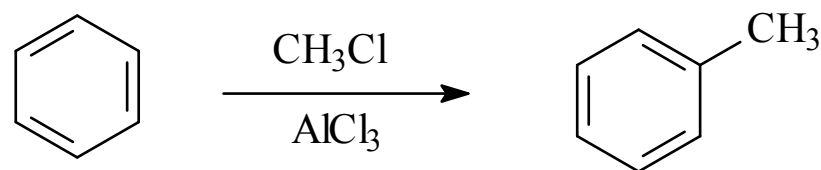


Utlenianie łańcucha bocznego związków alifatyczno-aromatycznych, bez względu na długość łańcucha i podstawniki zachodzi zawsze na pierwszym atomie węgla z utworzeniem kwasu benzoowego.



Otrzymywanie węglowodorów alifatyczno-aromatycznych

1. Alkilowanie Friedla-Craftsa:



2. Acylowanie Friedla-Craftsa i redukcja powstałego ketonu:

