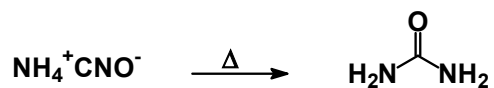




STRUKTURA I WIĄZANIA W ZWIĄZKACH ORGANICZNYCH

1828 r. - Friedrich Wöhler



Poznawanie względnego rozmieszczenia atomów w cząsteczce

Poznawanie reakcji chemicznych



STRUKTURA I WIĄZANIA W ZWIĄZKACH ORGANICZNYCH

1. Atomy pierwiastków występujących w związkach organicznych biorą udział w określonej liczbie wiązań, np.

atomy węgla – czterowiązalne



atomy tlenu – dwuwiazalne

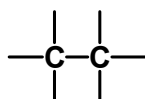


atomy wodoru i halogenów – jednowiazalne

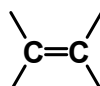


2. Atomy węgla są zdolne do tworzenia wiązań pomiędzy sobą

WIĄZANIA C – C



pojedyncze



podwójne



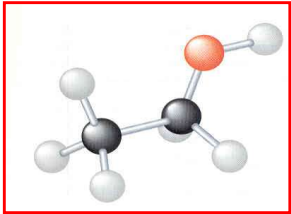
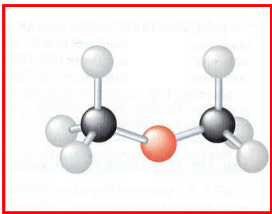
potrójne

IZOMERIA

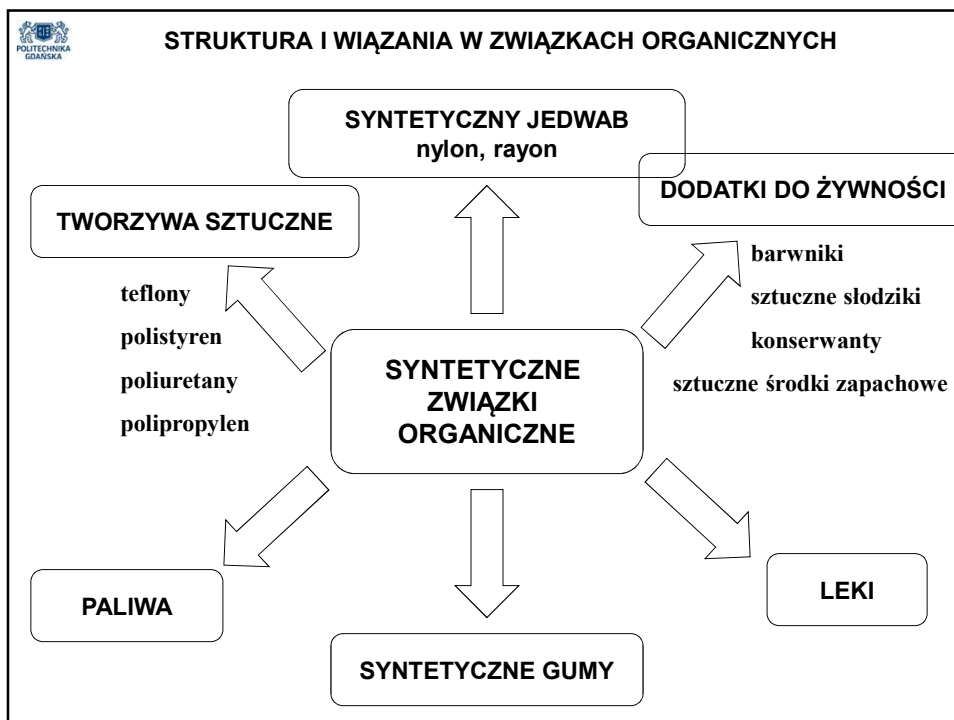
IZOMERY – różne związki chemiczne o takim samym wzorze sumarycznym

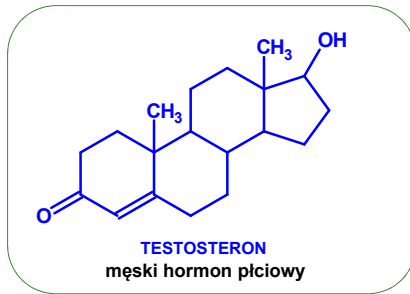
C₂H₆O

	CH₃CH₂OH	CH₃OCH₃
	etanol	eter dimetylowy
temp. wrzenia [°C]	78.5	- 24.9
temp. topnienia [°C]	- 117.3	- 138
reakcja z Na	wydziela się H ₂	brak reakcji

IZOMERY KONSTITUCYJNE – różne związki chemiczne o takim samym wzorze sumarycznym, ale różniące się konstytucją (sposobem połączenia atomów ze sobą)





ENZYMY
HORMONY
BIAŁKA
WĘGLOWODANY
LIPIDY
KWASY NUKLEINOWE



WIĄZANIA CHEMICZNE

oddziaływanie pomiędzy atomami warunkujące powstanie trwałych pod względem chemicznym cząsteczek


1916 r.

G. N. LEWIS (University of California, Berkeley)

W. KÖSSEL (Universität München)

WIĄZANIE JONOWE – elektrostatyczne przyciąganie przeciwnie naładowanych ładunków elektrycznych

WIĄZANIE KOWALENCYJNE – tworzy się przez 'uwspólnienie' elektronów obu atomów biorących udział w wiązaniu

 **WIĄZANIA JONOWE**

występuje pomiędzy atomem metalu o małej wartości energii jonizacji, a atomem niemetalu o dużej ujemnej wartości powinowactwa elektronowego

KATION


$${}_{11}\text{Na} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \quad \xrightarrow{-1e^-} \quad \text{Na}^+: 1s^2 2s^2 2p^6 \quad [\text{Ne}]$$

ATOMOWA ENERGIA JONIZACJI – jest to ilość energii potrzebna do usunięcia elektronu z wyizolowanego atomu w fazie gazowej

ANION

$${}_{17}\text{Cl} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \quad \xrightarrow{+1e^-} \quad \text{Cl}^-: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \quad [\text{Ar}]$$

ATOMOWE POWINOWACTWO ELEKTRONOWE – jest to miara dążenia wyizolowanego atomu w fazie gazowej do przyłączenia elektronu

 **WIĄZANIA JONOWE**

występuje pomiędzy dwoma atomami: jednym o niskim potencjale jonizacyjnym oraz drugim – o dużym powinowactwie elektronowym

ELEKTROUJEMNOŚĆ KILKU WYBRANYCH PIERWIĄTKÓW

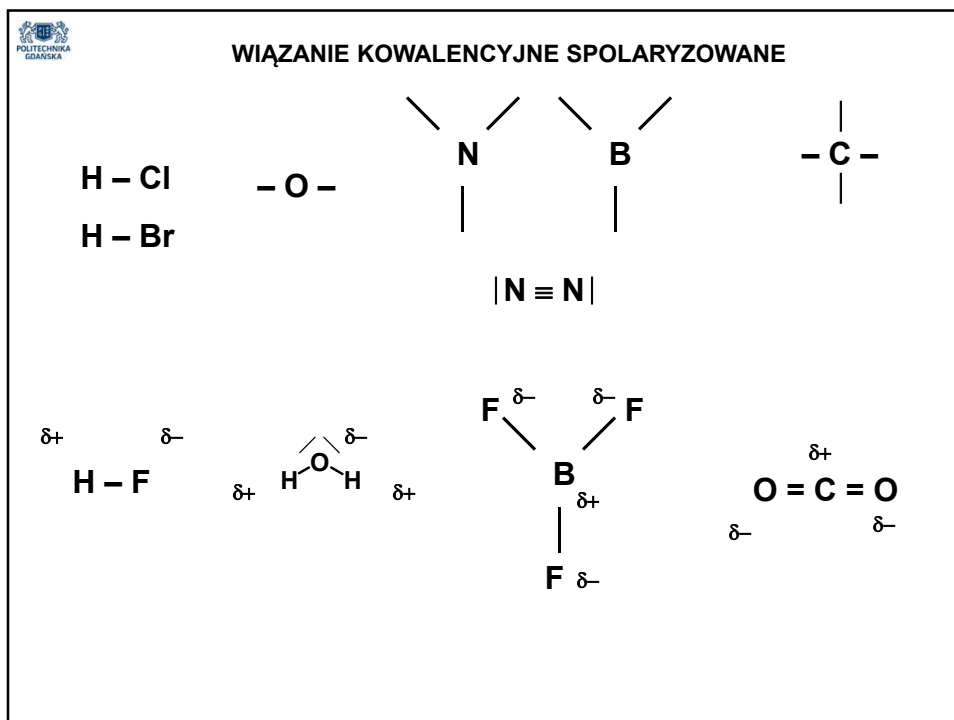
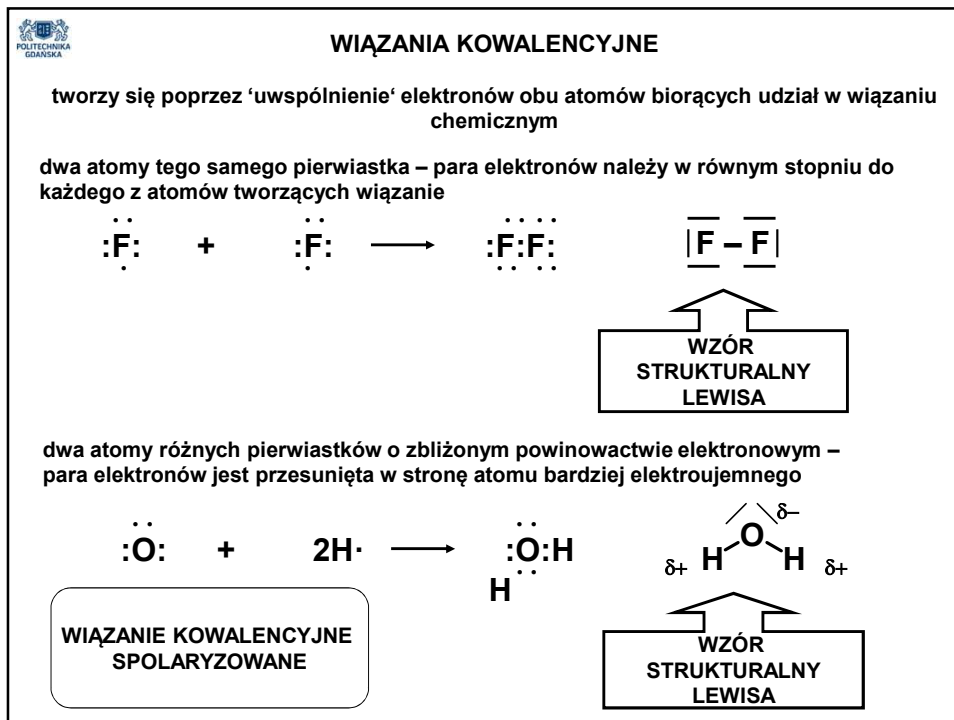
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al.	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K						Br
0.8						2.8

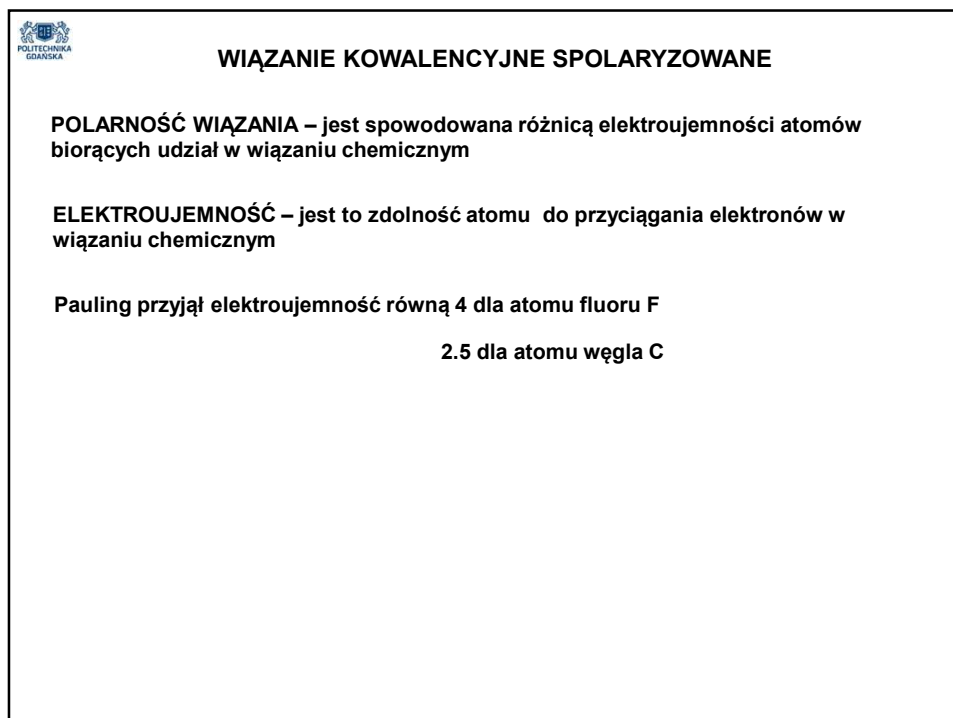
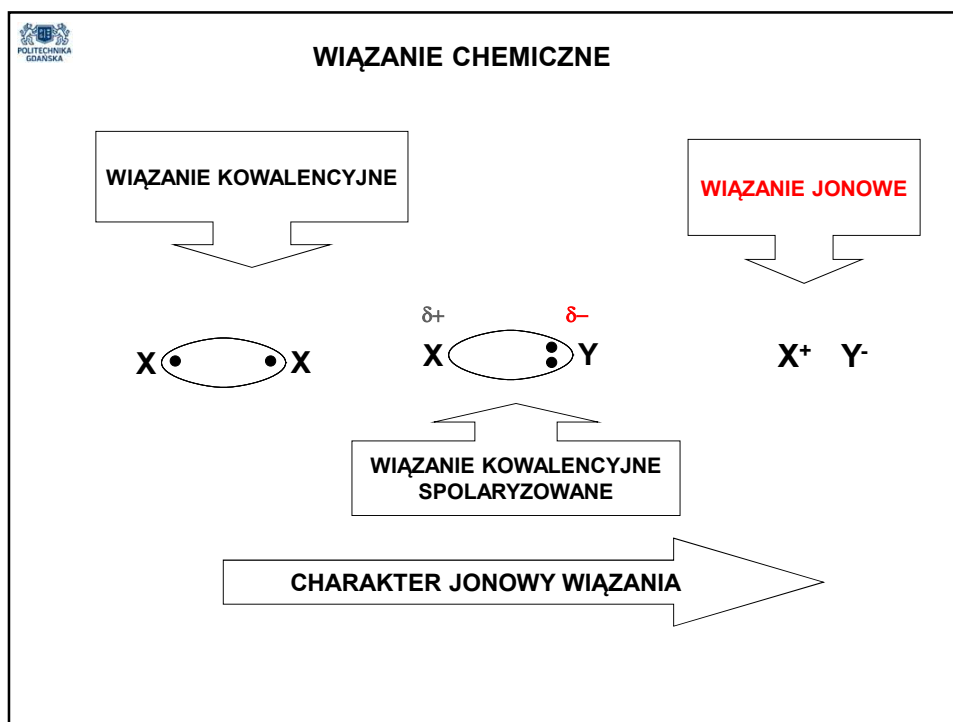
WZROST ELEKTROUJEMNOŚCI

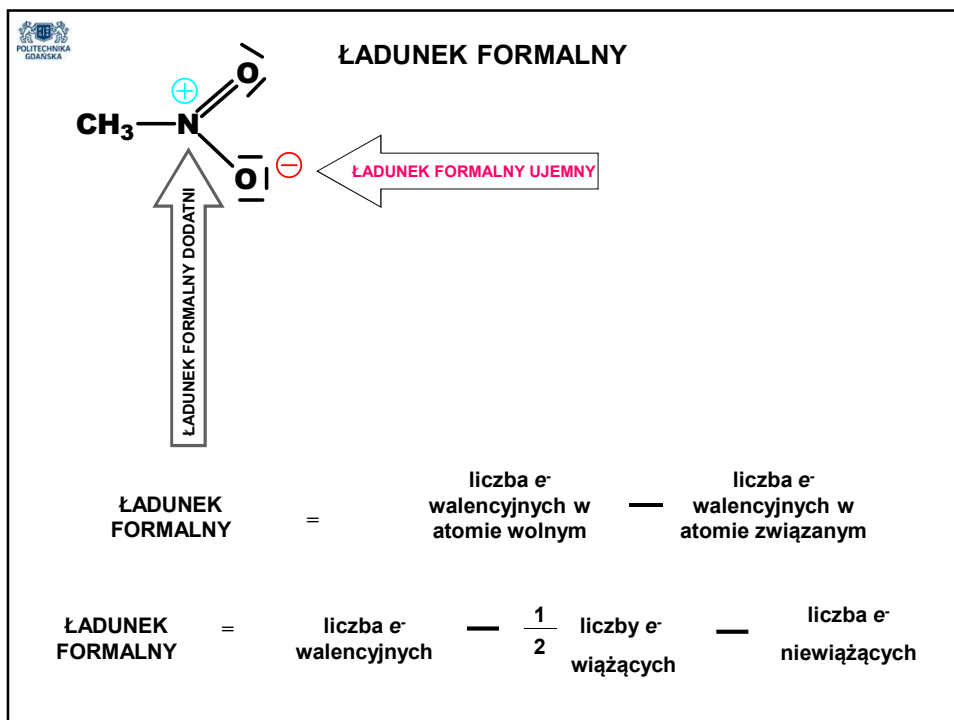
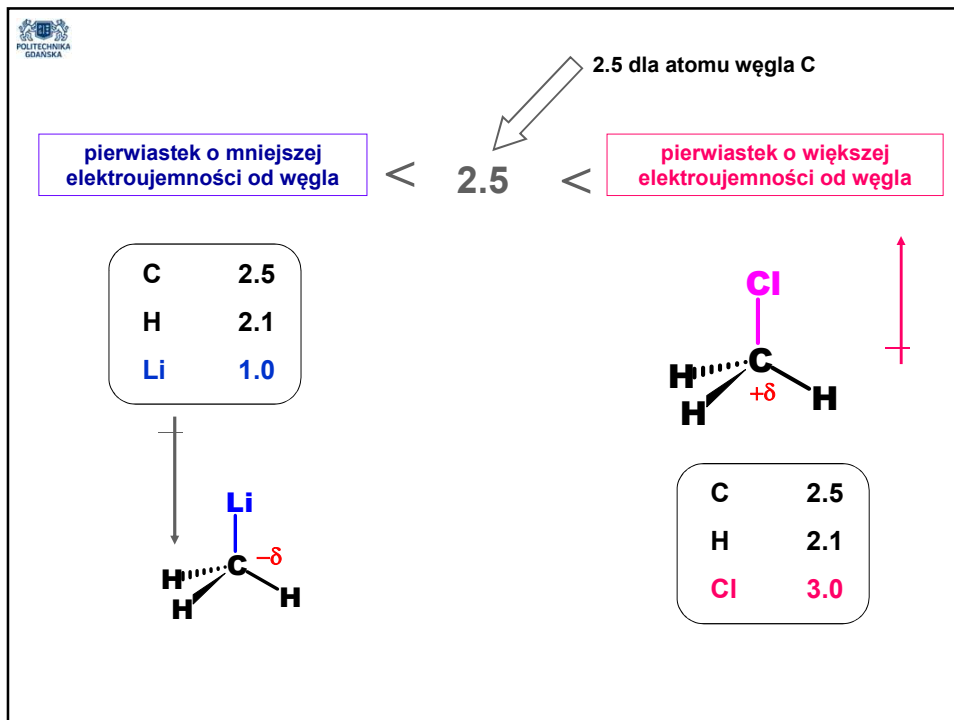
WZROST ELEKTROUJEMNOŚCI

NaCl MgSO₄ NaHCO₃ NH₄Cl NaF

związki krystaliczne o wysokich temp. topnienia i wrzenia
dla NaCl tt. 801°C i tw. 1413°C







ŁADUNEK FORMALNY

dla	O	O	N
e ⁻ walencyjne	6	6	5
e ⁻ wiążące	2	4	8
e ⁻ niewiążące	6	4	0
ŁADUNEK FORMALNY	-1	0	+1

ŁADUNEK FORMALNY = 6 - 2/2 - 6 = -1


ŁADUNEK FORMALNY = 6 - 4/2 - 4 = 0

ŁADUNEK FORMALNY = 5 - 8/2 - 0 = +1

GRUPA

	+1	0	-1
3		—B—	—B—^{\ominus}
4	$\text{—C}^{\oplus}\text{—} = \text{C}^{\oplus}\text{—} \equiv \text{C}^{\oplus}$	$\text{—C—} = \text{C—} \equiv \text{C—}$	$\text{—C}^{\ominus}\text{—} = \text{C}^{\ominus}\text{—} \equiv \text{C}^{\ominus}$
5	$\text{—N}^{\oplus}\text{—} = \text{N}^{\oplus}\text{—} \equiv \text{N}^{\oplus}$	$\text{—N—} = \text{N—} \equiv \text{N}$	$\text{—N}^{\ominus}\text{—} = \text{N}^{\ominus}\text{—}$
6	$\text{—O}^{\oplus}\text{—} = \text{O}^{\oplus}\text{—}$	$\text{—O—} = \text{O—}$	$\text{—O}^{\ominus}\text{—}$
7	$\text{—X}^{\oplus}\text{—}$	—X—	:X^{\ominus}

X = F, Cl, Br, I

 **STRUKTURY LEWISA**


CH₃F

Obliczamy ogólną liczbę elektronów walencyjnych atomów wchodzących w skład cząsteczki

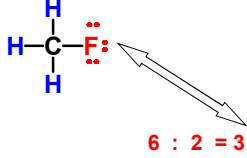
$$4 + 3(1) + 7 = 14 \text{ elektronów}$$

C H₃ F


Pary elektronów umieszczamy pomiędzy atomami tak, aby połączyć wszystkie atomy wchodzące w skład cząsteczki.



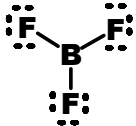
Pozostające elektrony umieszcza się jako niewiążące pary elektronów tak, aby każdy z atomów posiadał 'oktet elektronowy'

$$14 - 4(2) = 6 \text{ elektronów}$$


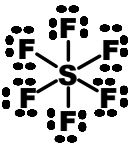
6 : 2 = 3

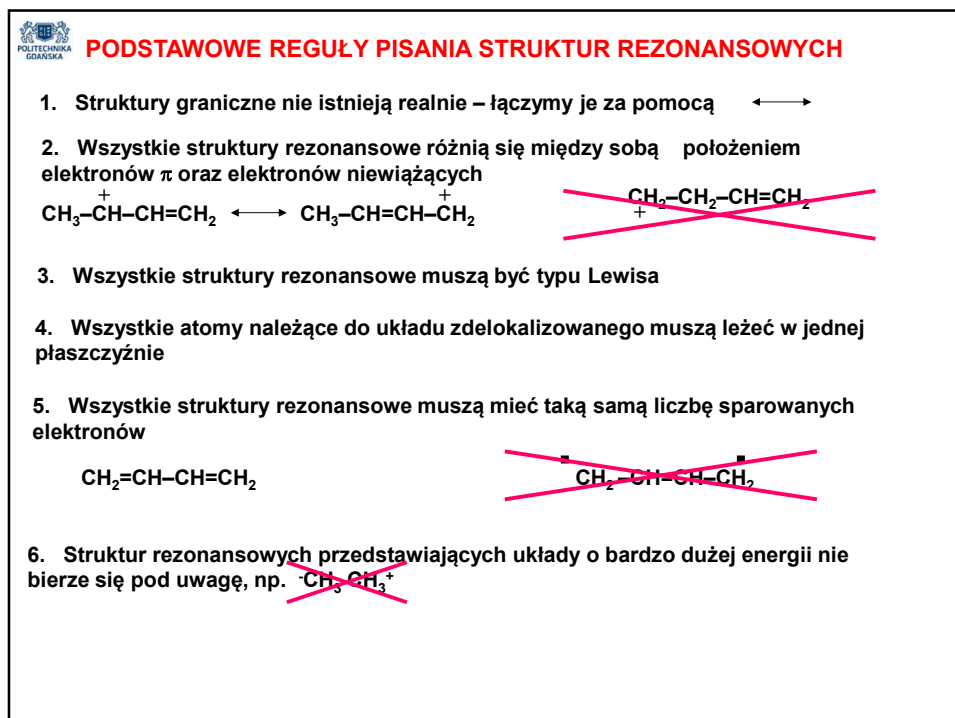
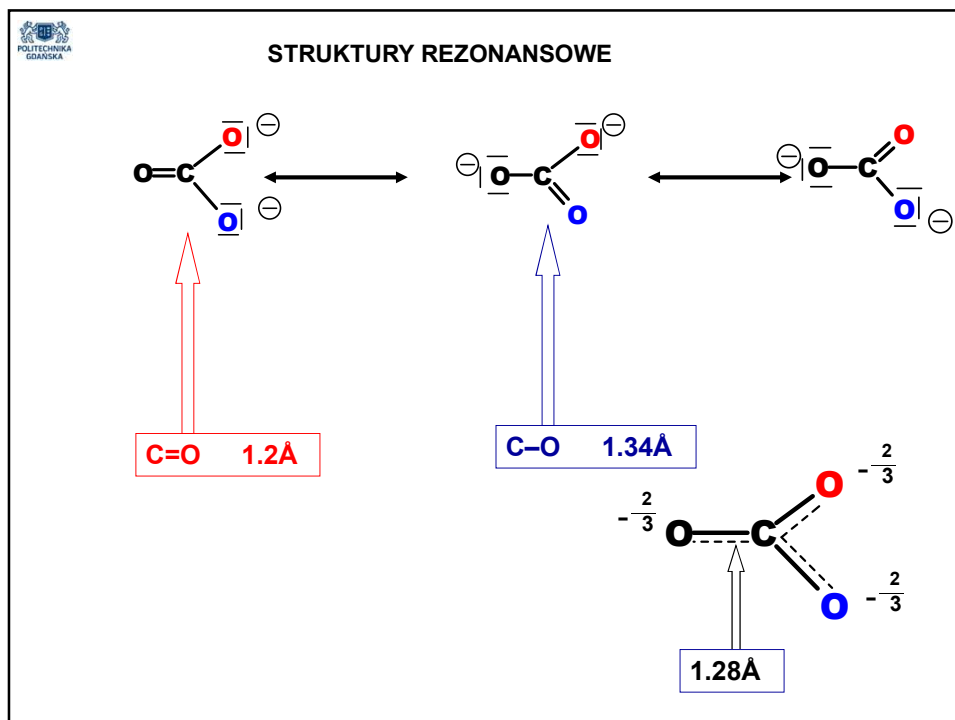
 **STRUKTURY LEWISA**

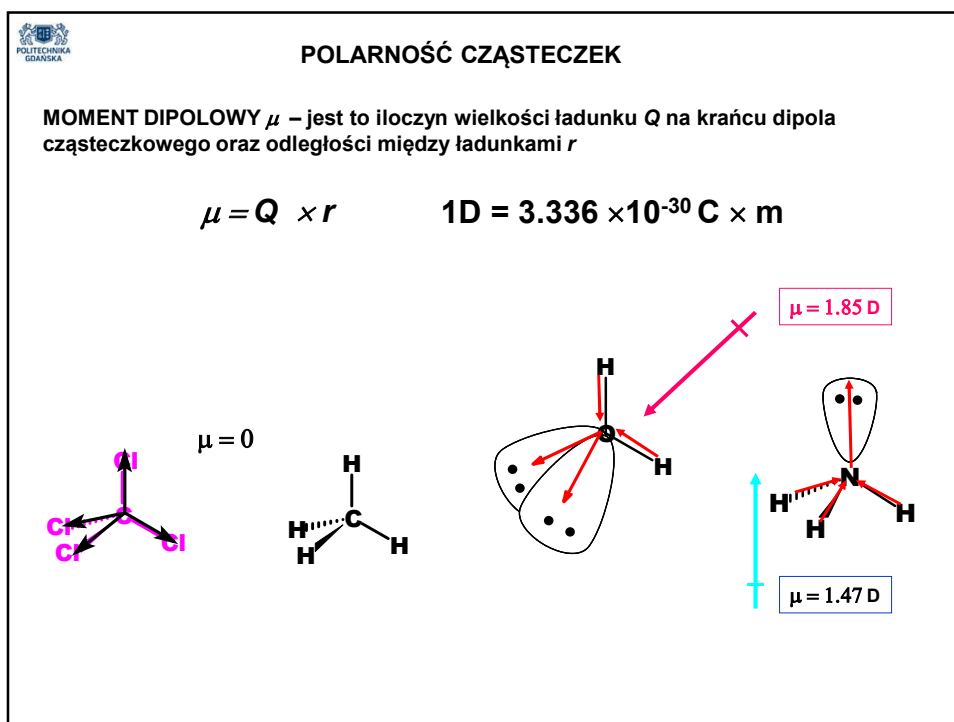
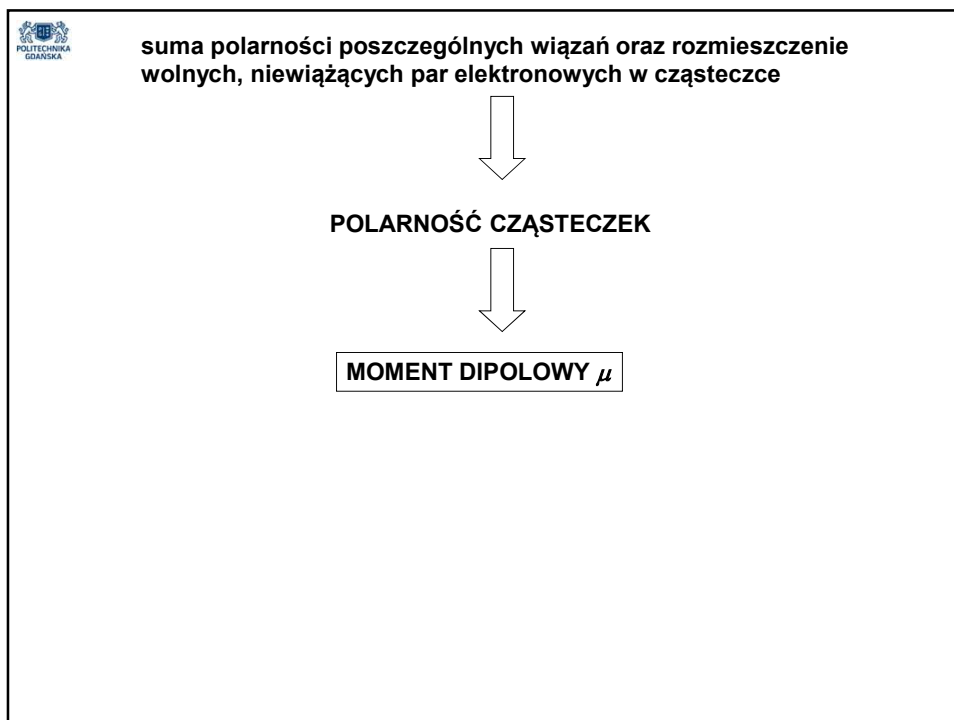
Atomy pierwiastków grupy 3 w wysoce reaktywnych cząsteczkach mają mniej niż 8 elektronów, tzw. niepełny oktet elektronowy



Atomy pierwiastków okresów 3 i wyższych (dysponują orbitalami d) mogą przyjmować więcej niż 8 elektronów, tzw. rozszerzony oktet elektronowy









GEOMETRIA CZĄSTECZEK

VSEPR Valence Shell Electron Pair Repulsion

(Gillespie 1957)

1. Rozważana cząsteczka/ion jest zbudowana z atomu centralnego, kowalencyjnie związanego z co najmniej dwoma atomami lub grupami atomów
2. Rozważane są wszystkie walencyjne pary elektronowe atomu centralnego; rozróżnia się :
Pary elektronowe 'wiązące' – elektrony biorące udział w wiązaniu kowalencyjnym
Pary elektronowe 'niewiązące'
3. Pary elektronowe będą przyjmowały takie ułożenie w przestrzeni, aby zminimalizować wzajemne oddziaływania odpychające



Obszar przestrzeni, w którym prawdopodobieństwo znalezienia się elektronu jest największe określa się zwyczajowo ORBITALEM

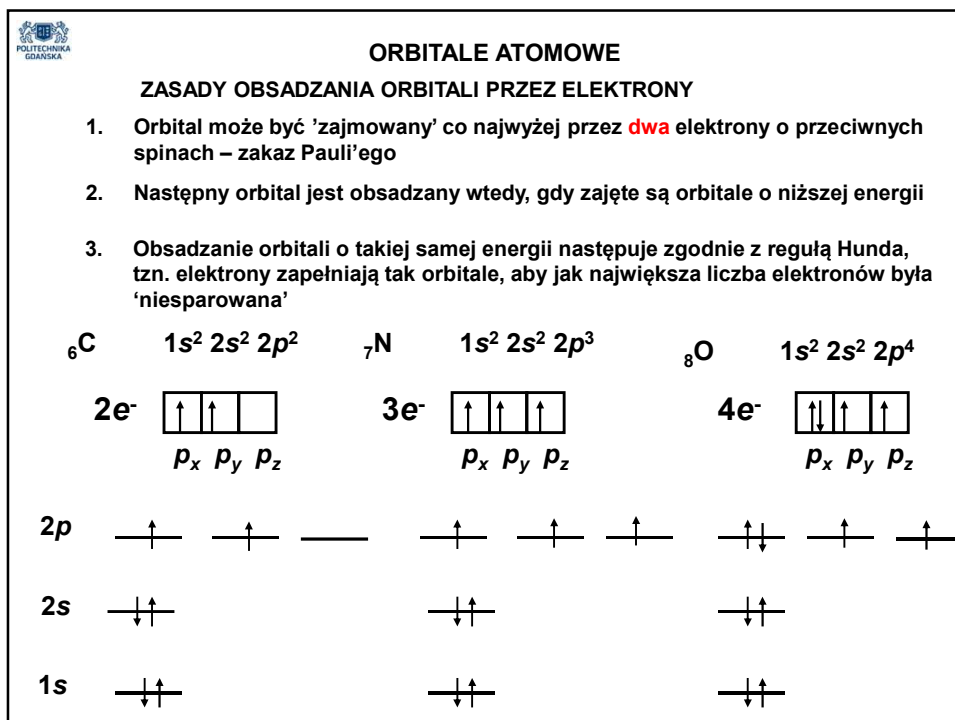
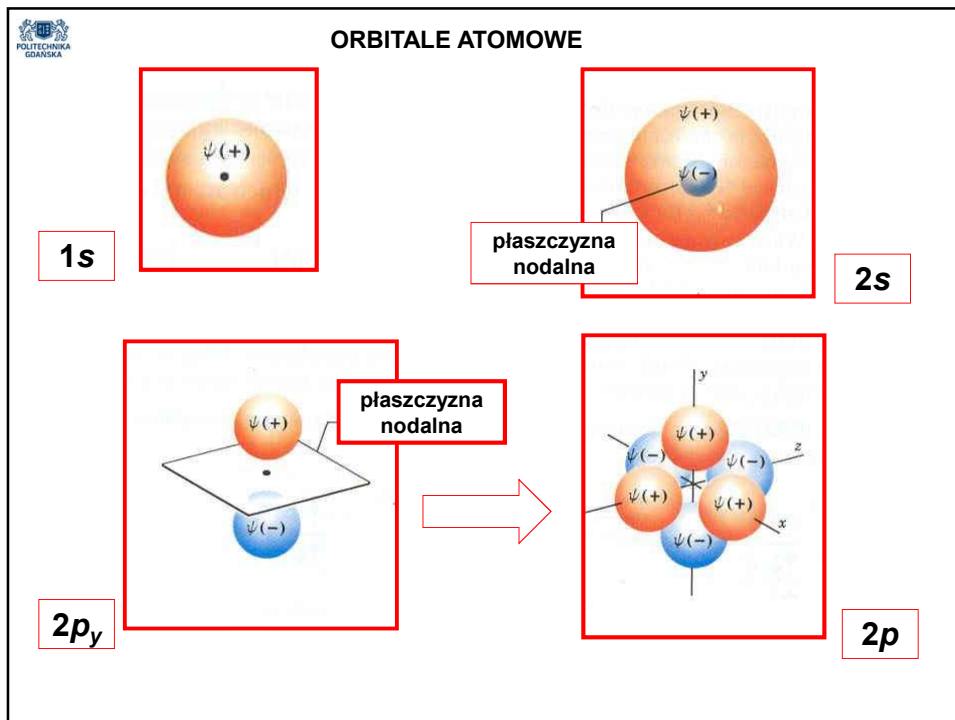
ORBITALE ATOMOWE różnią się:

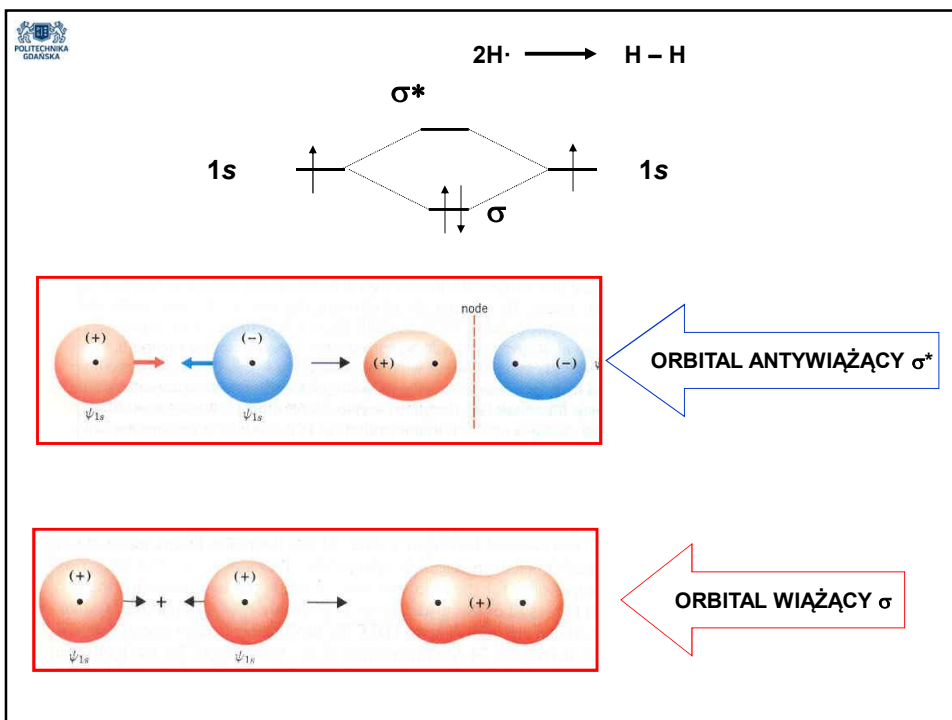
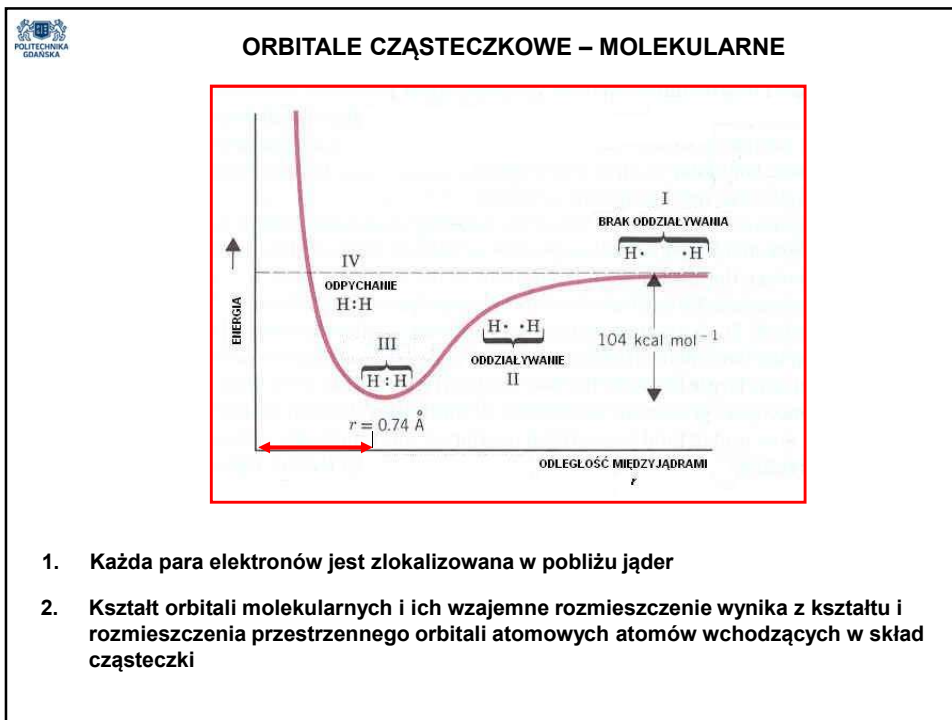
- ✓ kształtem
- ✓ wielkością
- ✓ energią elektronów opisywanych przez dany orbital

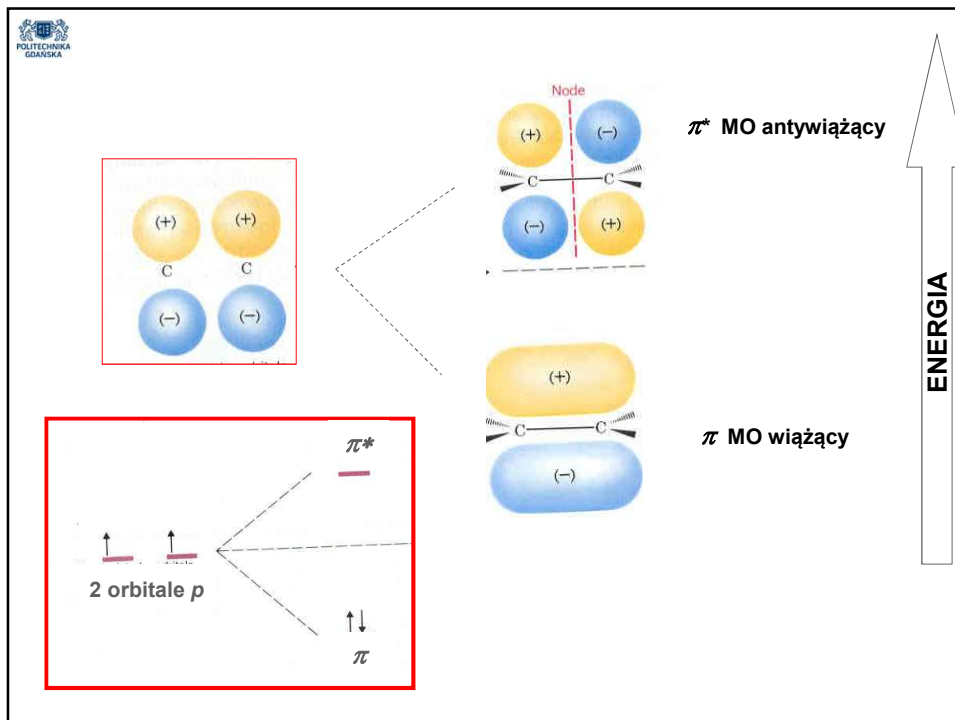
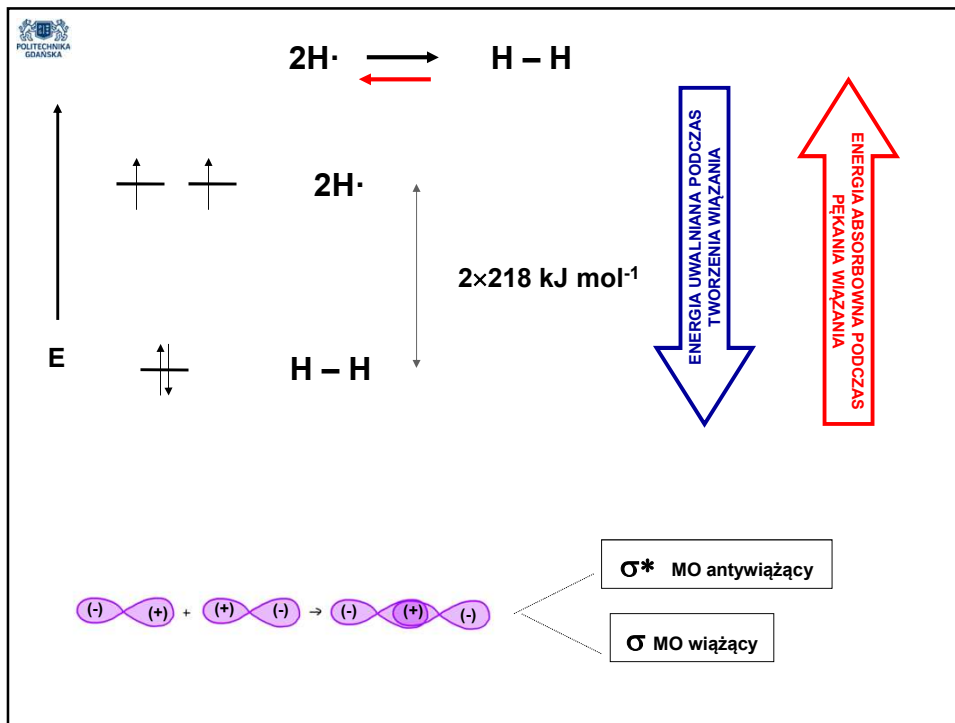
Poziom energetyczny	Podpoziom	konfiguracja elektronowa przy max. obsadzeniu	
(1) K	s	$1s^2$	← 2e ⁻
(2) L	s, p	$2s^2 2p^6$	← 8e ⁻
(3) M	s, p, d	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	← 18e ⁻
(4) N	s, p, d, f	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	← 32e ⁻

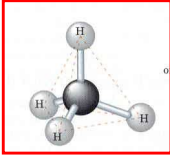
ENERGIA

$$4s < 4p < 4d < 4f$$







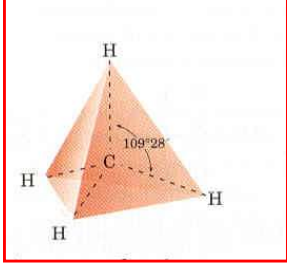


ORBITALE SHYBRYDYZOWANE

CH₄

⁶C 1s² 2s² 2p²


4 × ¹H 1s¹



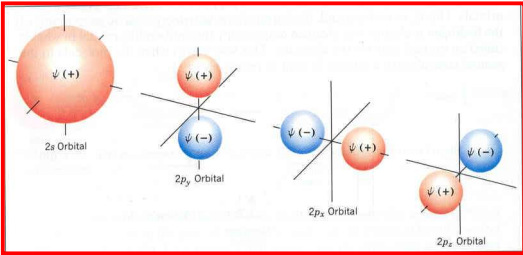
Cząsteczka symetryczna

Wiązania C – H są równocenne; o takiej samej długości i mocy

Kąty walencyjne H – C – H wynoszą 109°28'



⁶C 1s² 2s² 2p²

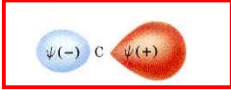


↑↓ ↑↓ ↑ ↑ □

1s 2s 2p_x p_y p_z

↓ **HYBRYDYZACJA**

4 ×



III

↑↓

1s

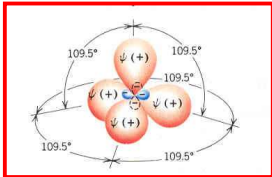
↑ ↑ ↑ ↑

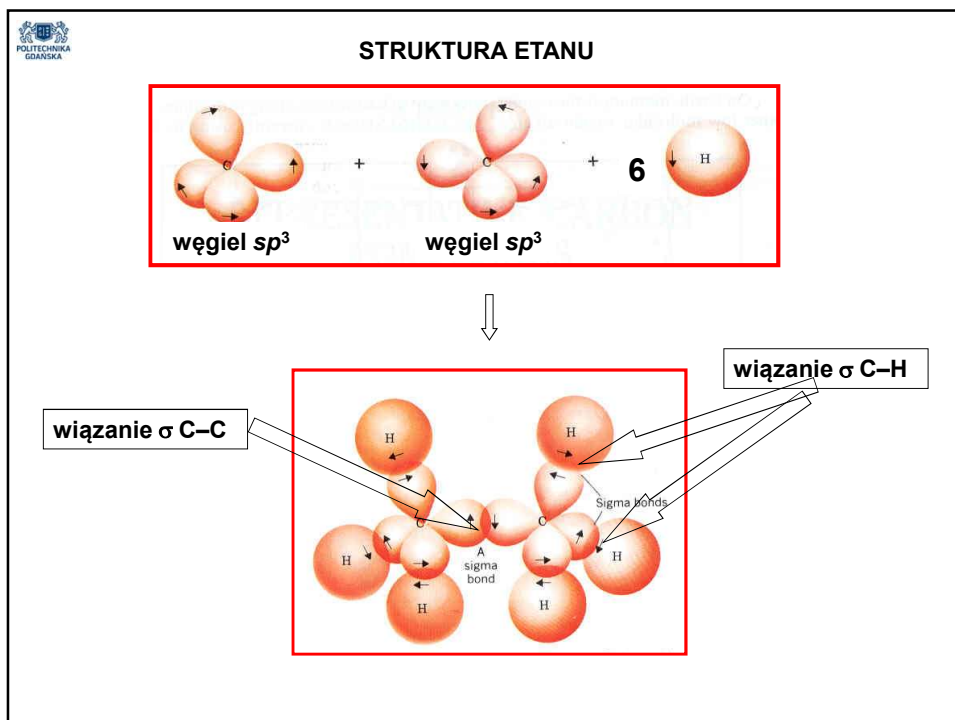
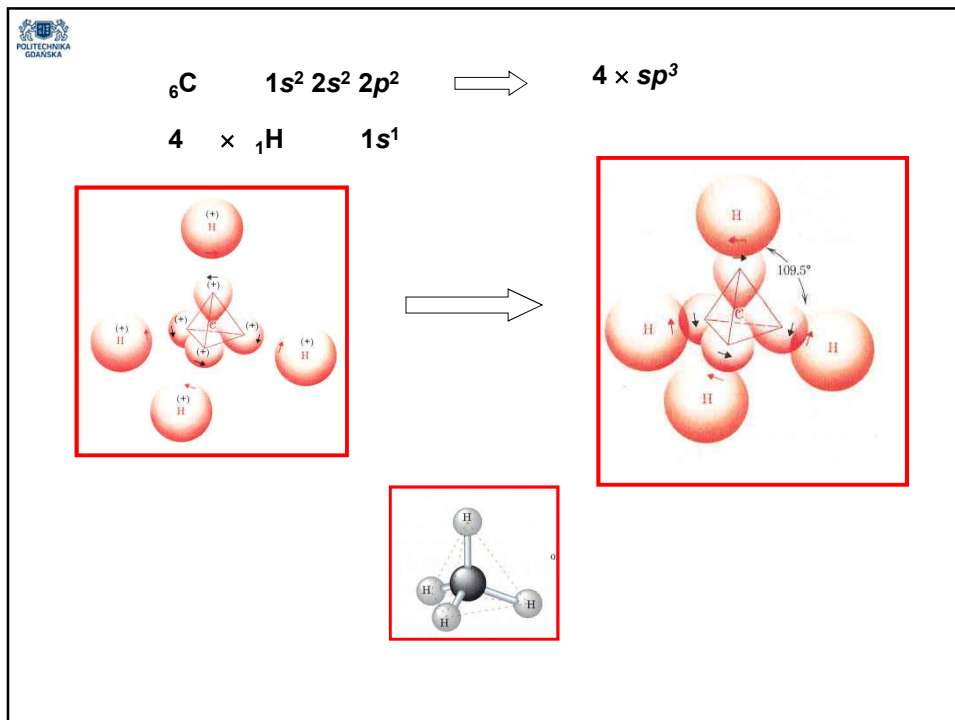
2s 2p_x p_y p_z

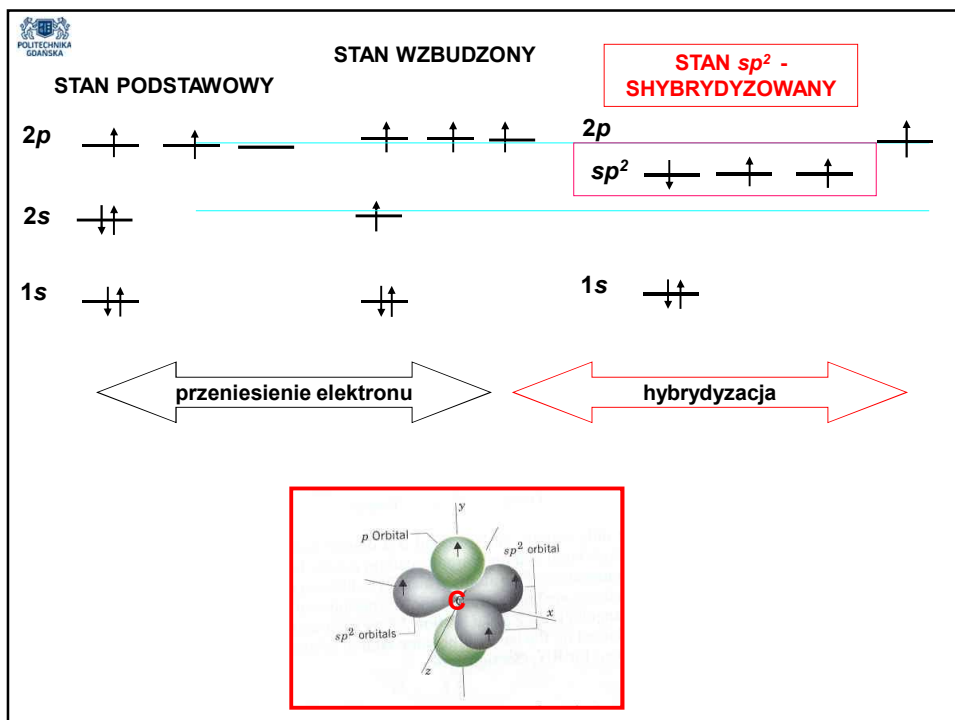
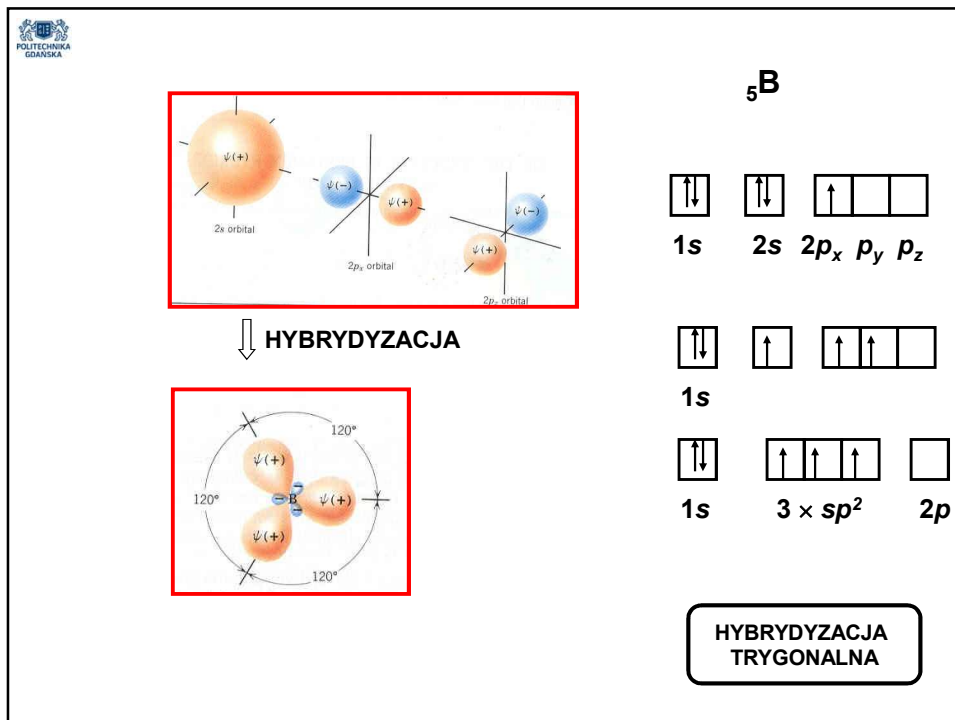
↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

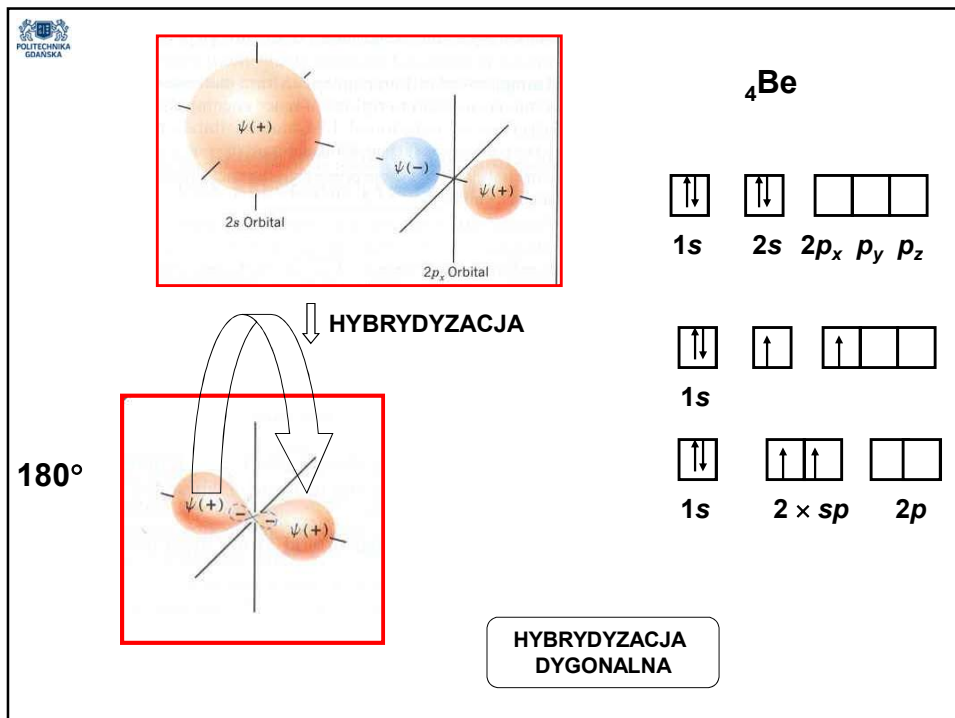
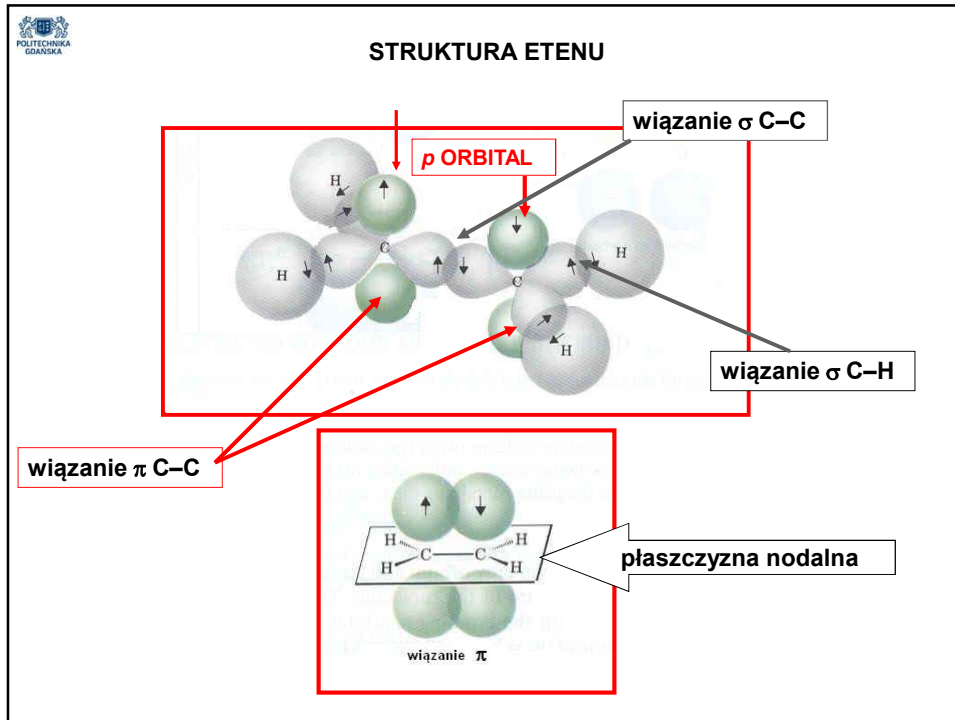
1s 4 × sp³

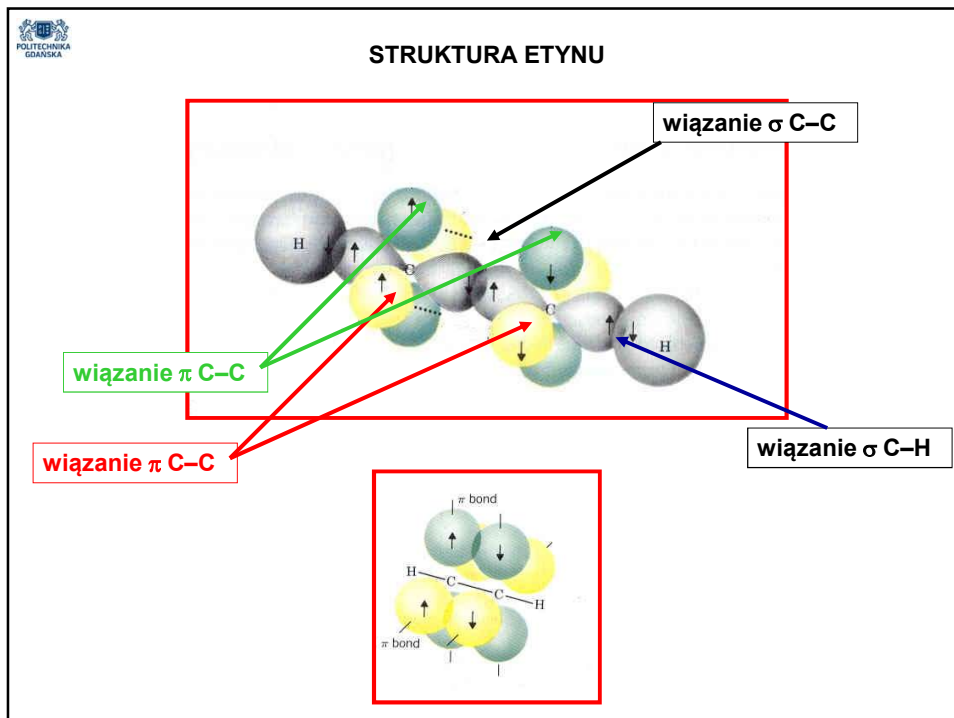
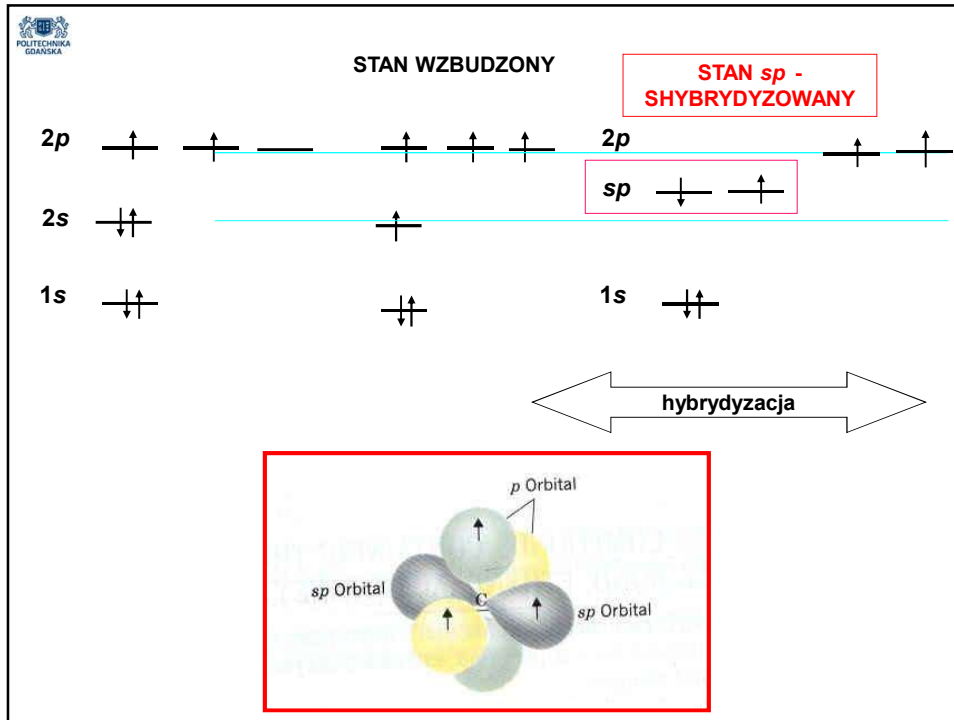
**HYBRYDYZACJA
TETRAEDRYCZNA**

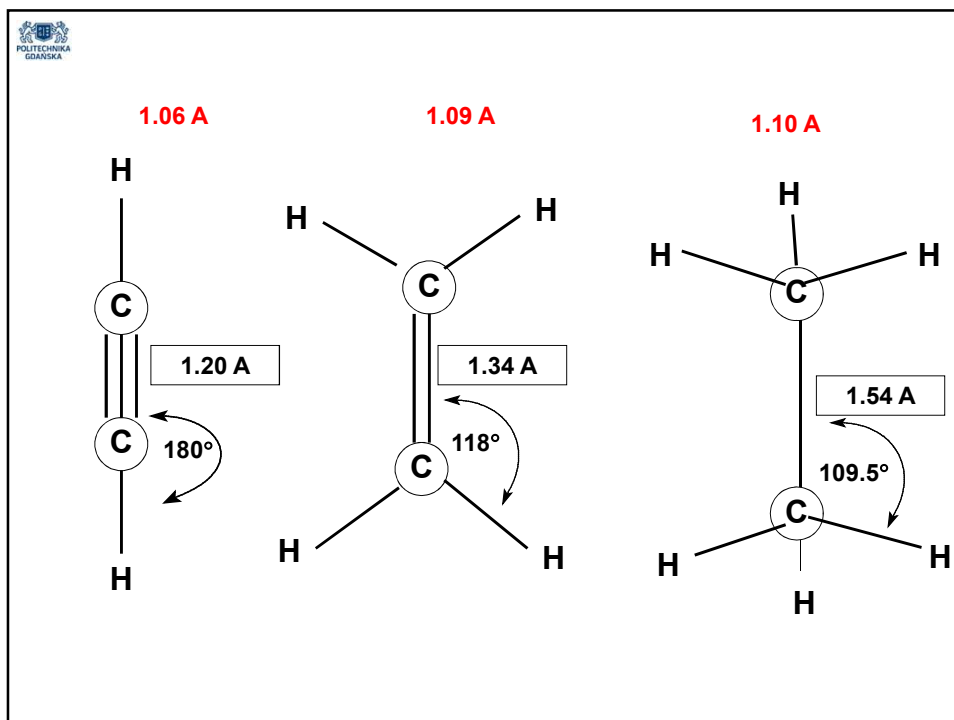








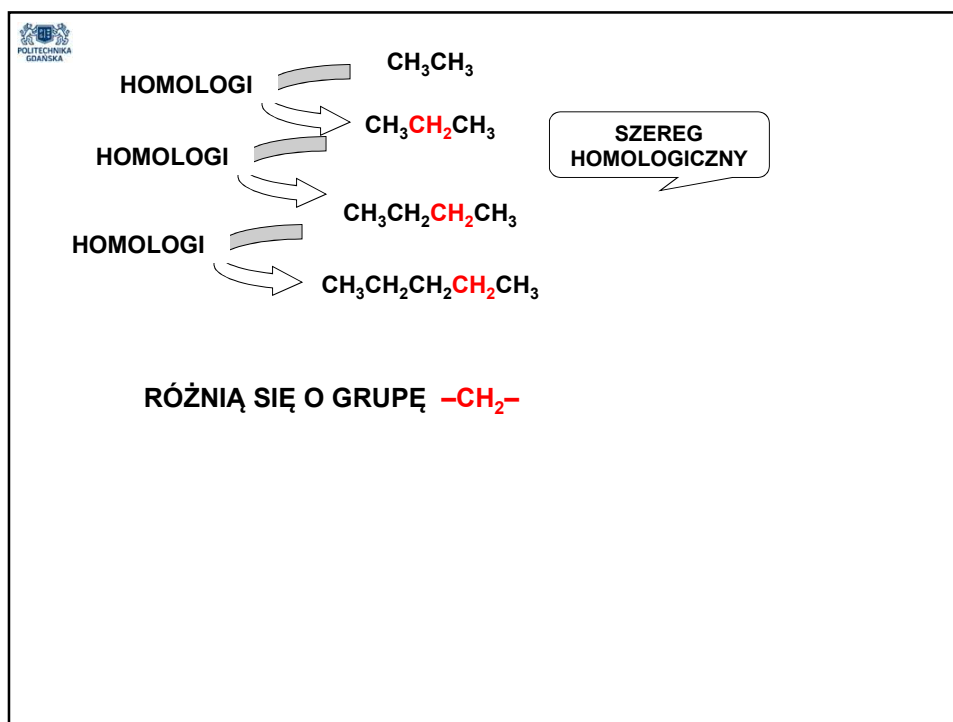





POLITECHNIKA GDAŃSKA

C_nH_{2n+2} ALKAN

Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Nazwa alkanu prostego	Liczba izomerów konstytucyjnych	Stan skupienia
CH_4	CH_4	metan	1	gazy
C_2H_6	CH_3CH_3	etan	1	
C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	propan	1	
C_4H_{10}	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butan	2	
C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentan	3	ciecze
C_6H_{14}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	heksan	5	
C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	heptan	9	
C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	oktan	18	
C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonan	35	
$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	dekan	72	
$C_{20}H_{42}$	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	ejkozan	336 319	





NOMENKLATURA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

- ❖ nazewnictwo zwyczajowe

najczęściej związane ze źródłem izolacji
- ❖ nazewnictwo systematyczne

PRZEDROSTEK + **RDZEŃ** + **PRZYROSTEK**

określa miejsce i rodzaj podstawnika określa liczbę atomów węgla określa rodzaj grupy funkcyjnej

System IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

1. Lokalizacja najdłuższego łańcucha – decyduje o rdzeniu nazwy pochodzącej od macierzystego alkanu


$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

2. Tworzenie nazwy łańcucha bocznego

Podstawnik o wzorze $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ utworzony przez formalne odjęcie atomu wodoru nazywa się poprzez zmianę końcówki na **-yl** w nazwie macierzystego alkanu

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ALKIL

Wzór strukturalny	Nazwa alkanu prostego	Alkil	Nazwa alkilu
CH_4	metan	CH_3-	metyl
CH_3CH_3	etan	CH_3CH_2-	etyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	propan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	propyl
		$\begin{array}{c} 2^\circ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \end{array}$	1-metyloetyl
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	butan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	butyl
		$\begin{array}{c} 2^\circ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \end{array}$	1-metylopropyl (sec-butyl)
		$\begin{array}{c} 1^\circ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2- \end{array}$	2-metylopropyl (izobutyl)
		$\begin{array}{c} 3^\circ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}- \end{array}$	1,1-dimetyloetyl (tert-butyl)

 3. Jeżeli jest to koniecznym, wyznacza się lokant atomu węgla, z którym połączony jest podstawnik tak, aby w/w atom węgla posiadał jak najniższą numerację

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

metylopropan

$$\begin{array}{cccccccc} & & & & 6 & 7 & & \\ & & & & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 & & \\ & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & & & \\ 7 & 6 & & 5 & 4 & 3 & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & & \end{array}$$


3-metyloheptan

4. Jeżeli w łańcuchu głównym występują dwa lub więcej podstawników, to każdy atom węgla, z którym są połączone musi mieć przyporządkowany lokant; w ten sposób, aby suma lokantów (atomów węgla z podstawnikami) była jak najmniejsza; podstawniki wymienia się w kolejności alfabetycznej

$$\begin{array}{cccccccc} & & & & 6 & 7 & & \\ & & & & \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_3 & \\ & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & & & \\ 7 & 6 & 5 & & 4 & 3 & & \\ & & & & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

4-etylo-2-metyloheptan

$6+4 > 2+4$

 5. Jeżeli dwa podstawniki są połączone z tym samym atomem węgla, to muszą mieć przyporządkowany taki sam lokant

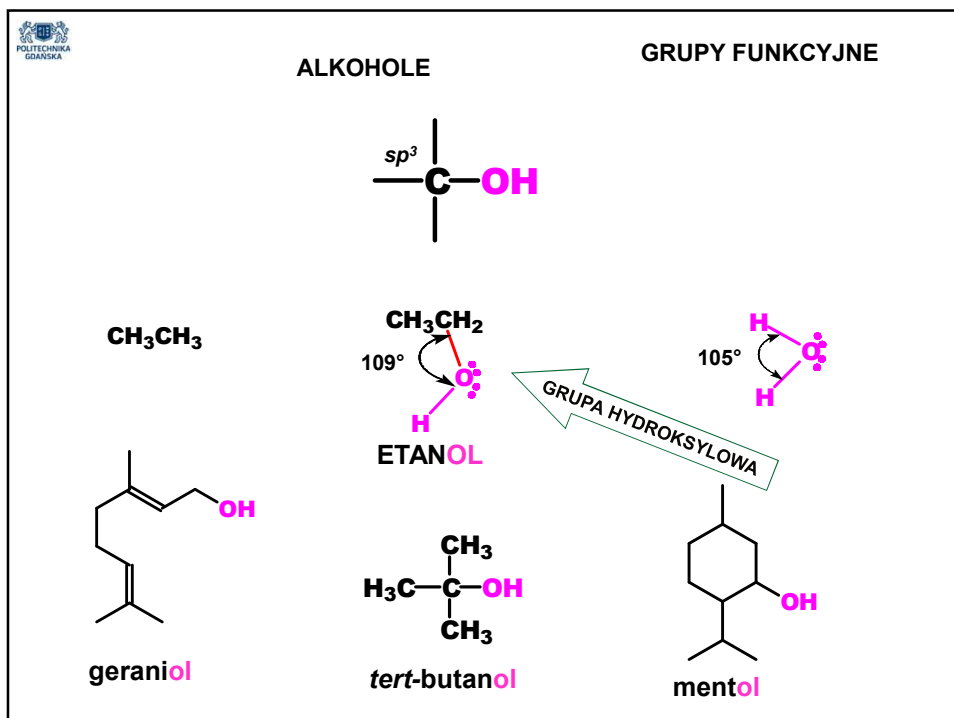
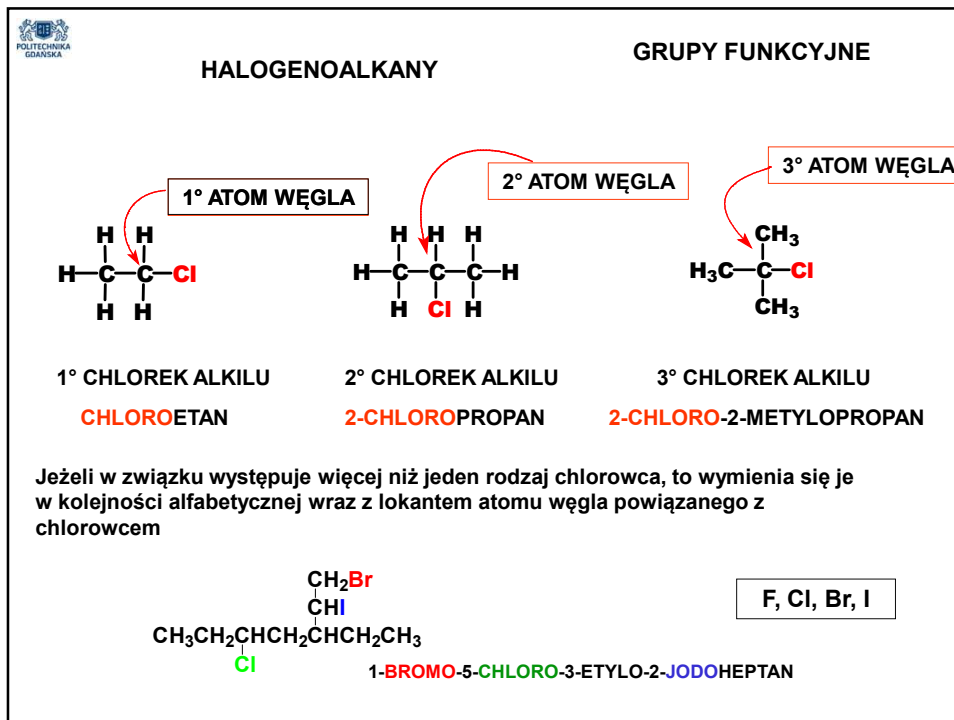
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$

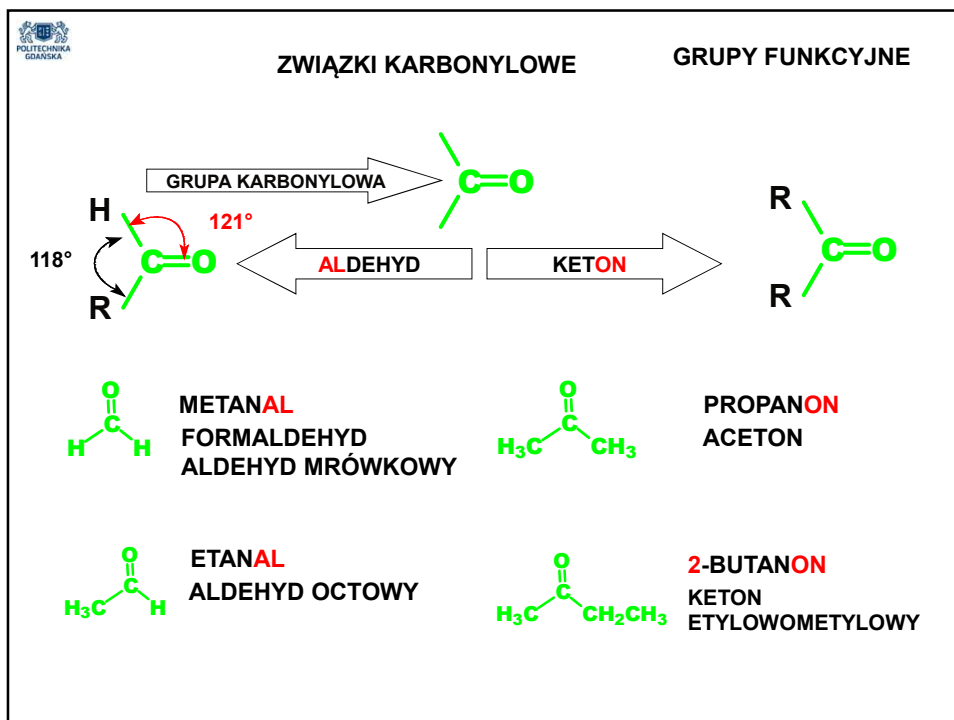
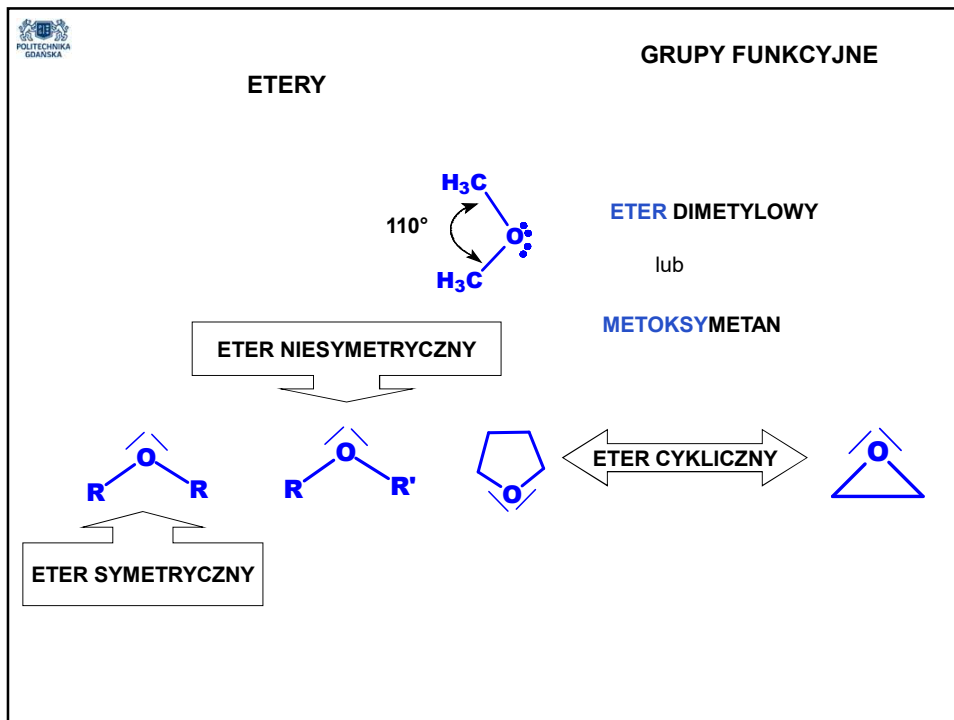
3-etylo-3-metyloheksan

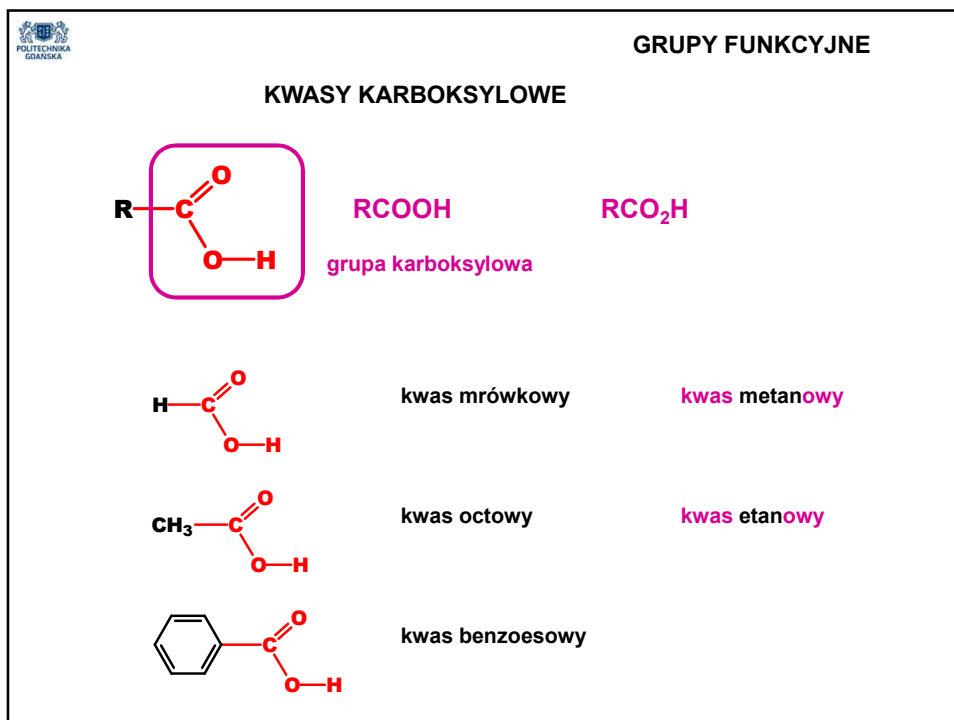
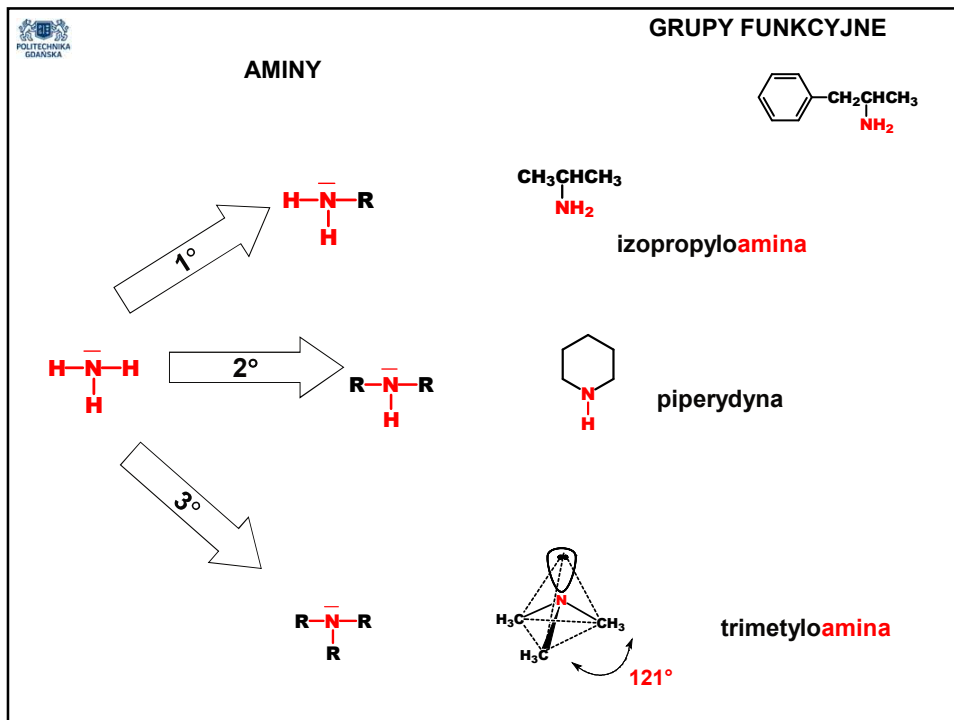
6. Jeżeli dwa lub więcej podstawniki w łańcuchu głównym są identycznymi, to po wymienieniu lokantów należy podać liczbę takich samych grup przedrostkiem:
di-, tri-, tetra-, penta-

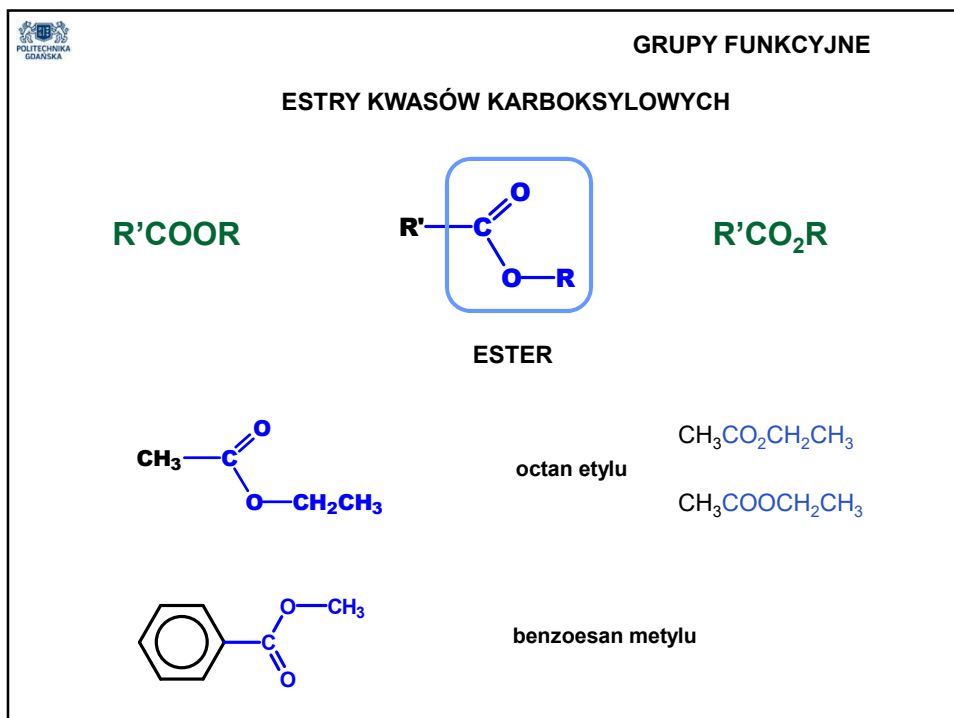
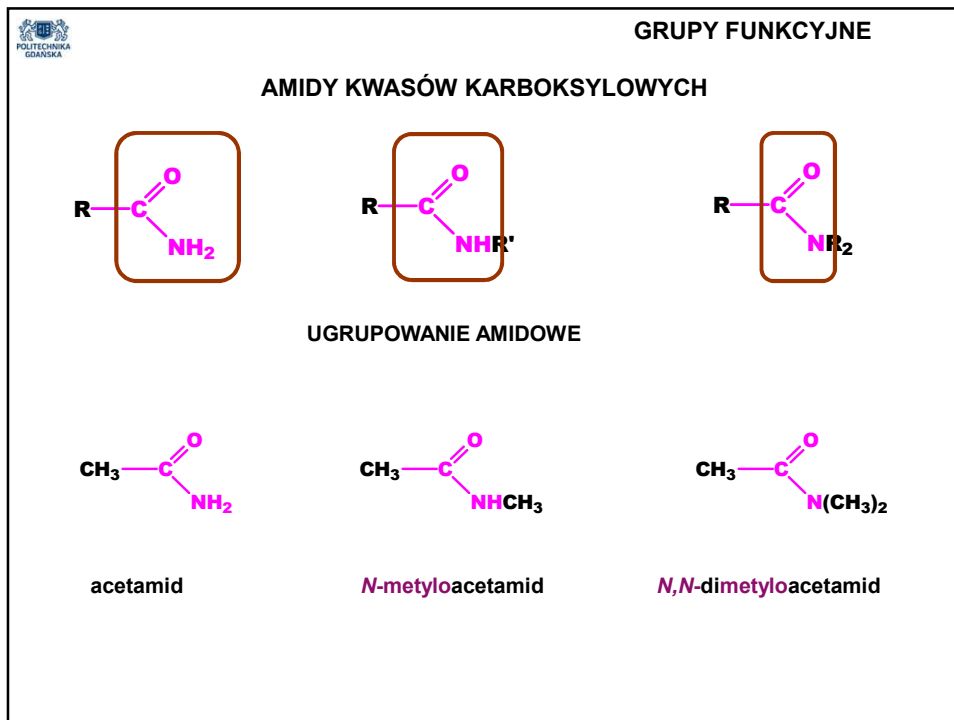
$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \\ & & | & & | & & \\ & 5 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{C} & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & 2 & & & 4 & & \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$$

2,4,4-trimetyloheksan









STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ENERGIA DYSOCJACJI WIĄZANIA – ilość energii wydzielona podczas tworzenia wiązania chemicznego lub niezbędna do jego tworzenia

I – I 151 kJmol⁻¹ **MOC WIĄZANIA** H – F 569 kJmol⁻¹

ENERGIA WIĄZANIA – jest wartością średnią

$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}\bullet$ $\Delta H = 1662 \text{ kJmol}^{-1}$

$E_{\text{C-H}} = 1662 : 4 = 415 \text{ kJmol}^{-1}$

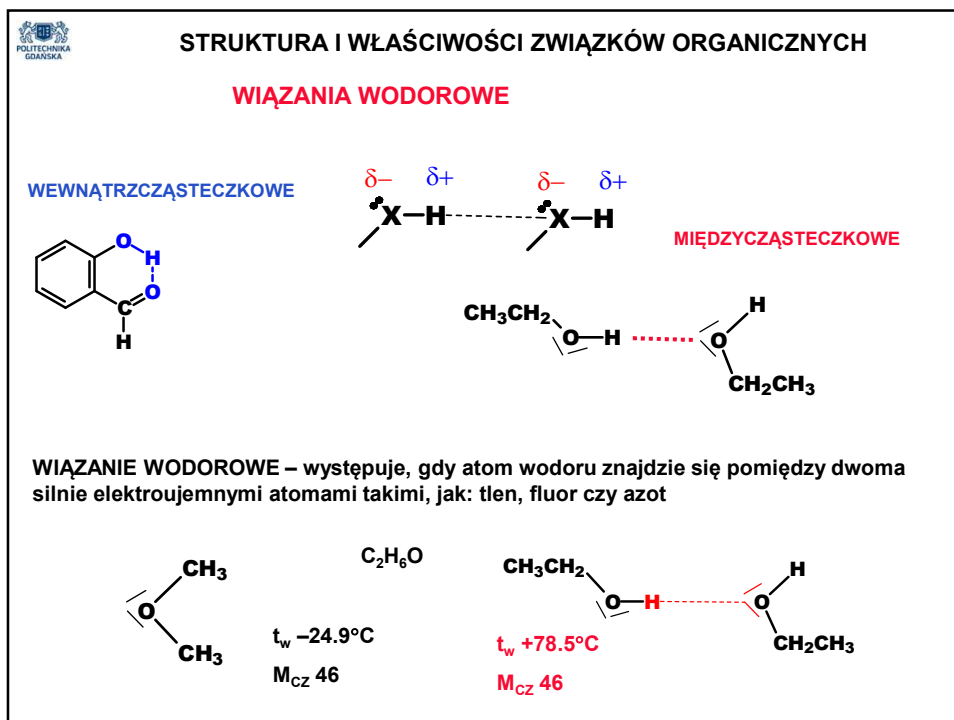
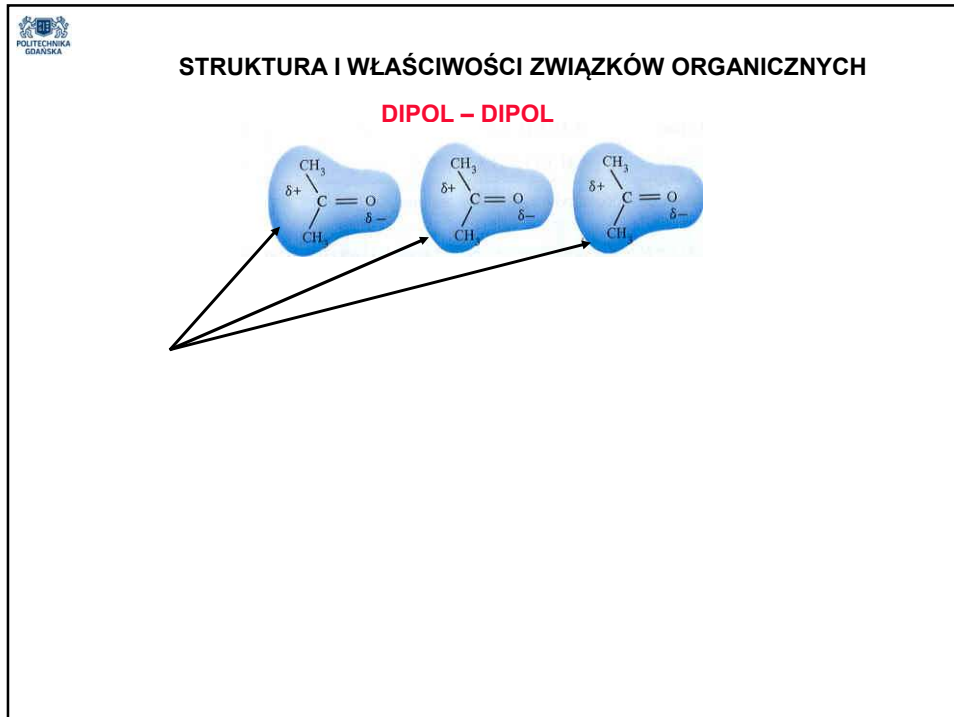
STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

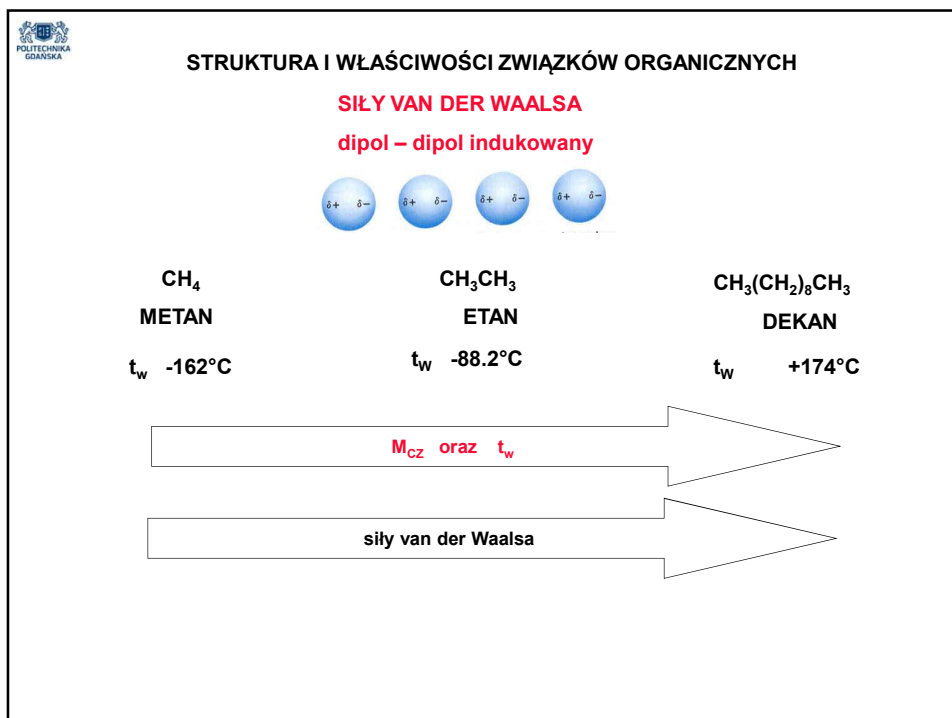
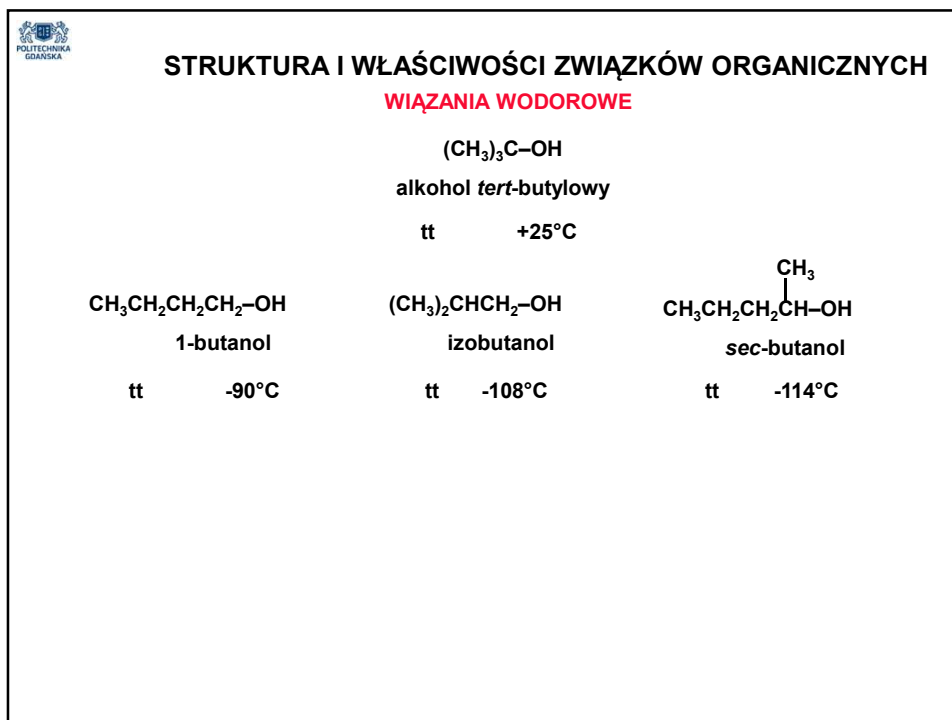
JON – JON

TOPNIENIE

tt 324°C

ZWIĄZEK	STRUKTURA	tt [°C]	tw [°C]
METAN	CH ₄	-182.6	-162
ETANOL	CH ₃ CH ₂ OH	-115	78.5
KWAS OCTOWY	CH ₃ COOH	+16.6	+118
ETER DIETYLOWY	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	-116	+34.6
OCTAN ETYLU	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	-84	+77





STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

SIŁY VAN DER WAALSA

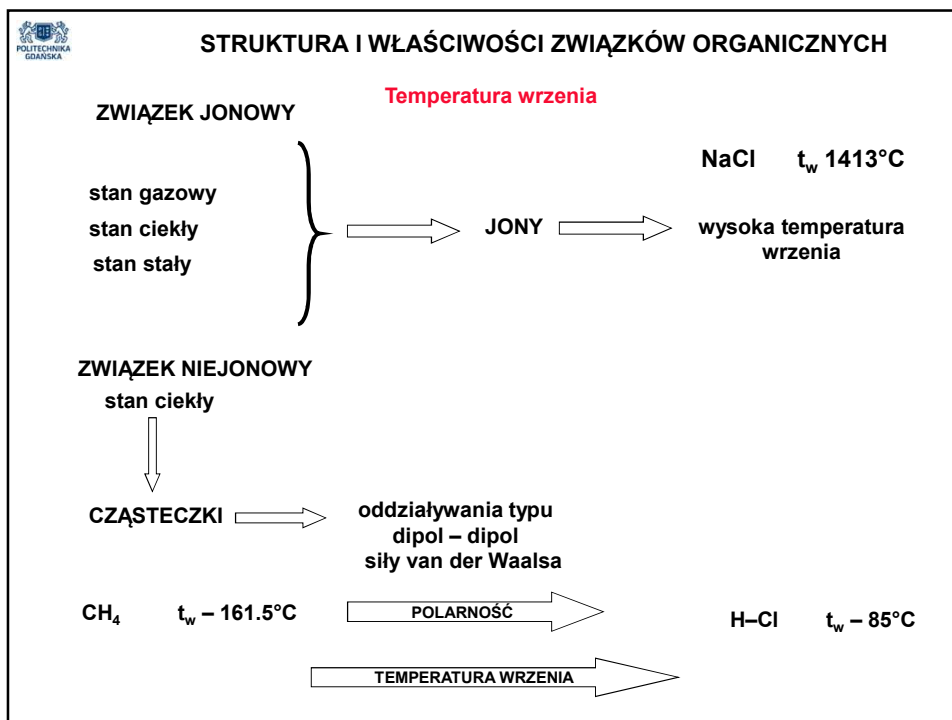
dipol – dipol indukowany

polaryzowalność α – wielkość opisująca zdolność rozkładu ładunków cząsteczki/atomu do deformacji w zewnętrznym polu elektrycznym; w wyniku takiej deformacji pojawia się indukowany moment dipolowy
zdolność elektronów do zmiany rozkładu gęstości elektronowej

F < Cl < Br < I

ZWIĄZEK	MOMENT DIPOLOWY [D]	ENERGIA PRZYCIĄGANIA [kcal mol ⁻¹]		tt [°C]	tw [°C]
		DIPOL-DIPOL	VAN DER WAALS		
H ₂ O	1.85	8.7*	2.1	0	100
NH ₃	1.47	3.3*	3.5	-78	-33
HCl	1.08	0.8	4.0	-115	-85
HBr	0.80	0.2	5.2	-88	-67
HI	0.42	0.006	6.7	-51	-35

* -oddziaływania zwane 'wiązaniem wodorowym'



STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Temperatura wrzenia

ZWIĄZEK NIEJONOWY

CIECZE ZASOCJOWANE – cząsteczki połączone są wiązaniami wodorowymi międzycząsteczkowymi

↓

H-F	$t_w + 15^\circ\text{C}$	H ₂ O	$t_w + 100^\circ\text{C}$
Dla porównania			
H-Cl	$t_w - 85^\circ\text{C}$	H ₂ S	$t_w - 60^\circ\text{C}$

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

ROZPUSZCZALNOŚĆ

ROZPUSZCZALNIKI PROTONOWE – zawierają w swojej cząsteczce atom wodoru połączony z atomem tlenu lub azotu, tzw. 'protony ruchliwe'; stabilizują aniony, lecz ograniczają ich reaktywność, np. zmniejszają ich zasadowość czy nukleofilowość

CH3-O-H
C=S(C)C
 DMSO

ROZPUSZCZALNIKI POLARNE

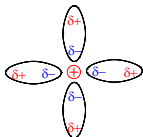


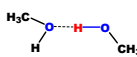
H-O-H
C=O-N(C)C
 DMF

ROZPUSZCZALNIKI APROTONOWE – nie zawierają w swojej cząsteczce 'protonów ruchliwych'; silnie solwatuja kationy, praktycznie nie oddziałują z anionami – zwiększają ich zasadowość czy nukleofilowość

DEKANOL

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$ → fragment hydrofilowy

fragment hydrofobowy

ODDZIAŁYWANIA			
rodzaj	moc	typ	przykład
jon – jon	bardzo mocne		sieć krystaliczna LiF
wiązanie kowalencyjne	mocne (36–125kcal/mol)	wiążąca para elektronowa	H – H 104 kcal/mol CH ₃ – CH ₃ 88 kcal/mol I – I 36 kcal/mol
jon – dipol	średnie		Na ⁺ w wodzie
dipol - dipol			
wiązanie wodorowe	średnie → słabe (1–9 kcal/mol)	$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ -X...H-X-	
siły van der Waalsa	słabe	dipole chwilowe	CH ₄CH ₄

WPROWADZENIE DO REAKCJI ORGANICZNYCH

REAKCJA SUBSTYTUCJI – reakcja charakterystyczna dla związków nasyconych; polega na wymianie atomu/grupy atomów w cząsteczce organicznej na inny atom/grupę atomów

$$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl} + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{C}-\text{OH} + \text{Cl}^-$$

REAKCJA ADDYCJI – reakcja charakterystyczna dla związków posiadających w strukturze wiązania wielokrotne; polega na przyłączeniu jednej cząsteczki do drugiej

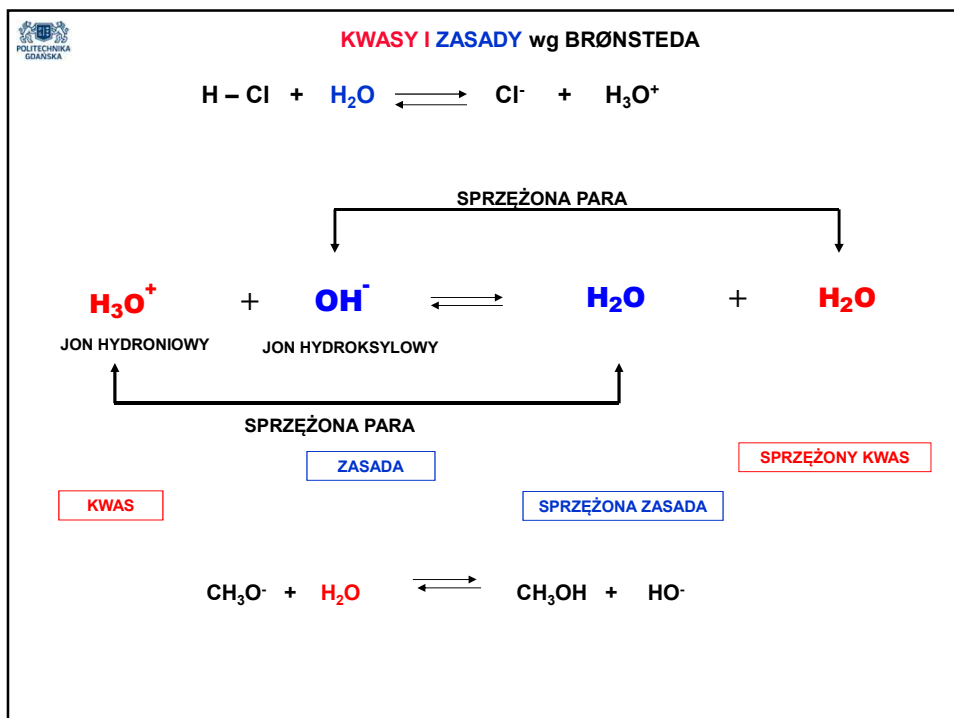
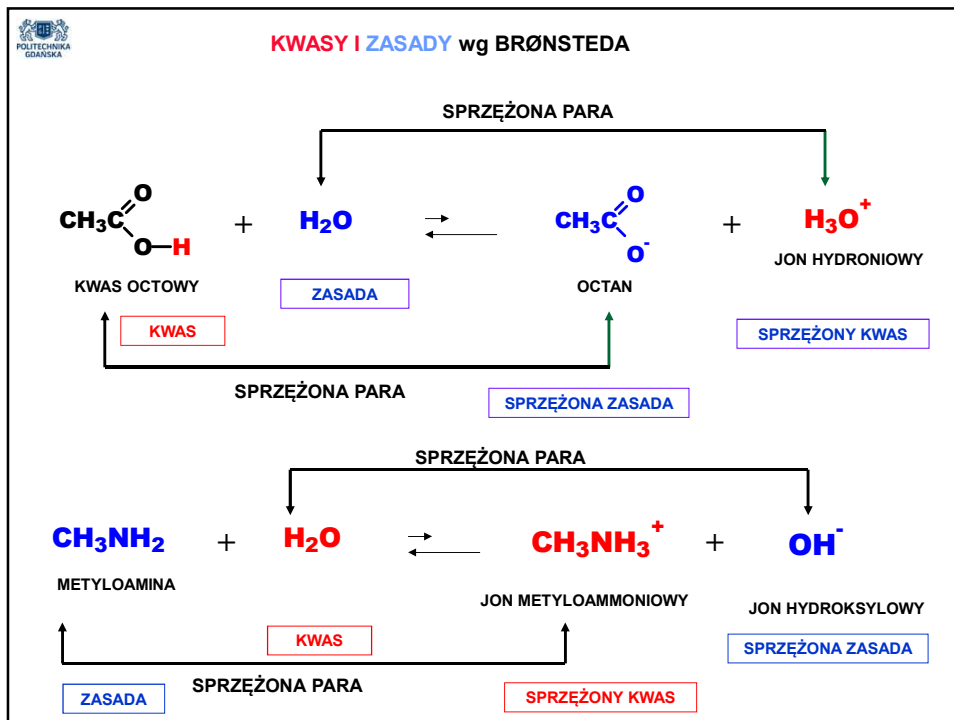
$$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} + \text{Br}-\text{Br} \xrightarrow{\text{CCl}_4} \begin{array}{c} \text{H} & \text{Br} \\ | & | \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \\ | & | \\ \text{Br} & \text{H} \end{array}$$

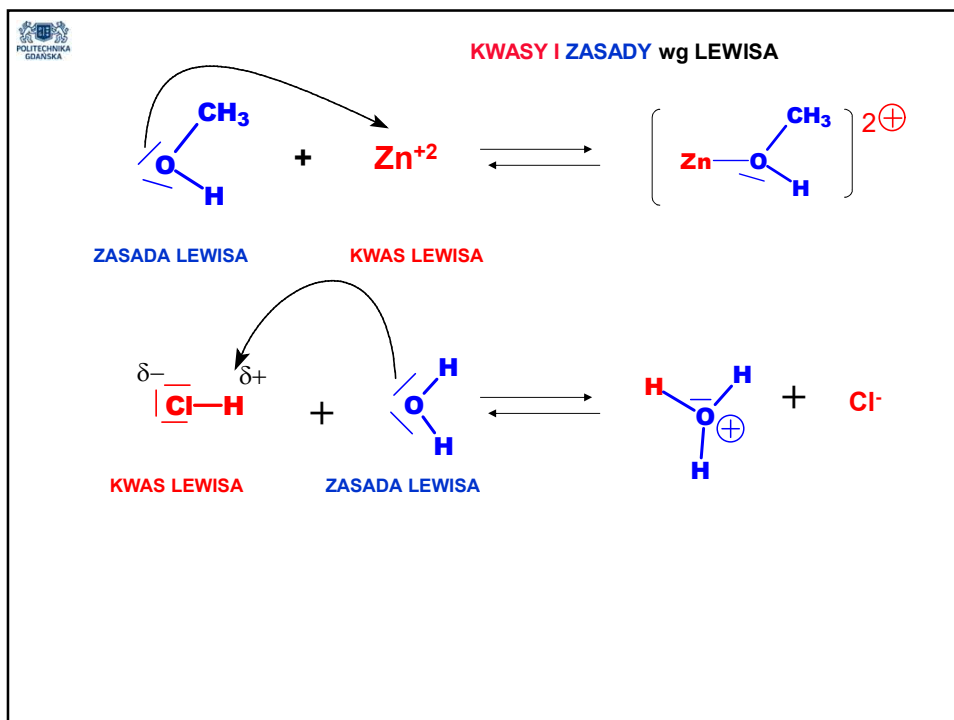
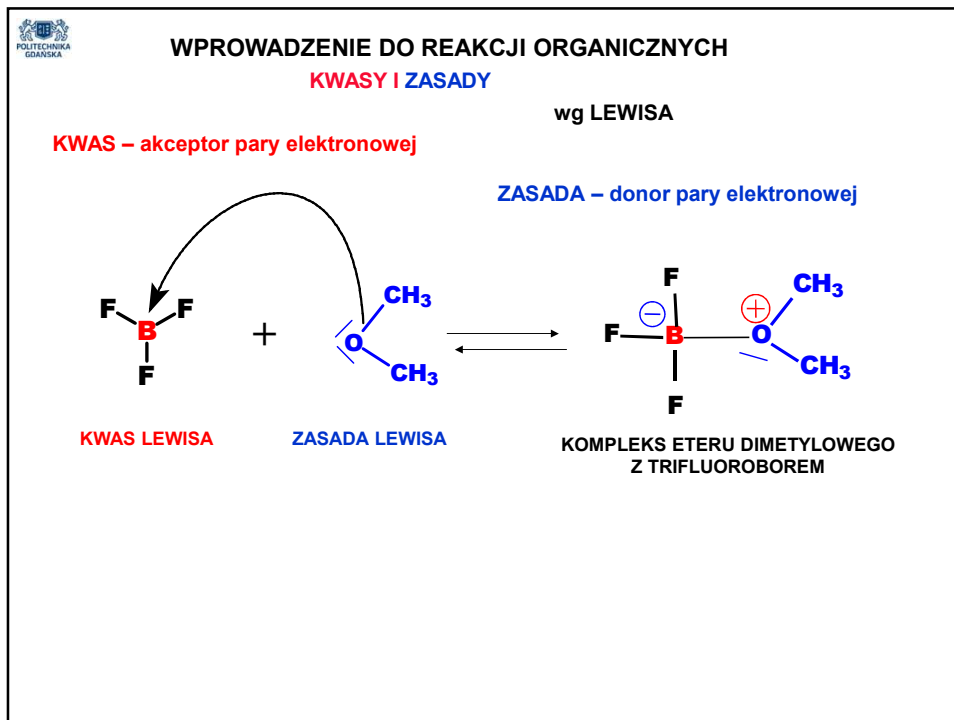
REAKCJA ELIMINACJI – polega na odszczepieniu od cząsteczki innej, małej cząsteczki; reakcja eliminacji jest stosowana do otrzymywania związków z wiązaniami wielokrotnymi; jest to reakcja odwrotna do addycji

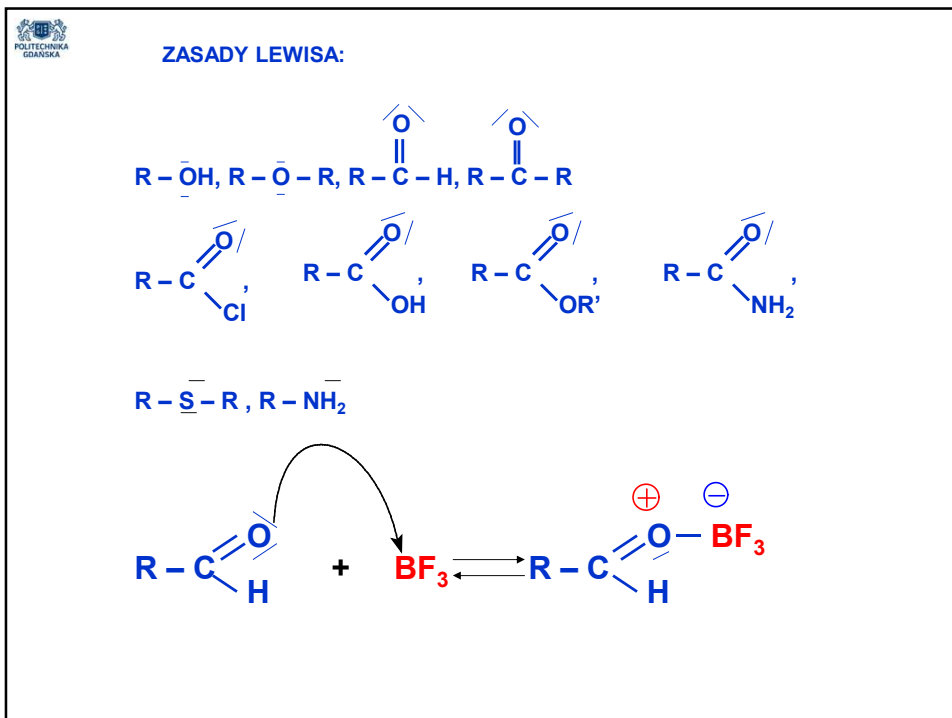
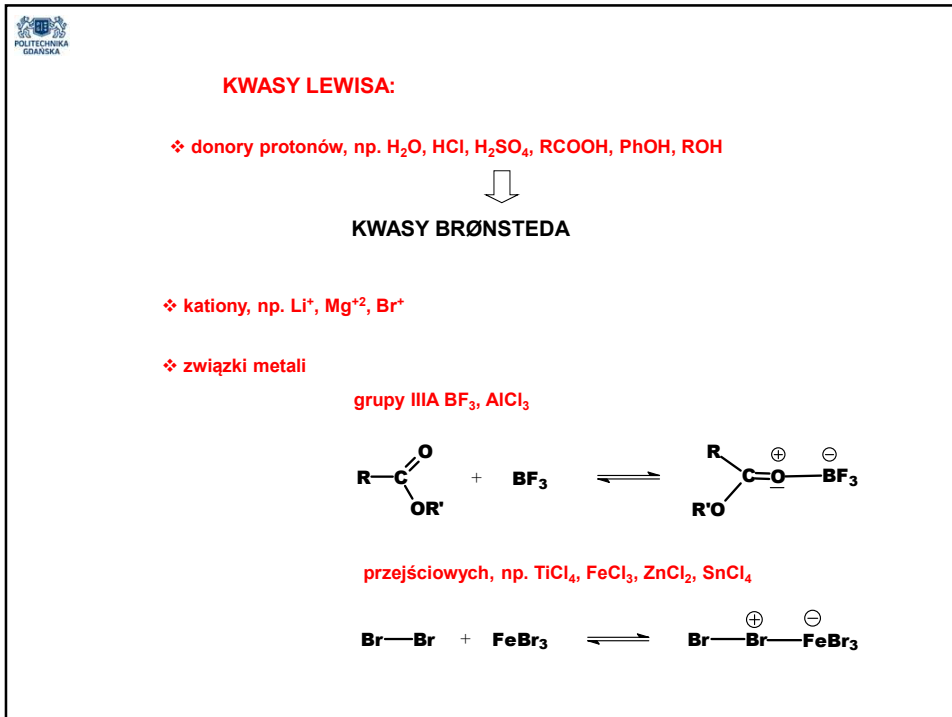
$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{Br} \\ | & | \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{KOH}} \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} + \text{H}-\text{Br}$$


PRZEGRUPOWANIE – polega na reorganizacji konstytucji cząsteczki

$$\begin{array}{c} & & & \text{H} \\ & & & | \\ & & & \text{C} \\ & & & / \\ & & & \text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{H}^+} \begin{array}{c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \end{array}$$








 **WPROWADZENIE DO REAKCJI ORGANICZNYCH**
Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad wg PEARSONA

❖ **TWARDE**
 charakteryzuje **mała polaryzowalność** i **skoncentrowany** ładunek elektryczny
 zasady twarde chętniej reagują z kwasami twardymi
 kwasy i zasady twarde są bardziej reaktywne w środowisku rozpuszczalników **apolarnych**

❖ **MIEKKIE**
 charakteryzuje **duża polaryzowalność** i **rozmyty** ładunek elektryczny
 zasady miękkie chętniej reagują z kwasami miękkimi
 kwasy i zasady miękkie są bardziej reaktywne w środowisku rozpuszczalników **polarnych**

❖ kwasy i zasady o charakterze pośrednim

Według teorii Pearsona moc kwasów i zasad Lewisa nie jest stała, lecz zależy od otoczenia

 **WPROWADZENIE DO REAKCJI ORGANICZNYCH**
Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad wg PEARSONA

Twardość kwasów

Twardość zasad

Legendy kolorów:
 Twardość kwasów: twarde (ciemny pomarańcz), pośrednie (żółty), miękkie (niebieski).
 Twardość zasad: twarde (ciemny pomarańcz), pośrednie (żółty), miękkie (niebieski).

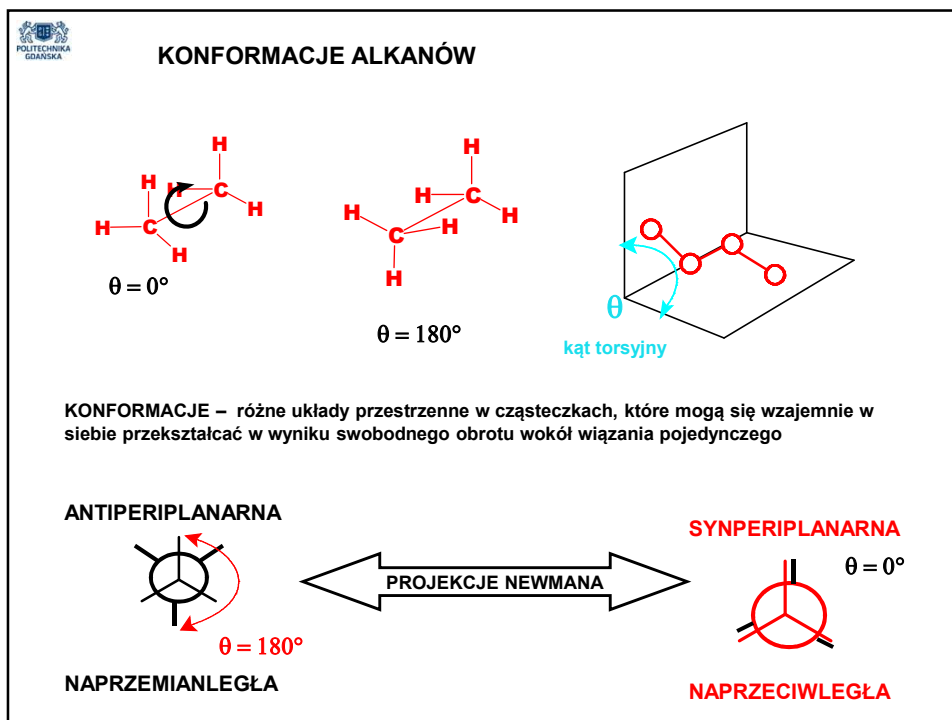


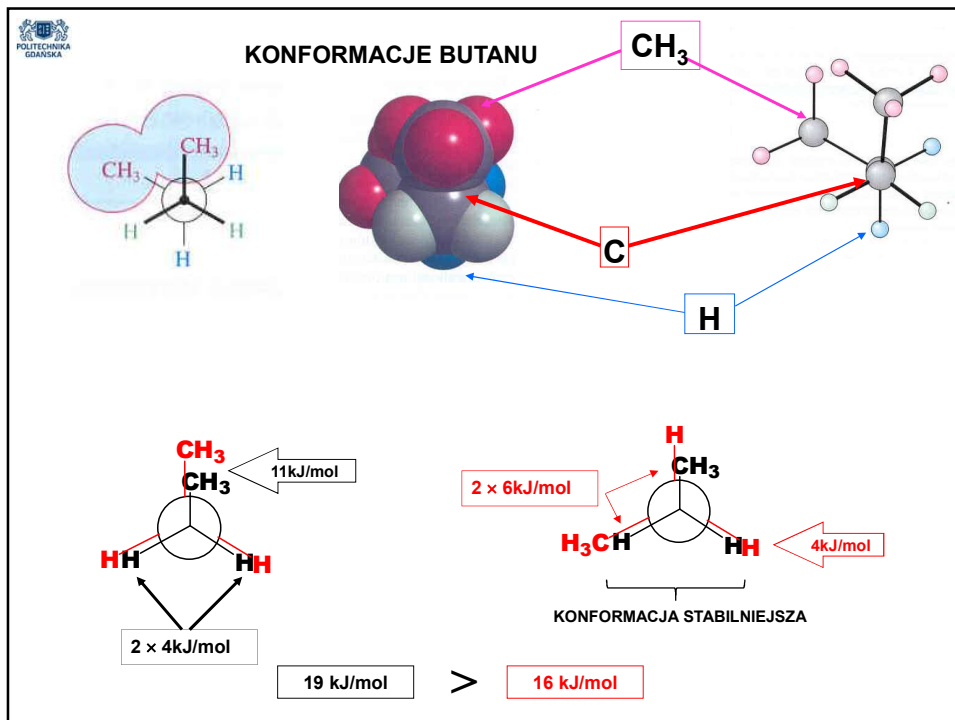
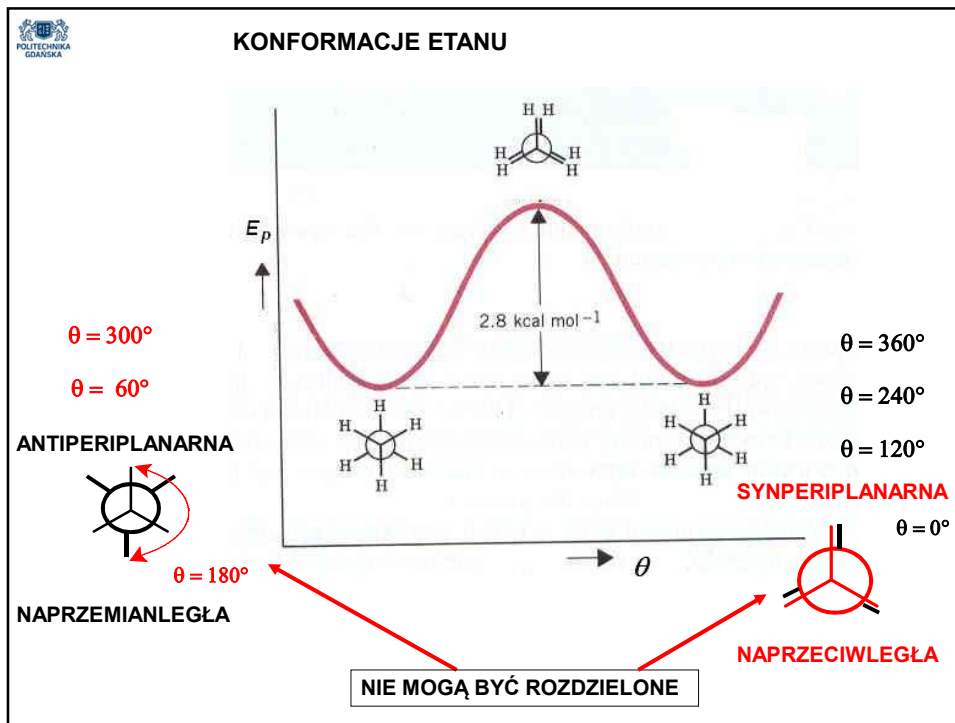
Wspólne cechy kwasów i zasad twardych oraz miękkich

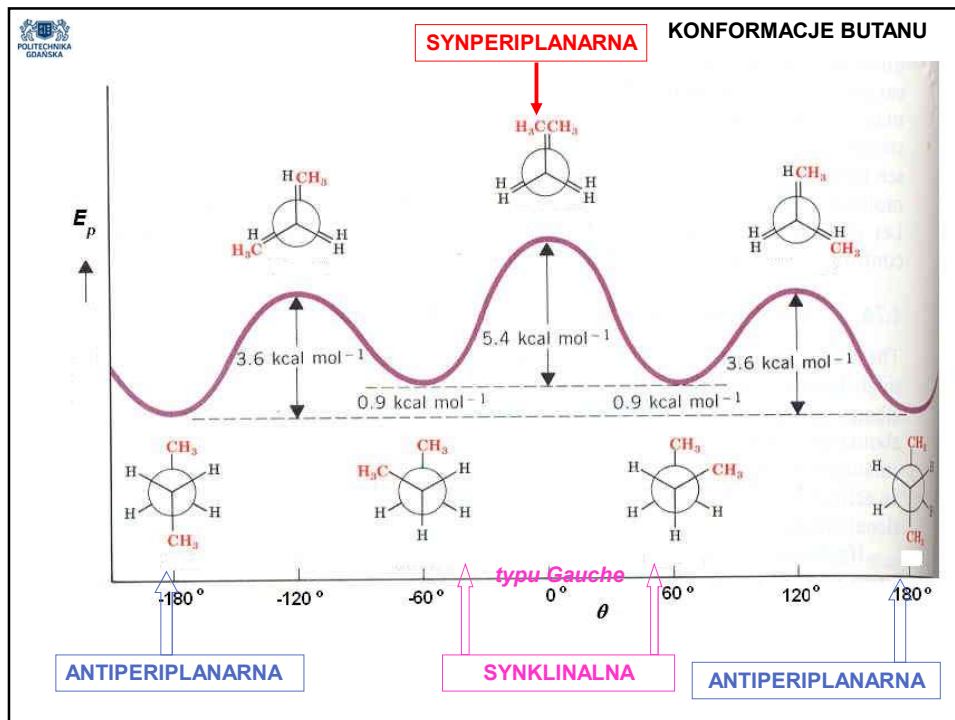
Właściwość	Twarde kwasy i zasady	Miękkie kwasy i zasady
Wielkość (promień atomowy/jonowy)	mała	duża
Polaryzowalność	mała	duża
Różnica elektroujemności między kwasem a zasadą	wysoka	niewielka
Łatwość wchodzenia w reakcje redox	niewielka	duża
Typ wiązania	jonowa	kowalencyjne

C_nH_{2n+2} ALKANY

Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Nazwa alkanu prostego	Liczba izomerów konstytucyjnych	Stan skupienia
CH ₄	CH ₄	metan	1	gazy
C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	etan	1	
C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	propan	1	
C ₄ H ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	butan	2	
C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	pentan	3	ciecze
C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	heksan	5	
C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	heptan	9	
C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	oktan	18	
C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	nonan	35	
C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	dekan	72	
C ₂₀ H ₄₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	ejkozan	336 319	




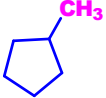

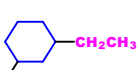
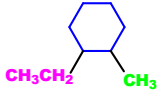

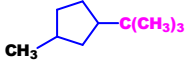


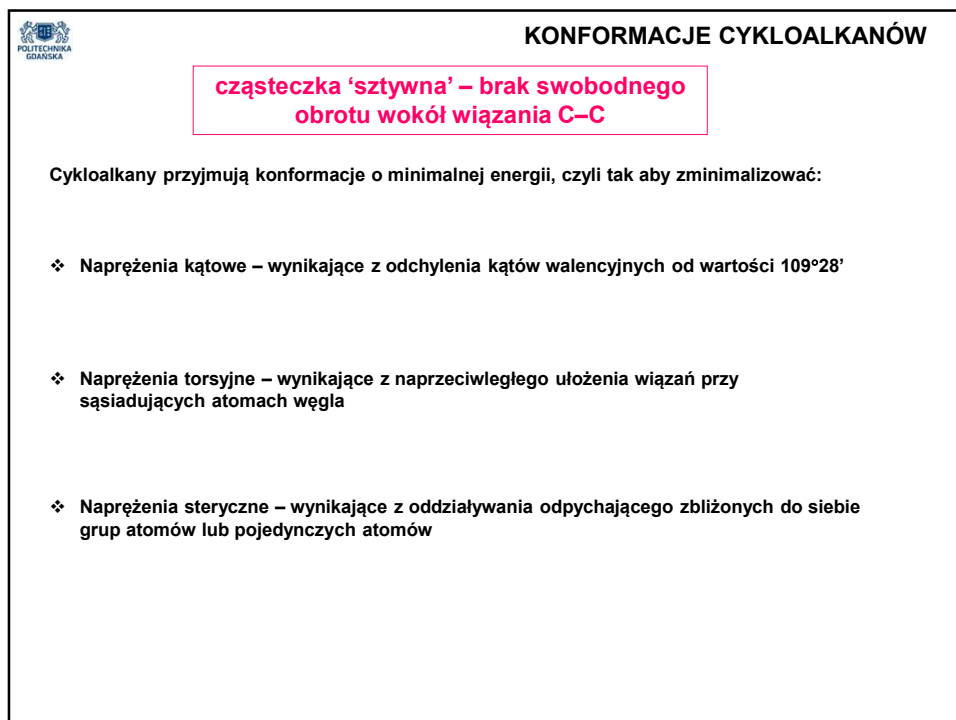
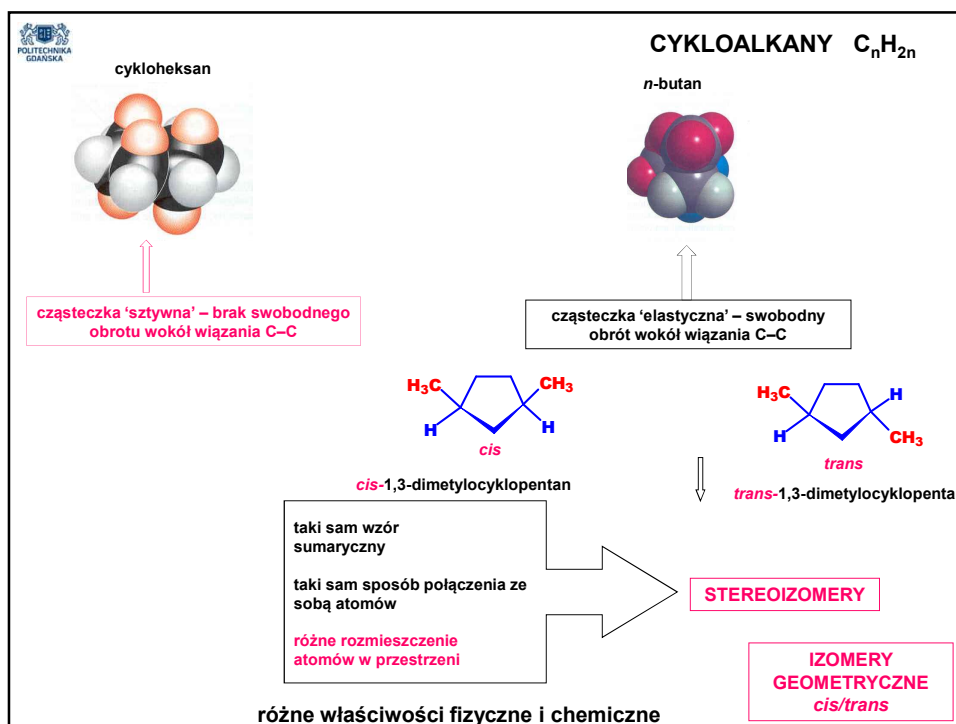


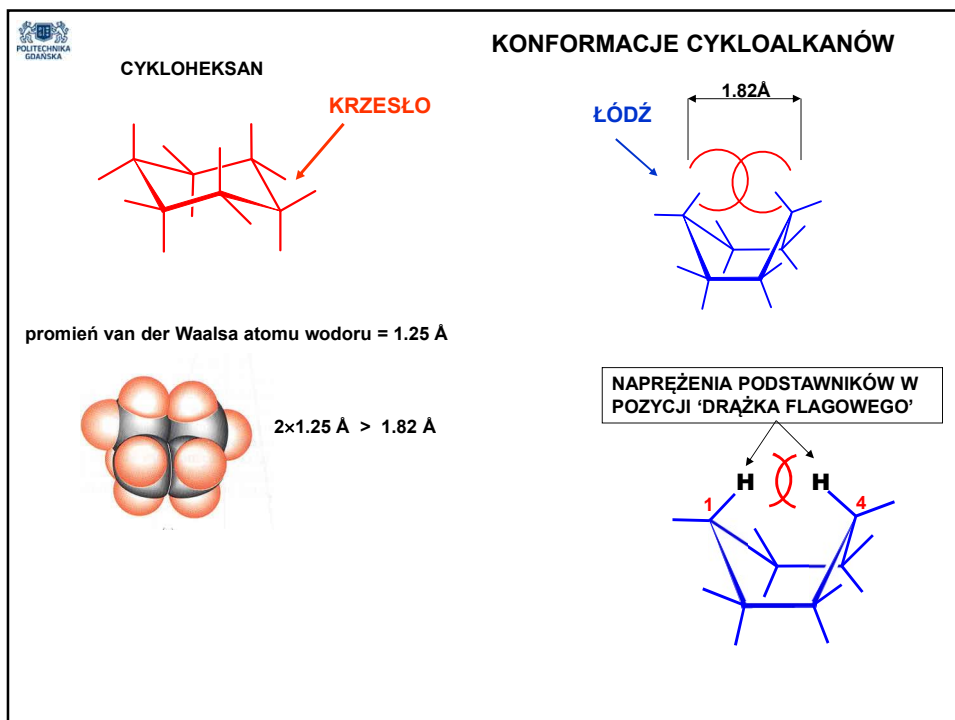
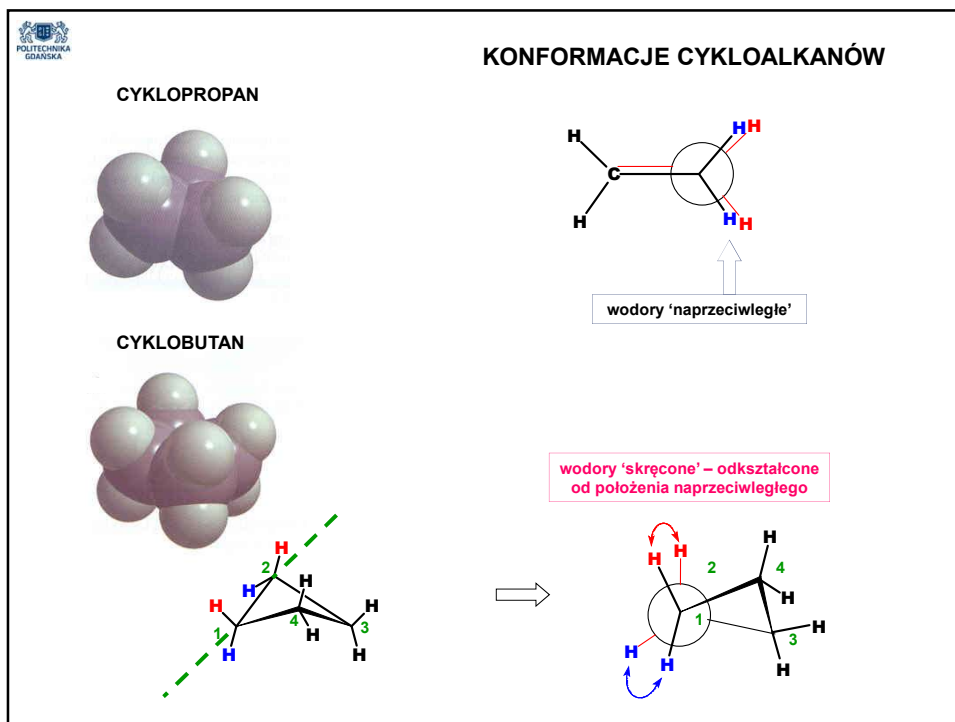


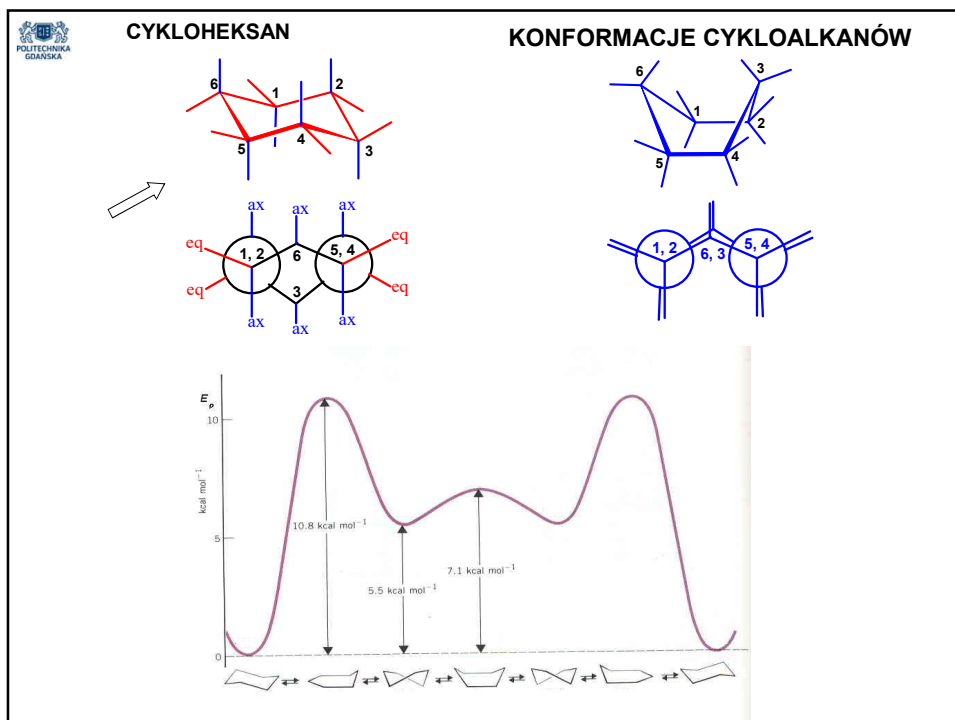
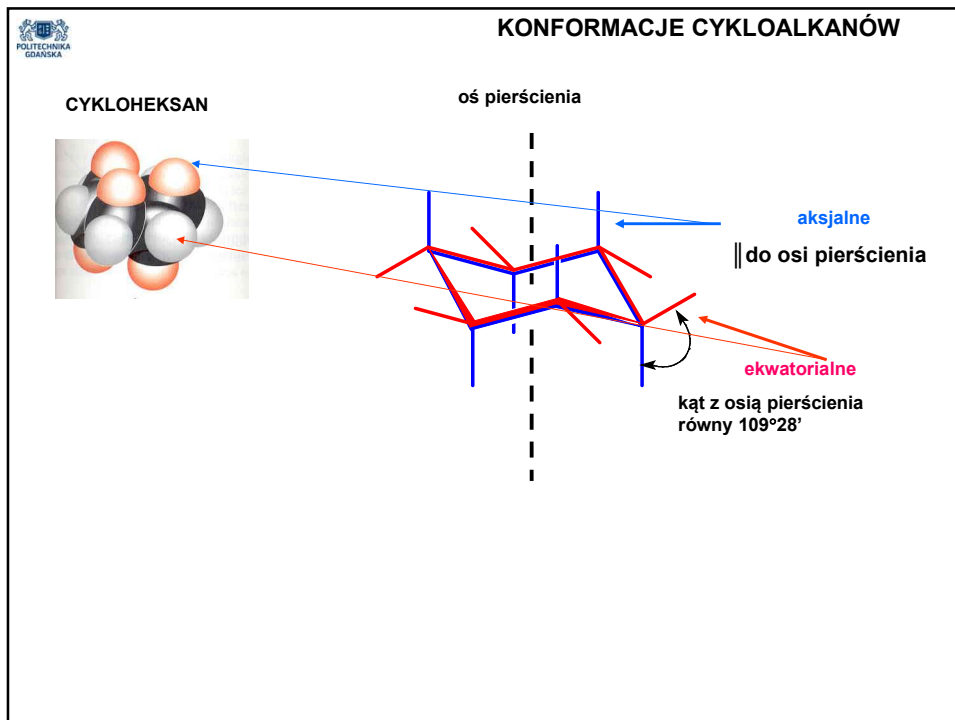
CYKLOALKANY

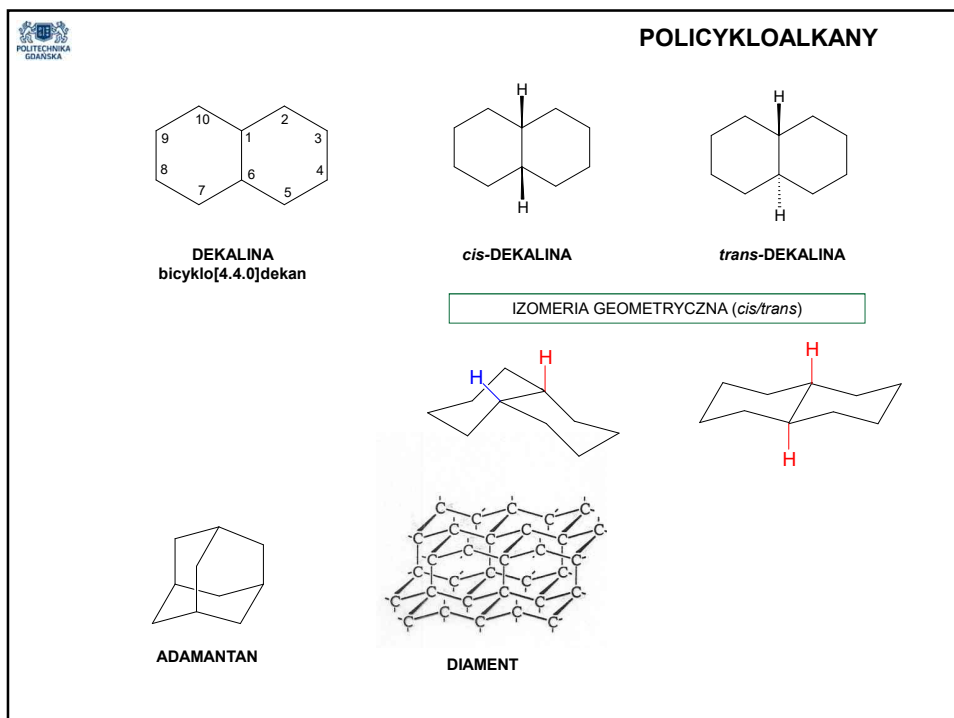
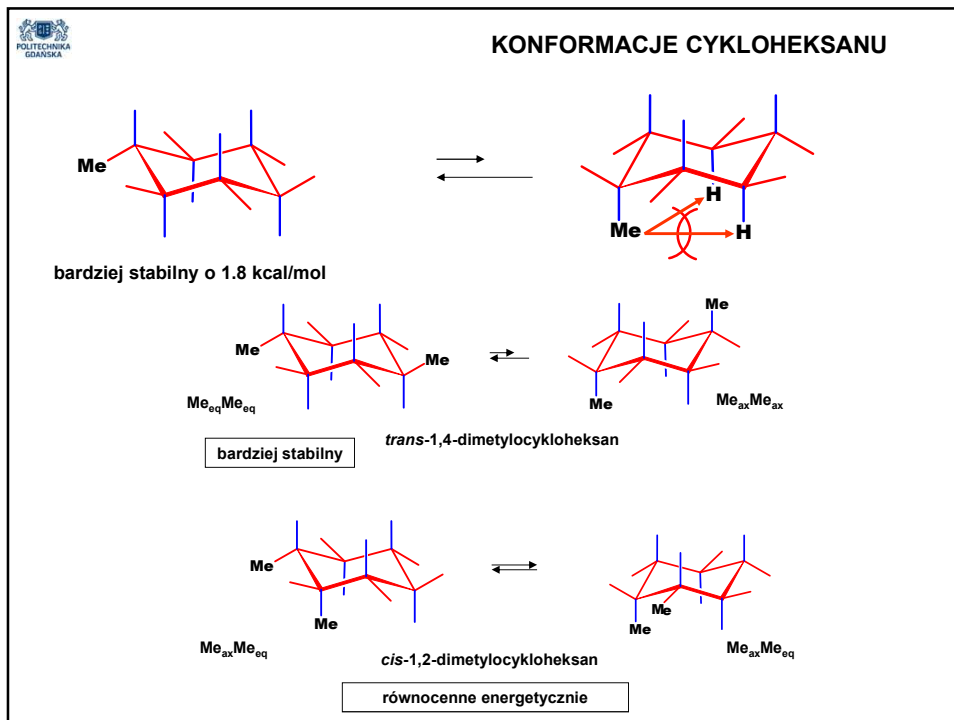
NOMENKLATURA CYKLOALKANÓW

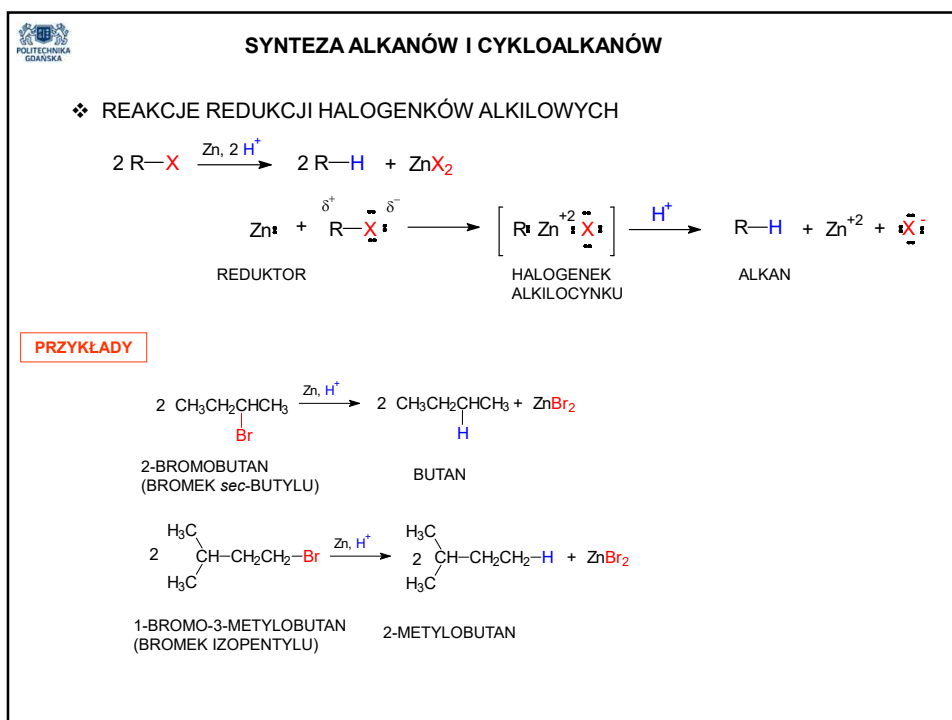
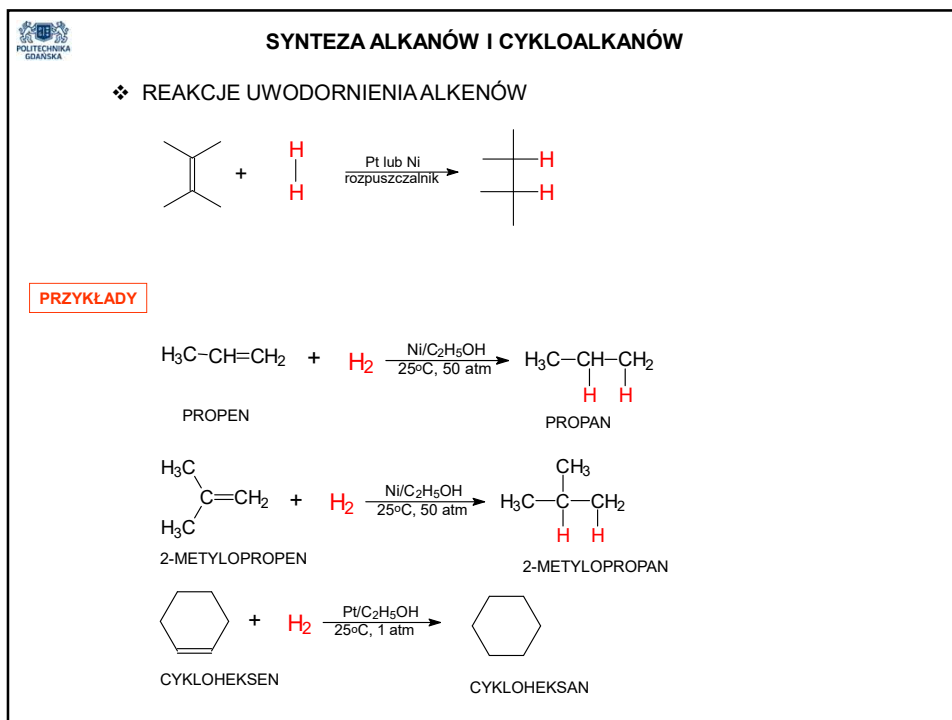
- Rdzeń nazwy tworzy się poprzez dodanie przedrostka **CYKLO** do nazwy alkanu o takiej samej liczbie atomów węgla
 -  **cykloheksan**
 -  **cyklobutan**
 -  **cyklopentan**
- Rdzeń nazwy podstawionych cykloalkanów tworzy się poprzez porównanie liczby atomów węgla w łańcuchu oraz w pierścieniu – nazwę wyprowadza się od alkanu o większej liczbie atomów węgla
 -  **metylocyklopentan**
 - ALE**
 -  **cyklopropylobutan**
- Pozostałe reguły są takie same jak dla alkanów łańcuchowych
 -  **1,3-dietylocykloheksan**
 -  **1-etylo-2-metylocykloheksan**
 -  **(1-metyloetylo)cyklobutan**
 -  **1-(1,1-dimetyloetylo)-3-metylocyklopentan**

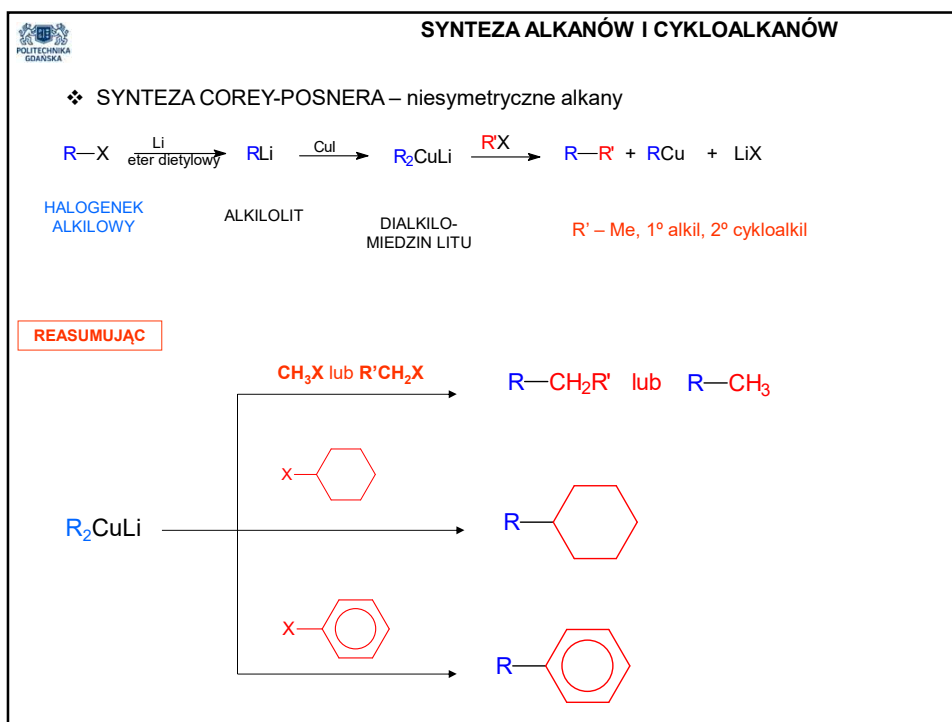
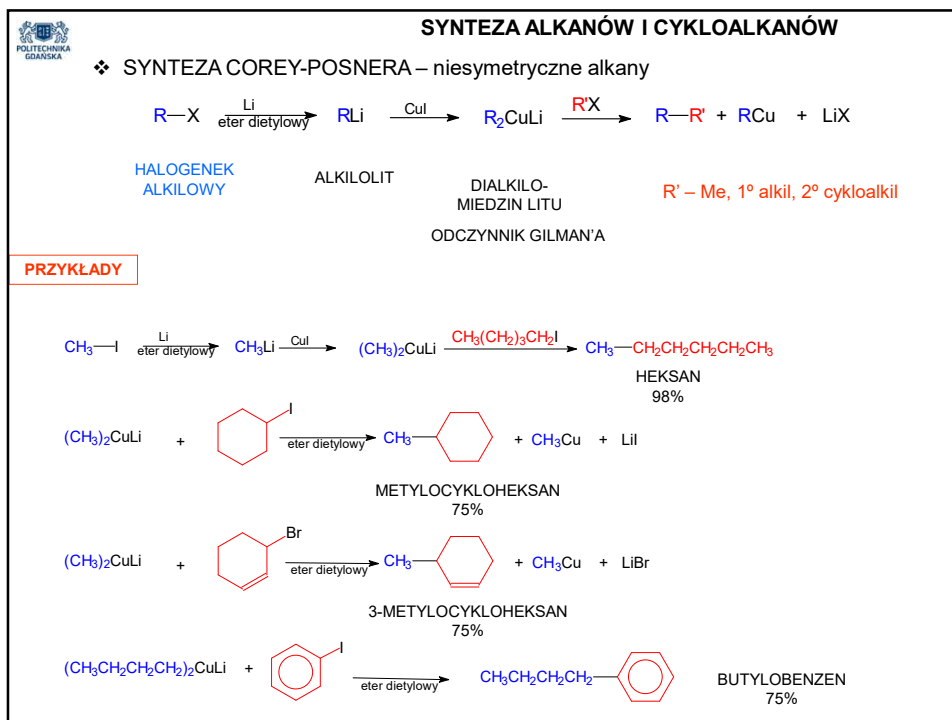












WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE ALKANÓW I CYKLOALKANÓW

❖ NIE REAGUJĄ Z KWASAMI I ZASADAMI

❖ REAKCJA UTLENIANIA – SPALANIE W ATMOSFERZE TLENU

$$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + Q$$

-892 kJmol⁻¹

CIEPŁO SPALANIA – ilość ciepła wydzielanego podczas spalania 1 mola węglowodoru do ditlenku węgla i wody

❖ REAKCJA HALOGENOWANIA ALKANÓW I CYKLOALKANÓW

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 &\xrightarrow{\text{X}_2} \text{CH}_3\text{X} + \text{HX} \\ \text{CH}_3\text{X} &\xrightarrow{\text{X}_2} \text{CH}_2\text{X}_2 + \text{HX} \\ \text{CH}_2\text{X}_2 &\xrightarrow{\text{X}_2} \text{CHX}_3 + \text{HX} \\ \text{CHX}_3 &\xrightarrow{\text{X}_2} \text{CX}_4 + \text{HX} \end{aligned}$$

$\text{X}_2 : \text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

← REAKTYWNOŚĆ CHLOROWCA

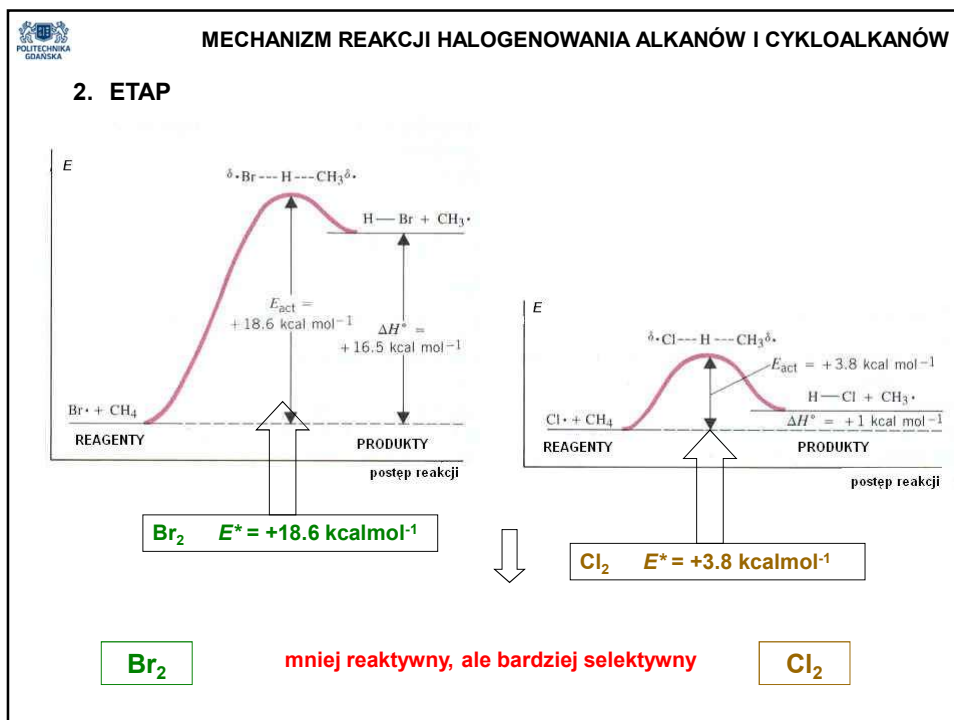
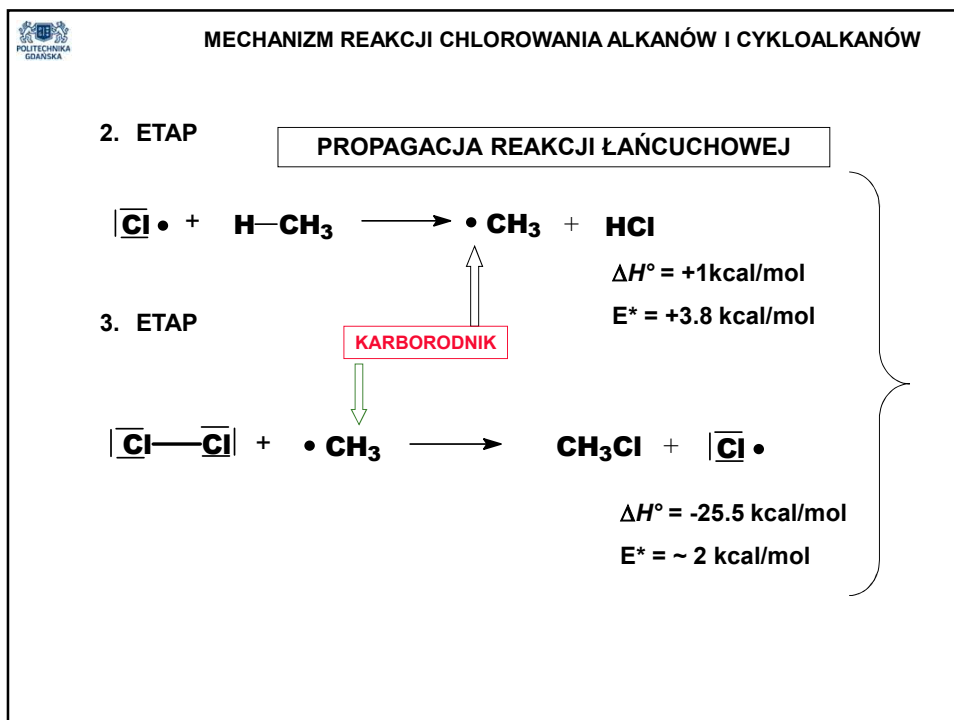
MECHANIZM REAKCJI HALOGENOWANIA ALKANÓW I CYKLOALKANÓW

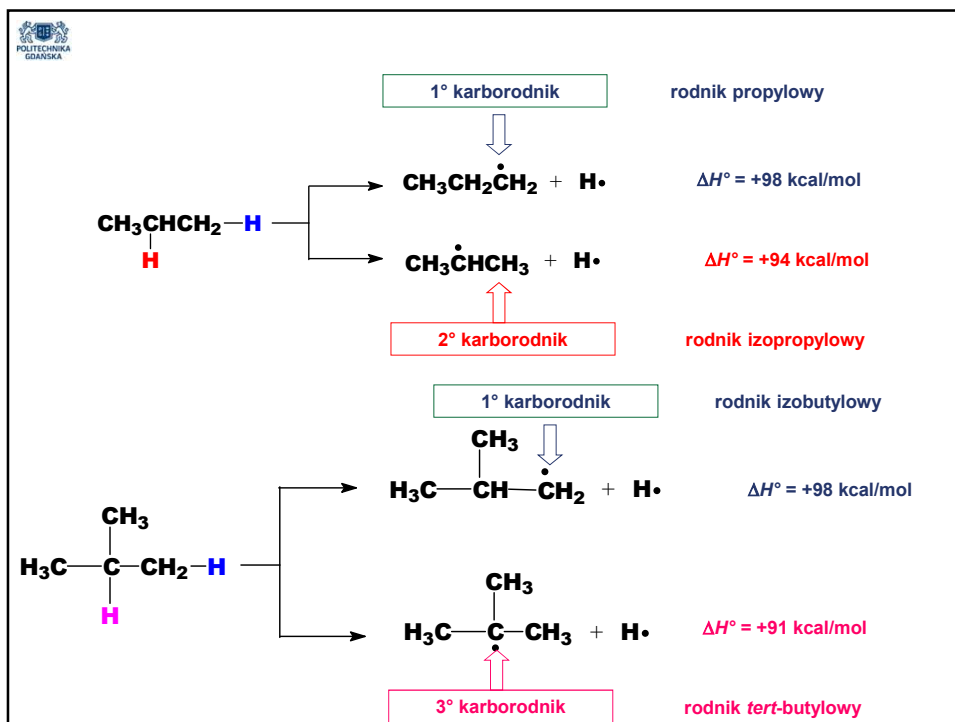
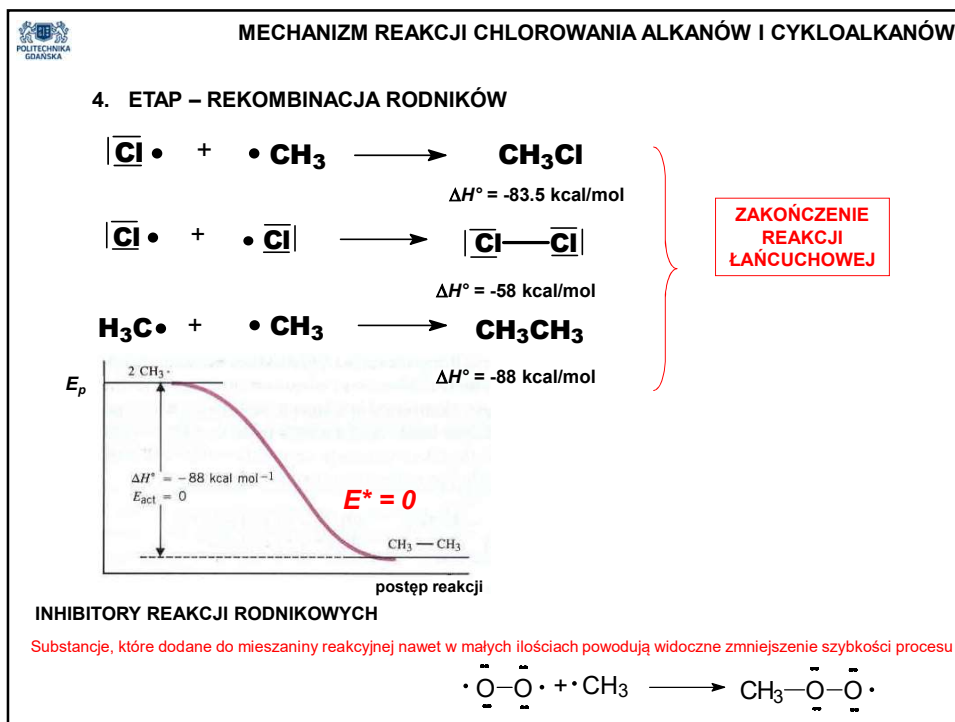
1. ETAP – INICJACJA REAKCJI

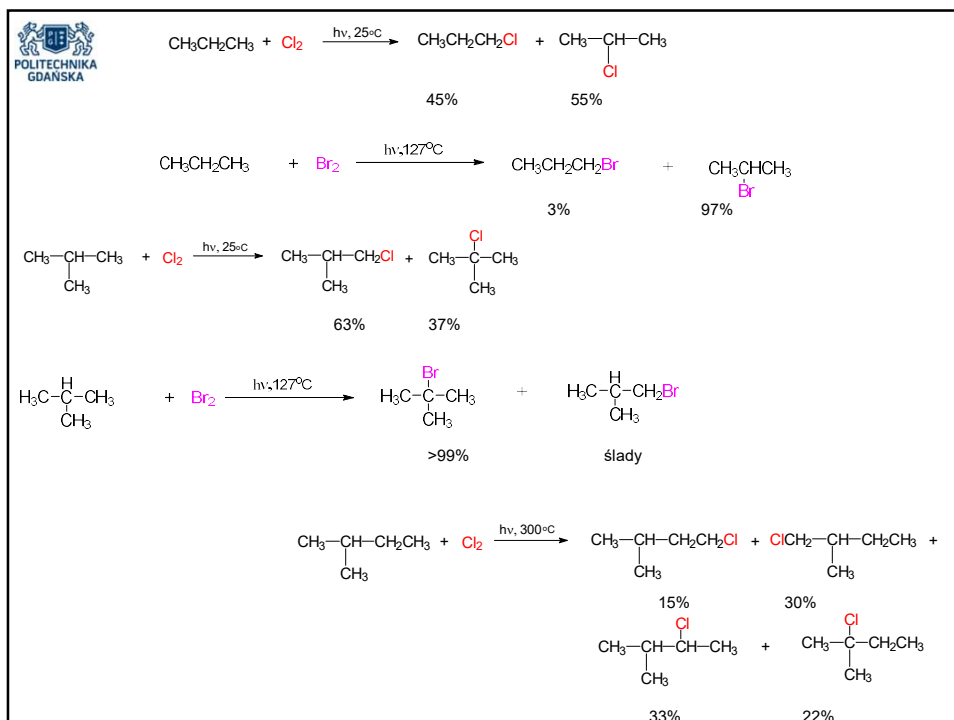
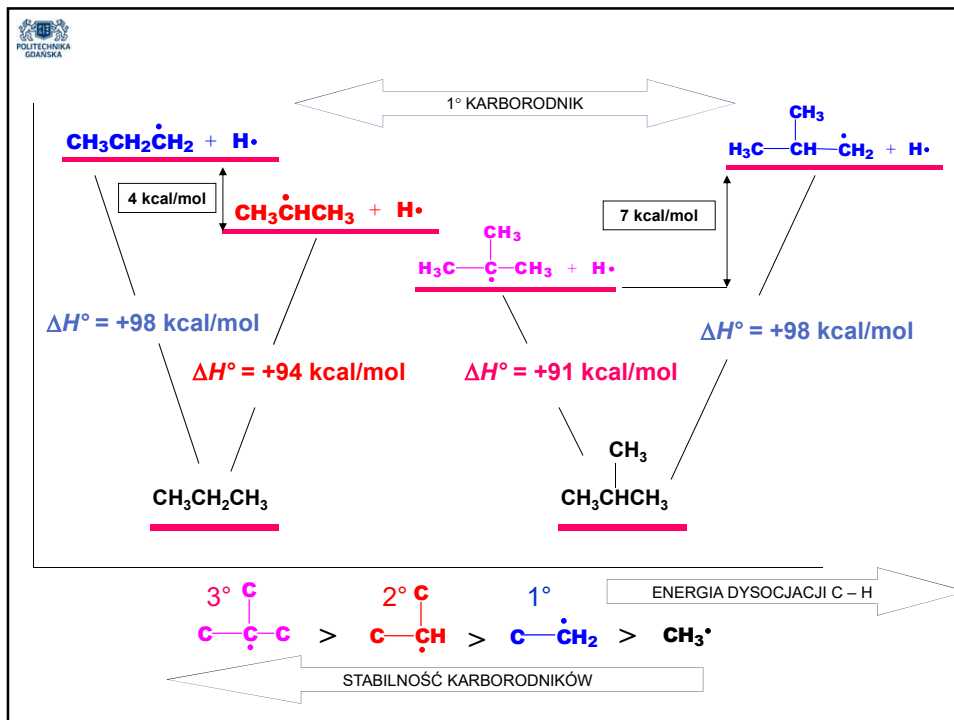
$$\text{Cl}_2 \xrightarrow[h\nu]{\text{h}\nu} \text{Cl}-\text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl}$$

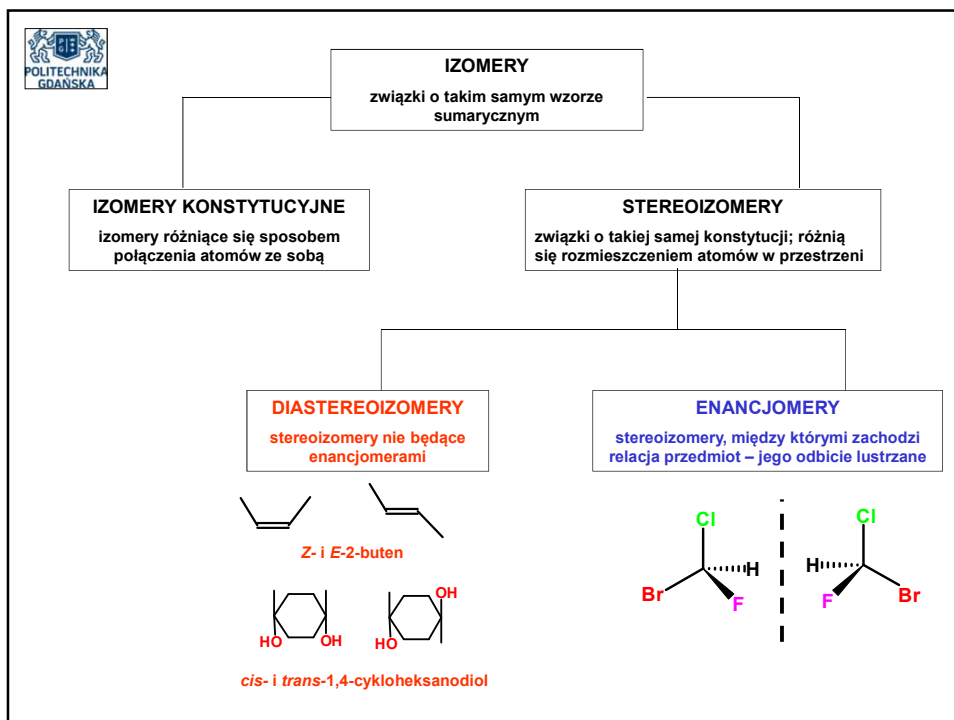
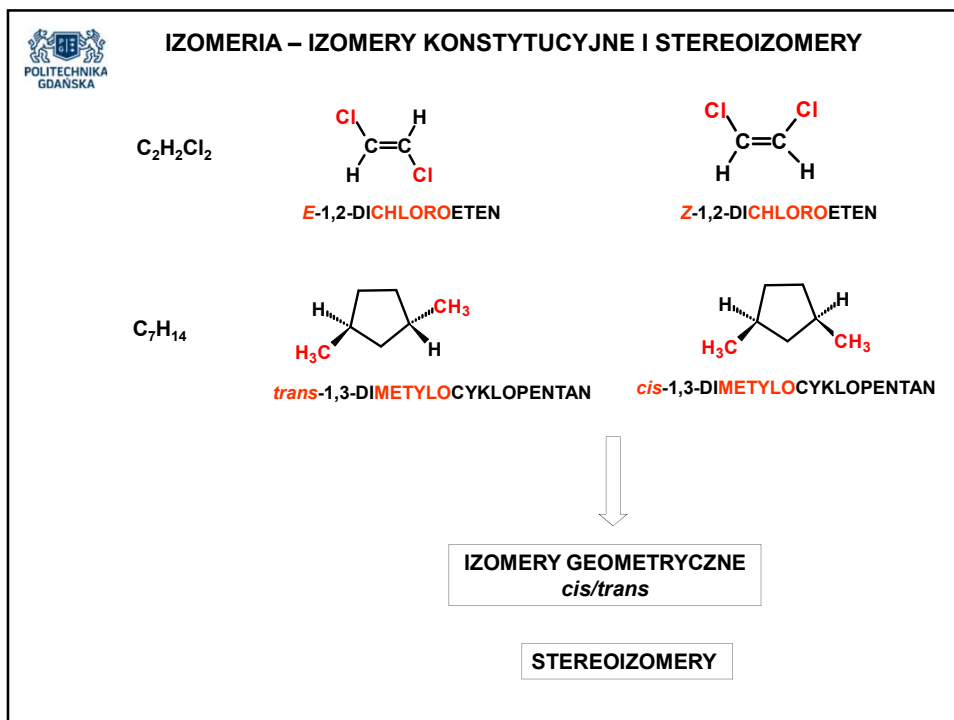
$\Delta H^\circ = +58 \text{ kcal/mol}$

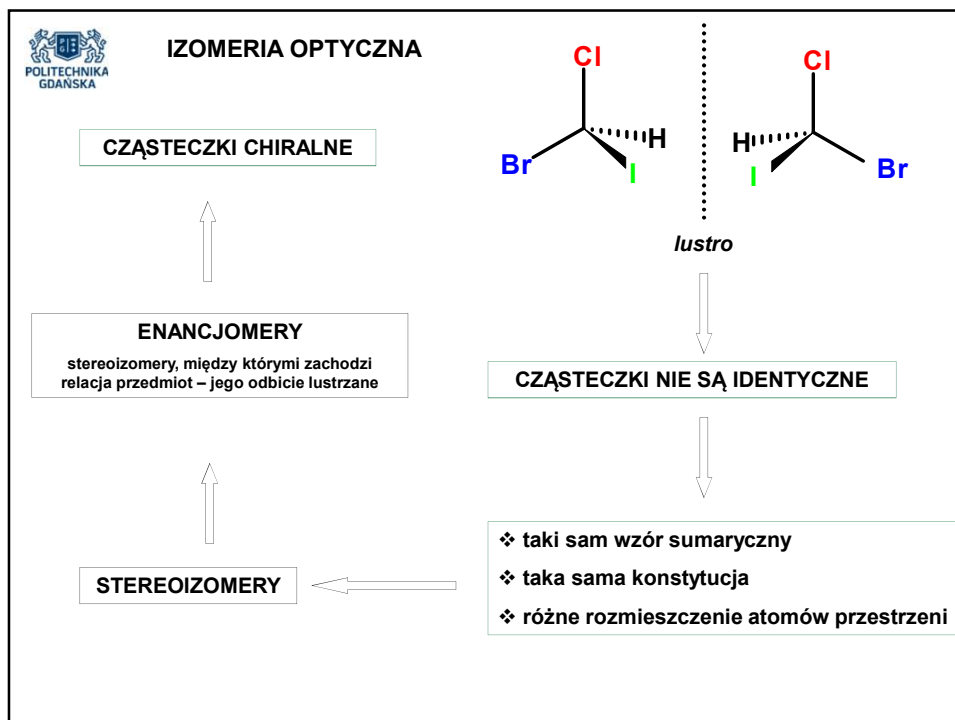
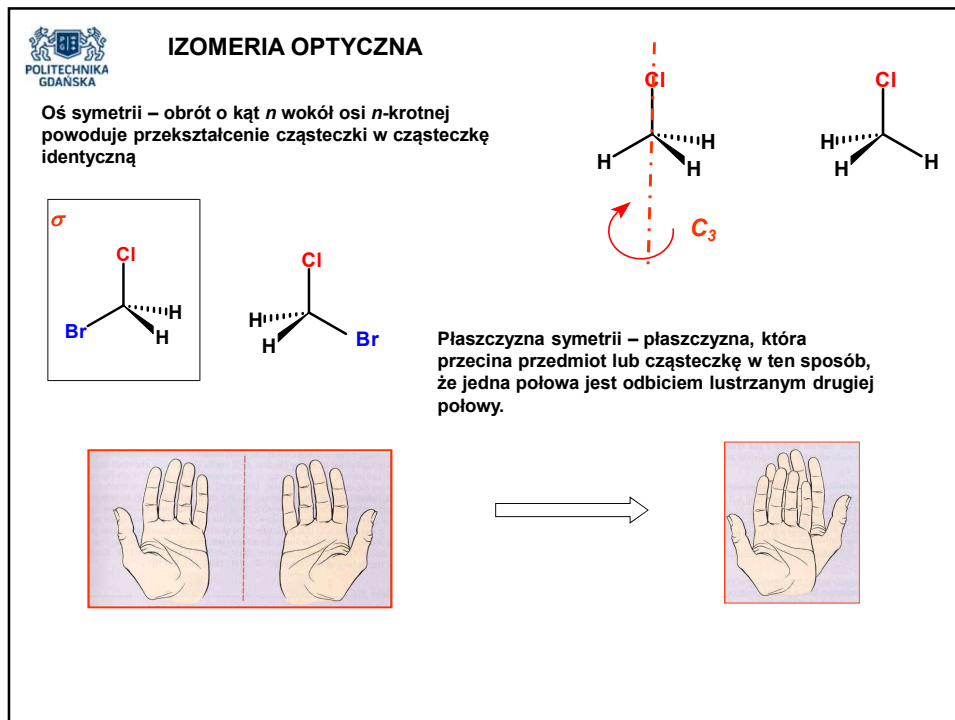
Homoliza wiązania – niezbędna energia równa energii dysocjacji wiązania Cl-Cl











IZOMERIA OPTYCZNA

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

CZĄSTECZKA ACHIRALNA

PRZYCZYNY CHIRALNOŚCI CZĄSTECZEK:

- * CENTRUM STEREOGENNE *dawniej* ASYMETRII
- * OŚ CHIRALNA
- * PŁASZCZYZNA CHIRALNA

KONFIGURACJA

charakterystyczne dla danego stereoizomeru
rozmięsczenie atomów w przestrzeni

1960r. Cahn, Ingold i Prelog

uniwersalna metoda przypisywania konfiguracji *R/S* każdemu związkowi organicznemu

Reguły pierwszeństwa podstawników:

1. Jeżeli cztery atomy połączone z centrum stereogenicznym są różne, to pierwszeństwo zależy od liczby atomowej atomu połączonego z centrum stereogenicznym; im większa liczba atomowa, tym starszy podstawnik; dla izotopów – im cięższy tym starszy; np.:

I > Br > Cl > OH > CH₃CH₂ > CH₃ > T > D > H > :

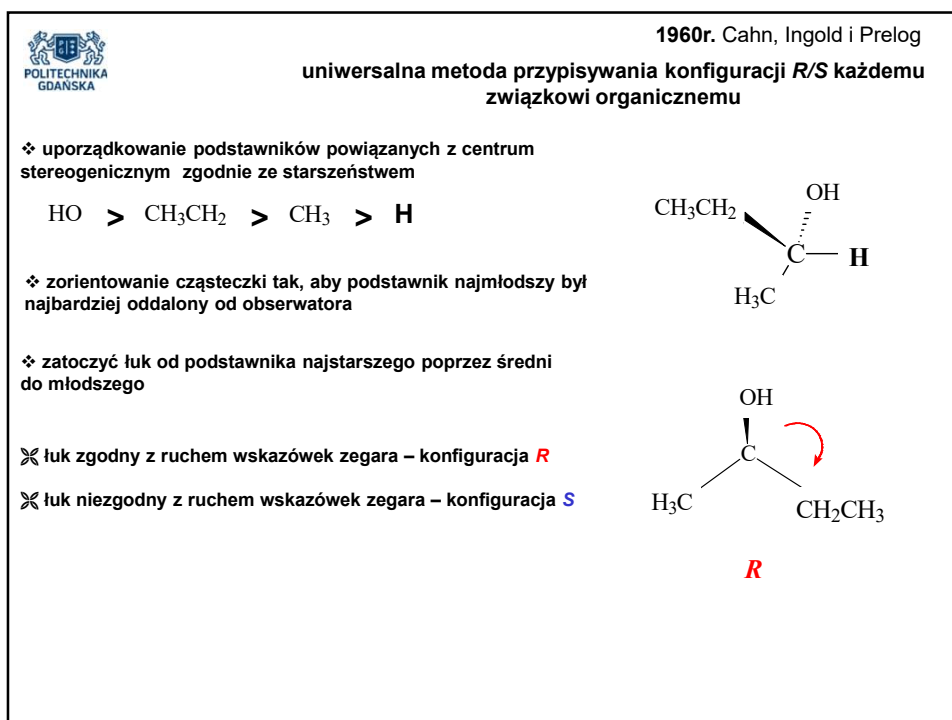
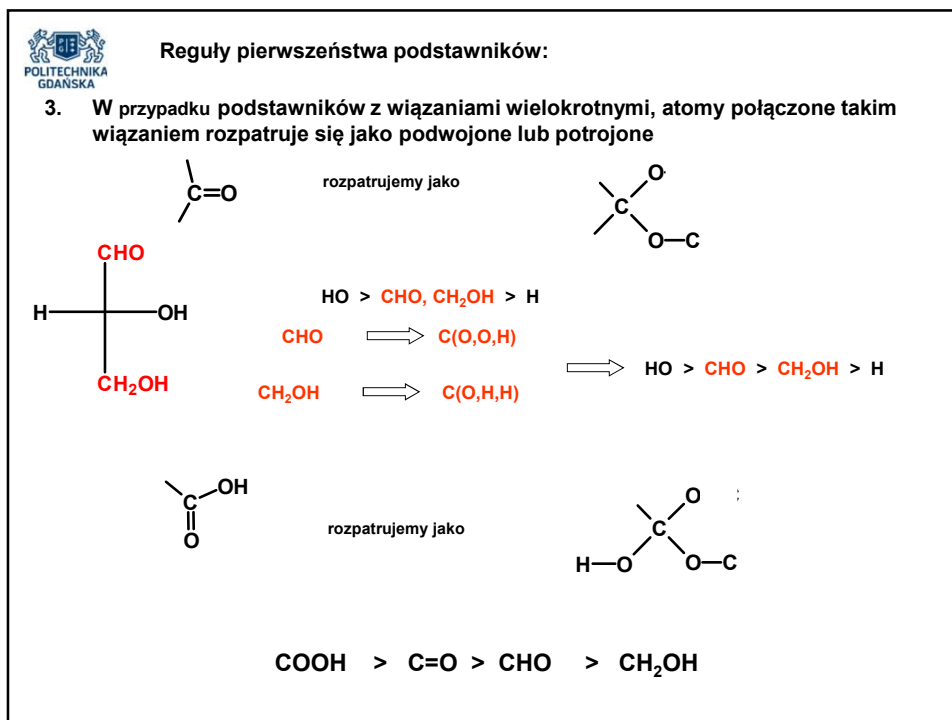
2. Jeżeli nie można ustalić pierwszeństwa podstawników w oparciu o regułę 1, to należy w analogiczny sposób rozpatrywać następane atomy, np. chlorek sec-butyłu

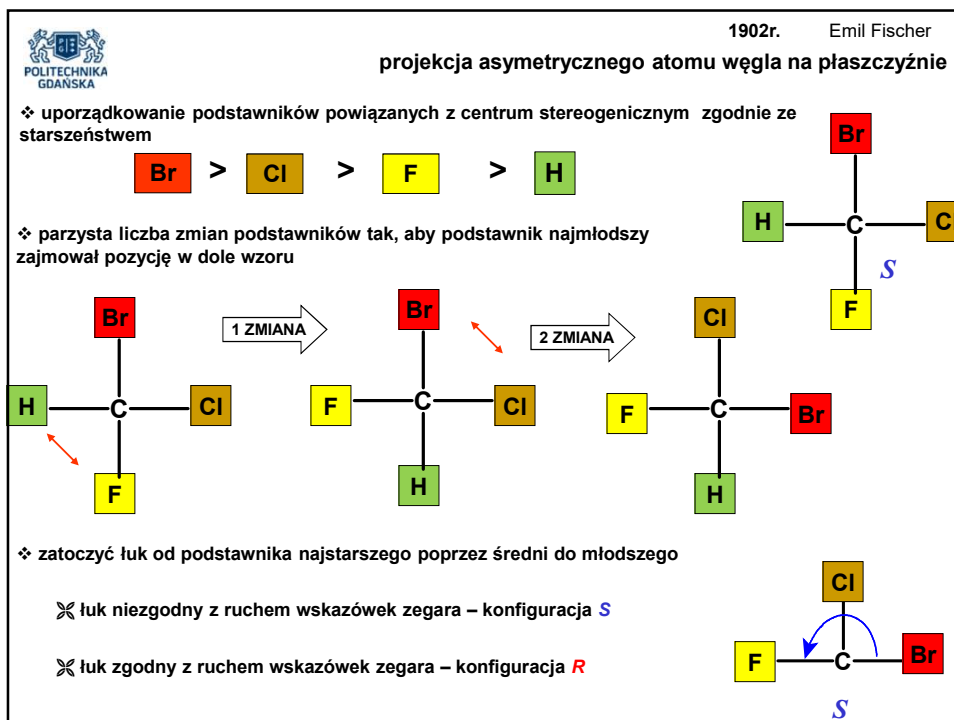
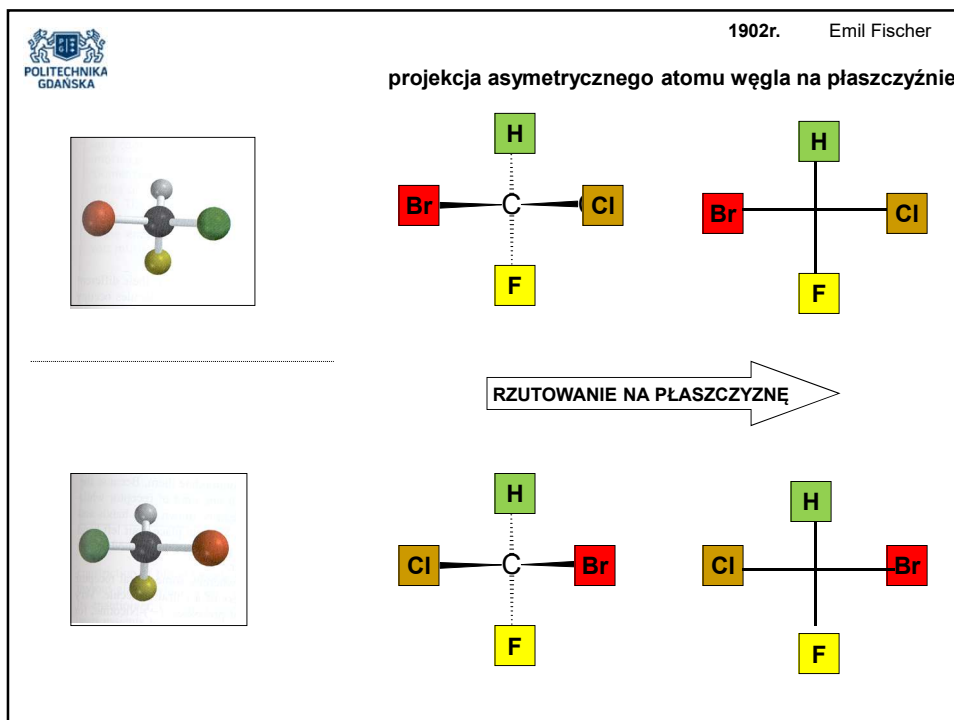
(S)-2-chlorobutan
chlorek (S)-sec-butyłu

Cl > CH₃, CH₃CH₂ > H

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

Cl > CH₃CH₂ > CH₃ > H





IZOMERIA OPTYCZNA – ENANCJOMERY

(R)-2-BUTANOL

(S)-2-BUTANOL

TEMP. WRZENIA	99.5°C	99.5°C
GĘSTOŚĆ [g/ml]	0.808	0.808
WSPÓŁ. ZAŁ.	1.397	1.397
SKRĘCALNOŚĆ WŁ.	- 13.52	+ 13.52

$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = \frac{\alpha}{c \times l}$$

Gdzie: α – skręcalność obserwowana
 c – stężenie roztworu badanego [g/ml]
 l – długość drogi światła [dm]

ENANCJOMERY

➔

IDENTYCZNE
WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I
CHEMICZNE

ALE

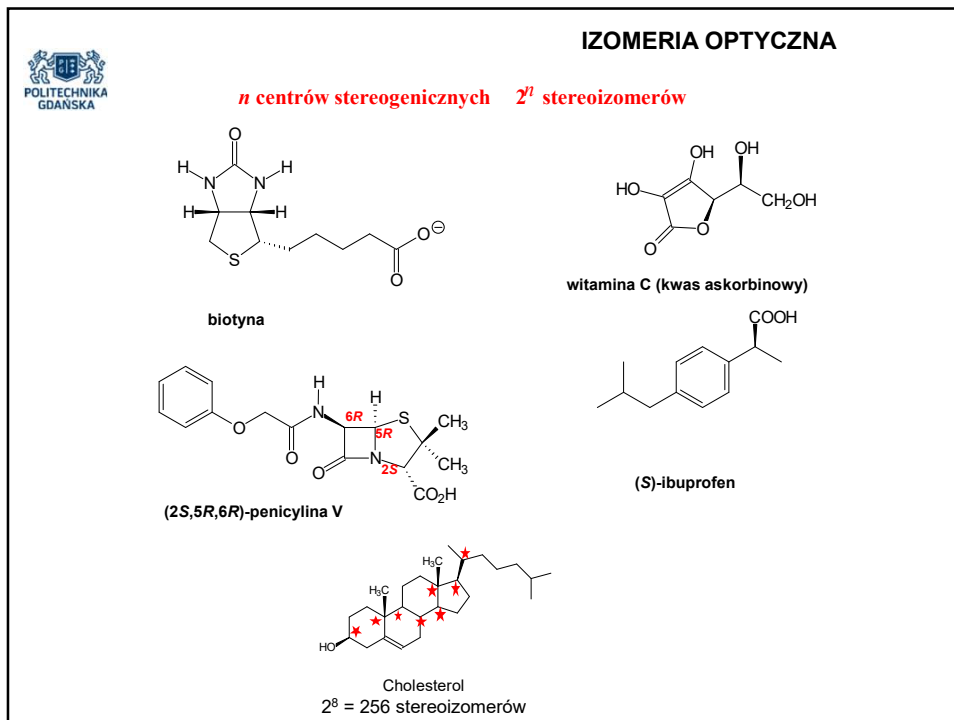
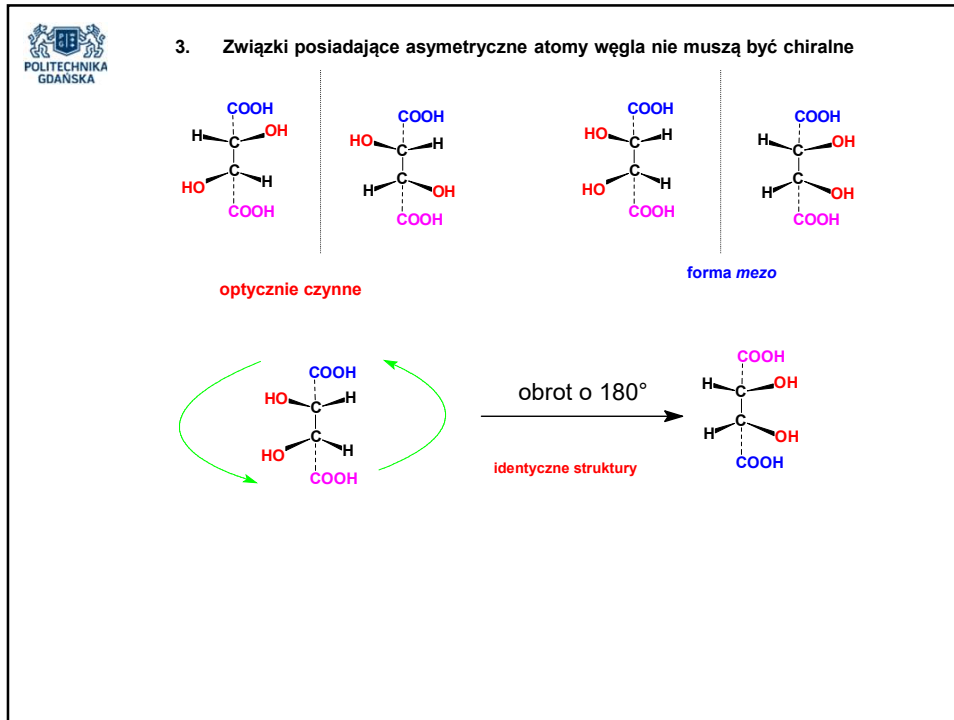
RÓŻNE KIERUNKI SKRĘCANIA
PŁASZCZYZNY ŚWIATŁA
SPOLARYZOWANEGO

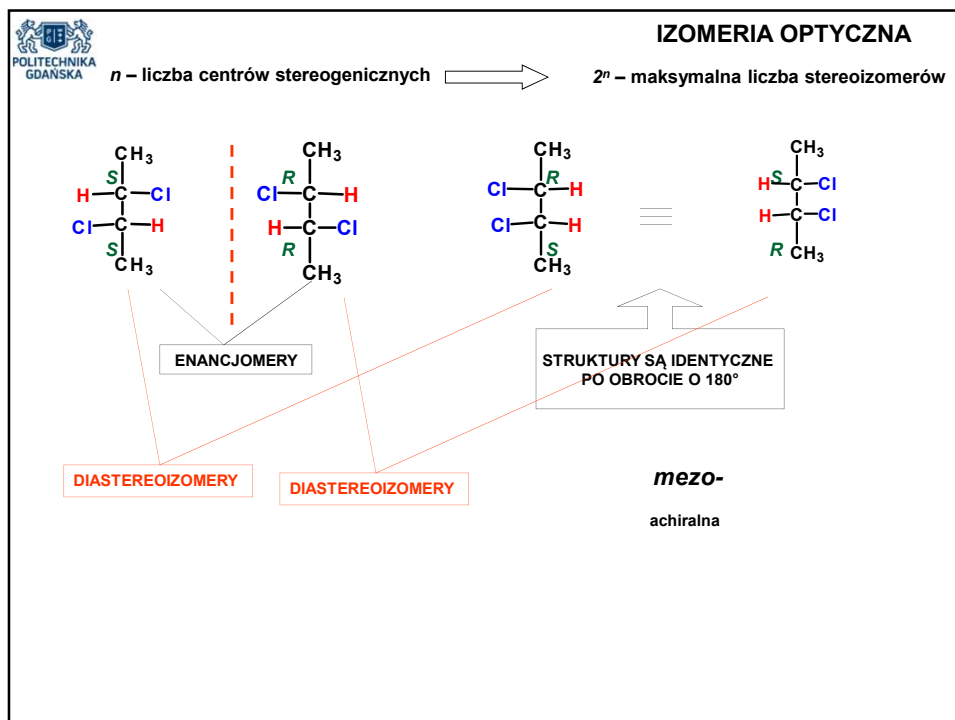
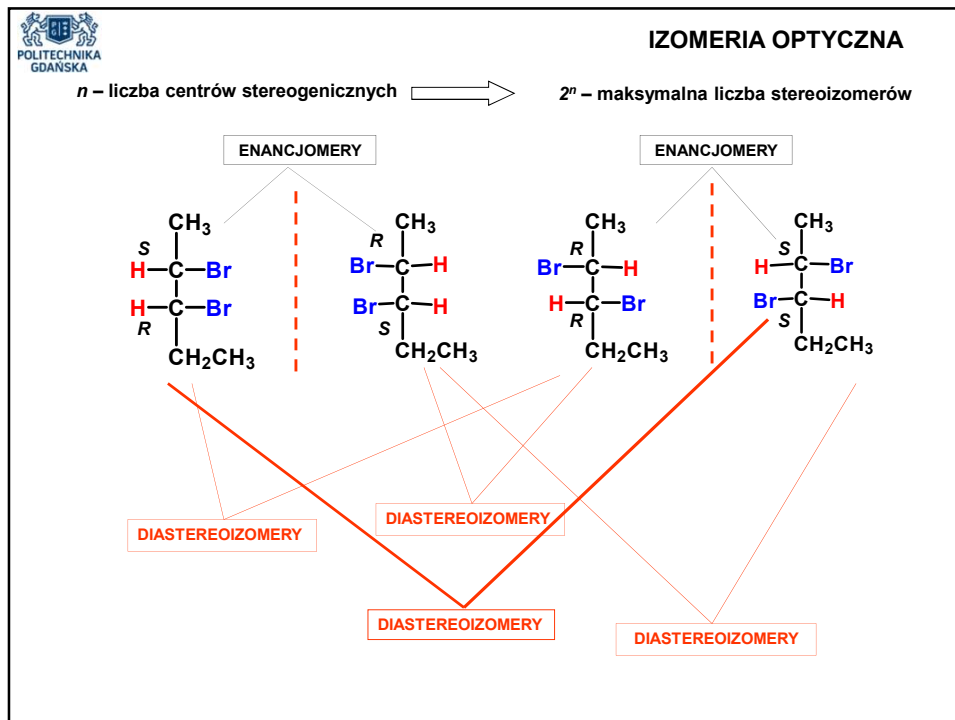
Jakub van't Hoff postulował:

1. Związki węgla, posiadające asymetryczny atom węgla są chiralne

2. Pochodne chiralnych związków węgla tracą zdolność skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego wtedy, gdy zanika asymetria wszystkich atomów węgla

3. Związki posiadające asymetryczne atomy węgla nie muszą być chiralne







IZOMERIA OPTYCZNA

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

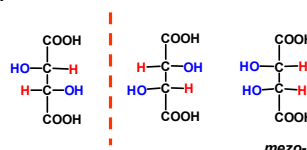
powstaje na skutek:

- ❖ mechanicznego zmieszania czystych enancjomerów
- ❖ reakcji, np. przyłączanie do wiązań podwójnych halogenowodoru
- ❖ racemizacji enancjomeru

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

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE KWASÓW WINOWYCH

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



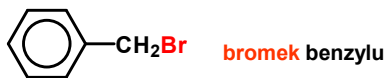
HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW

F–; Cl–; Br–; I–

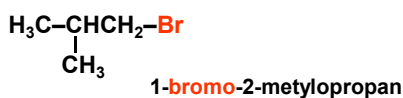


HALOGENKI ALKILOWE

$\text{H}_3\text{C} - \text{I}$ jodometan; jodek metylu

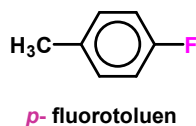
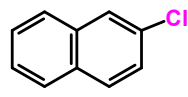
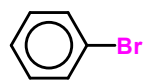


$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{Cl}$ 3-chloro-1-propen;
chlorek allilu



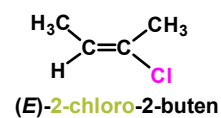
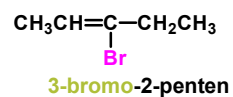
HALOGENKI

ARYLOWE



WINYLOWE

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$
chloroeten; chlorek winylu



HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW

F-; Cl-; Br-; I-

1°

chlorek 1°
chlorek etylu
chloroetan

2°

chlorek 2°
chlorek i-propylu
2-chloropropan

3°

chlorek 3°
chlorek tert-butylu
2-chloro-2-metylopropan

DŁUGOŚĆ WIĄZANIA WĘGIEL – HALOGEN

CH ₃ – F	1.39 Å
CH ₃ – Cl	1.78 Å
CH ₃ – Br	1.93 Å
CH ₃ – I	2.14 Å

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE:

- ❖ stan skupienia w temp. pokojowej – ciecze; z wyjątkiem CH₃Cl i CH₃Br, które są gazami
- ❖ temp. wrzenia: CH₃I > CH₃Br > CH₂Cl > CH₃F
- ❖ 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 **CHLOROWCOWODORU** DO ALKENÓW

$$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}-\text{X} \xrightarrow{A_E} \text{R}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$$

$$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}-\text{Br} \xrightarrow{A_R} \text{R}-\text{CH}(\text{H})-\text{CH}_2\text{Br}$$

$$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{X}_2 \xrightarrow{A_E} \text{R}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}(\text{X})-\text{CH}_2\text{X}$$

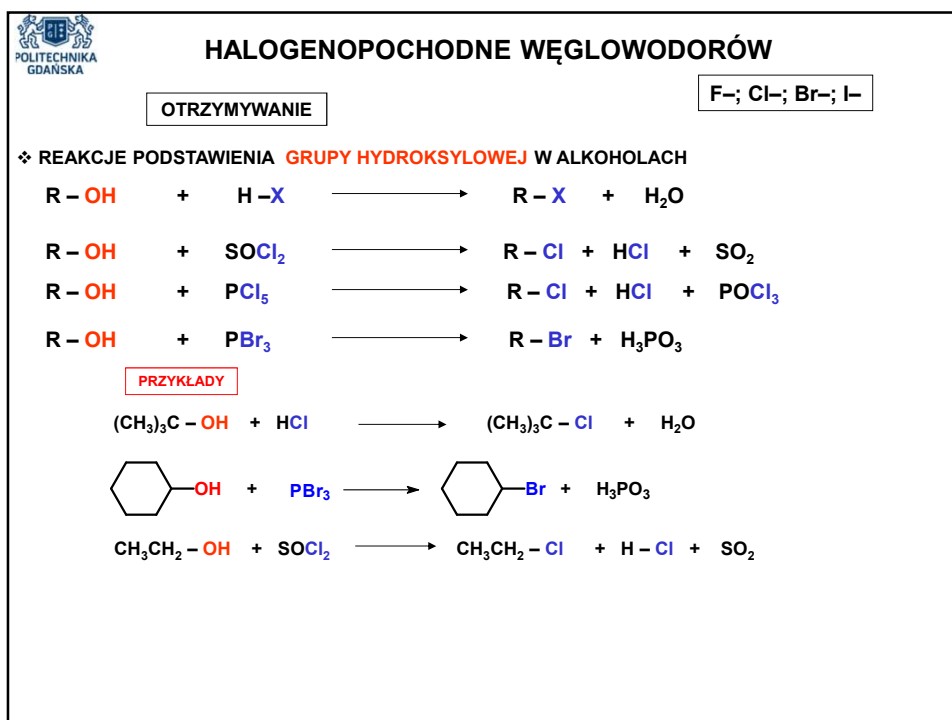
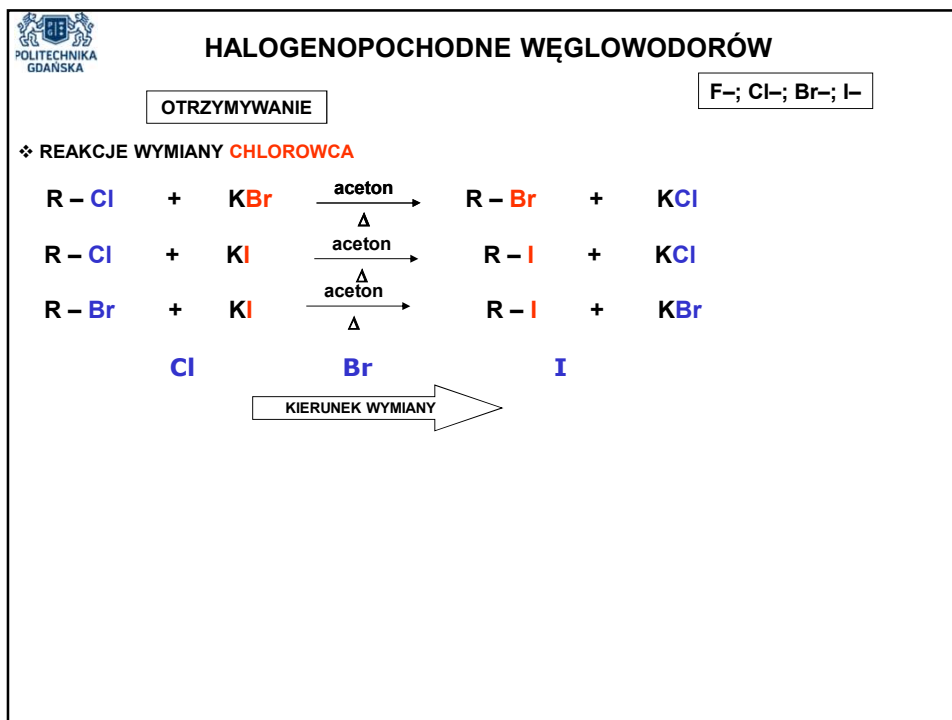
❖ REAKCJE PODSTAWIENIA **CHLOROWCEM** ATOMU WODORU W ALKANACH

$$\text{R}-\text{H} + \text{X}_2 \xrightarrow[h\nu]{S_R} \text{R}-\text{X} + \text{H}-\text{X}$$

PRZYKŁADY

$$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[h\nu]{S_R} \text{CH}_3-\text{Cl} + \text{H}-\text{Cl}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{Br}_2 \xrightarrow[h\nu]{S_R} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br} + \text{HBr}$$



HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW

F-; Cl-; Br-; I-

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

SZYBKOŚĆ I MECHANIZM SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ ZALEŻĄ OD:

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

SUBSTYTUCJA NUKLEOFILOWA

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

$$\text{H}_2\text{O}^{\ominus}, \text{R-OH}^{\ominus}, \text{HO}^{\ominus}, \text{R-O}^{\ominus}, \text{R-C} \begin{matrix} \text{O}^{\ominus} \\ \diagup \\ \text{O}^{\ominus} \end{matrix}$$

$$\text{R-SH}^{\ominus}, \text{HS}^{\ominus}$$

$$\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}, \text{C}\equiv\text{N}^{\ominus}$$

$$\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}$$

$\text{C}\equiv\text{N}^{\ominus}$
 $\text{RS}^{\ominus}, \text{HS}^{\ominus}$

I^{\ominus}

RO^{\ominus}

HO^{\ominus}

Br^{\ominus}

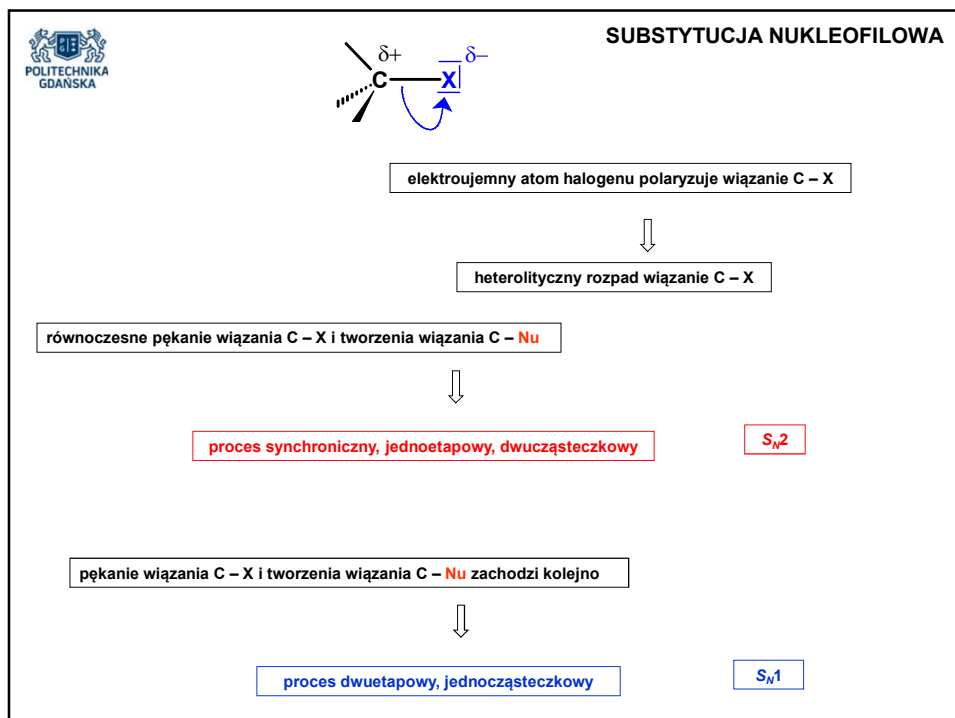
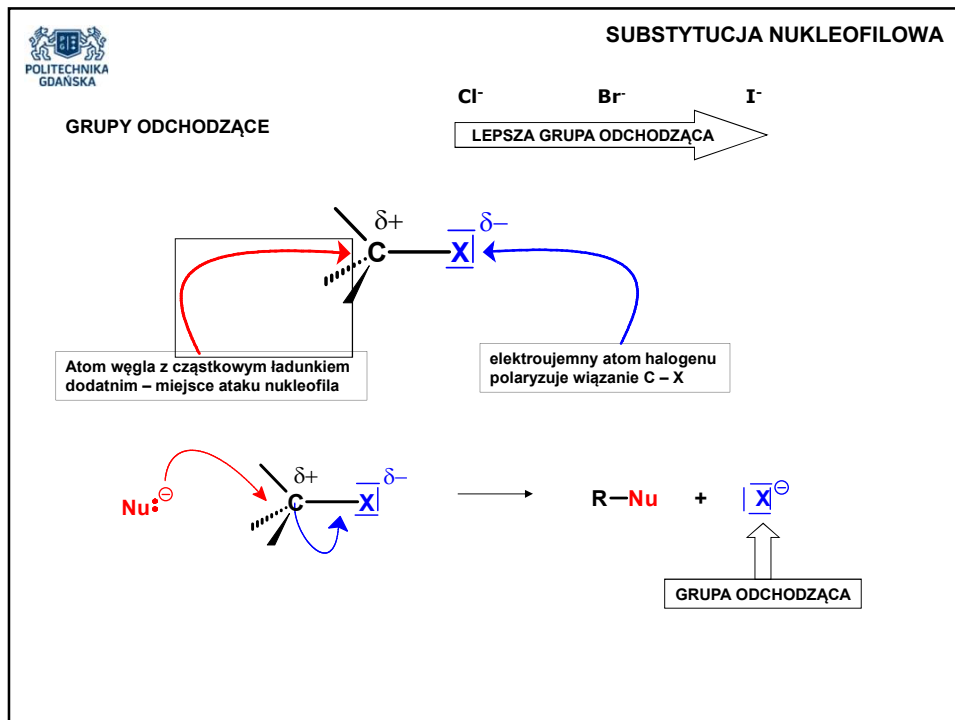
Cl^{\ominus}

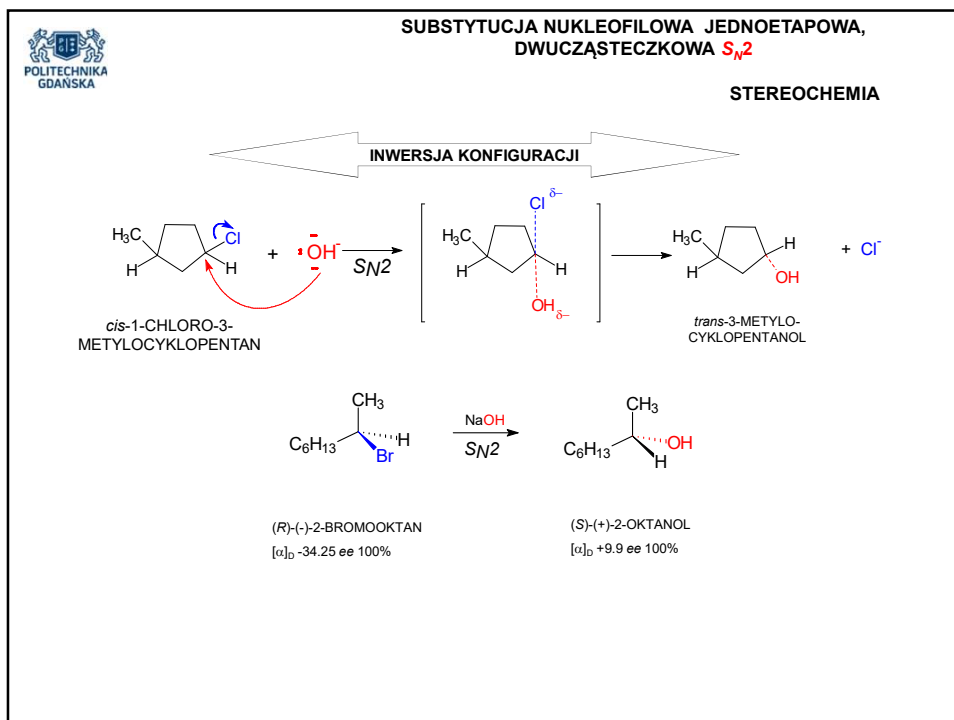
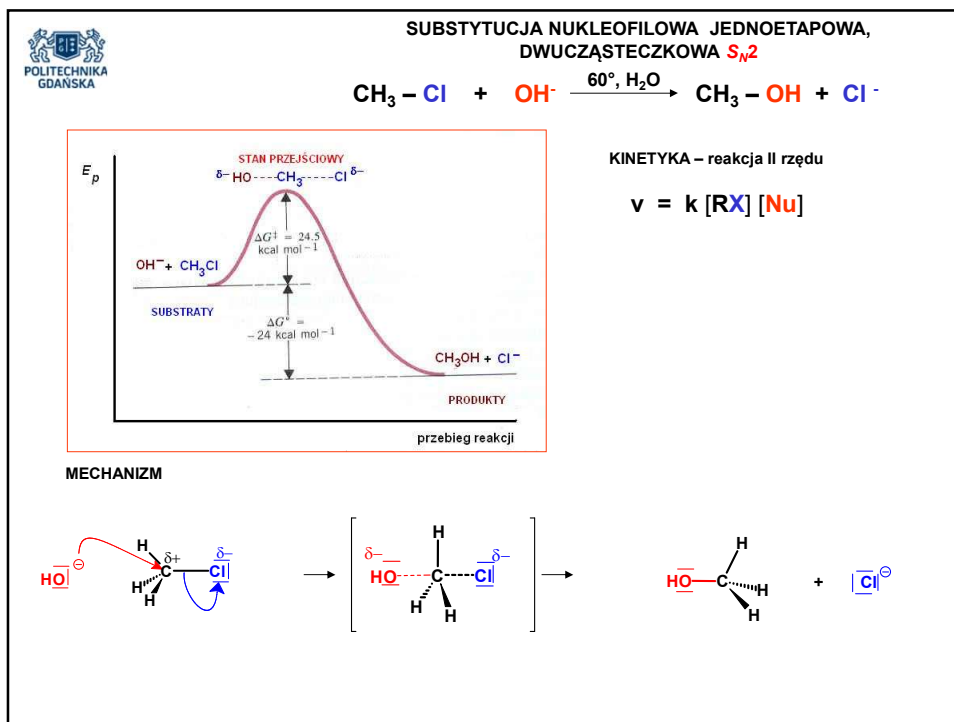
$\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$

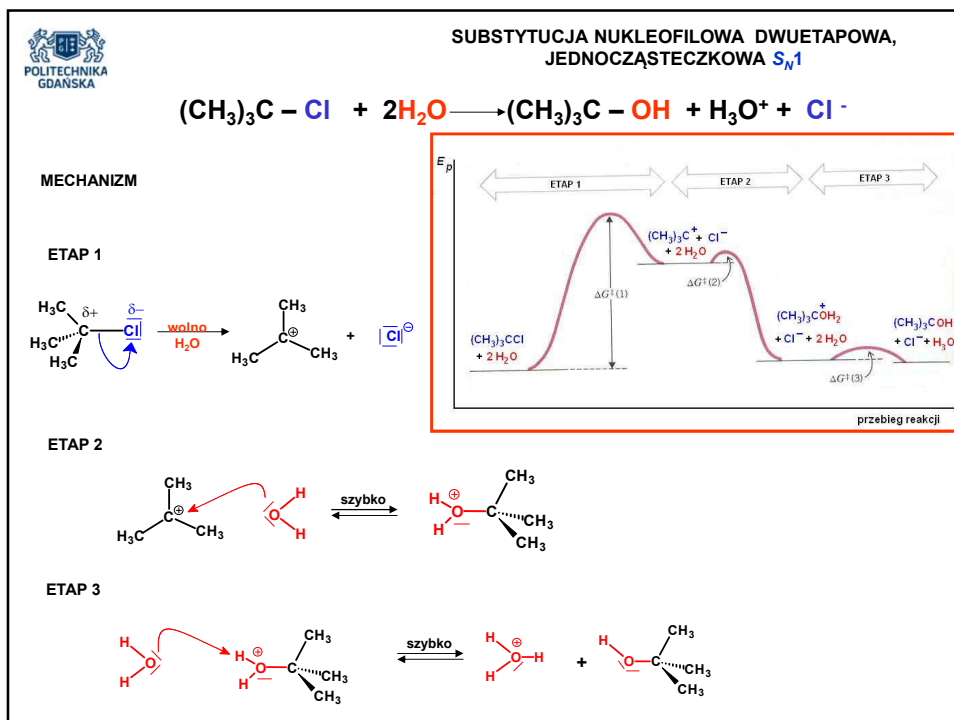
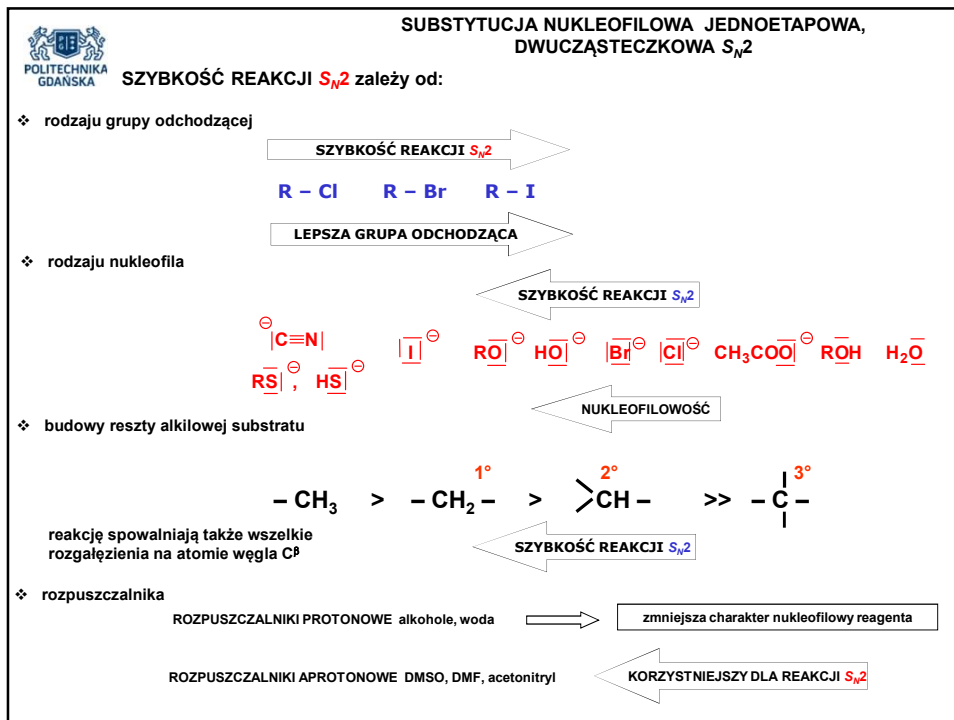
ROH

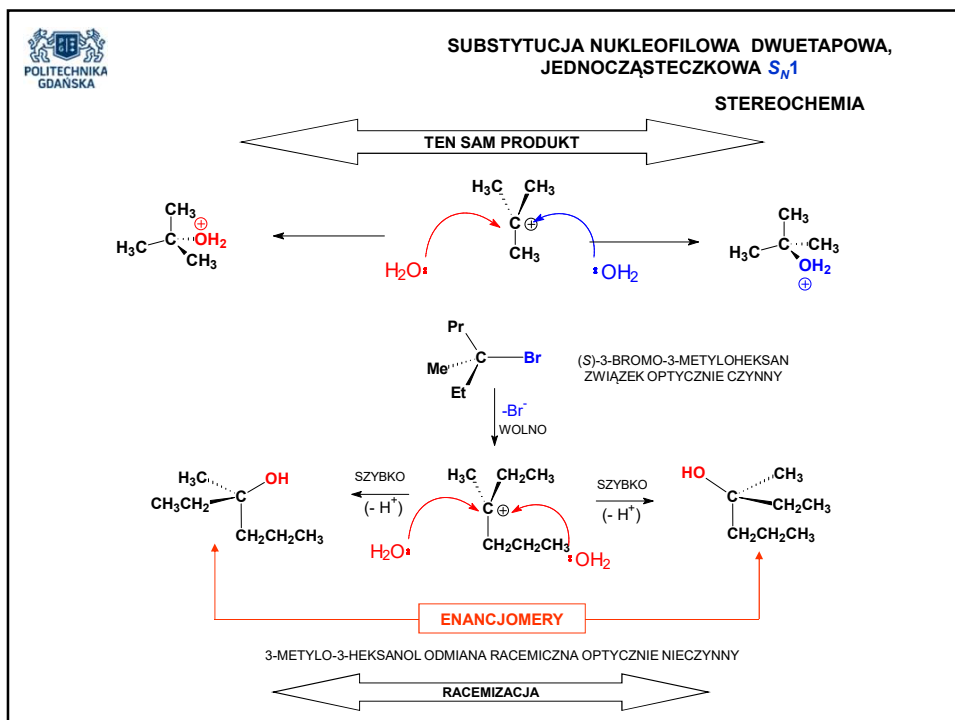
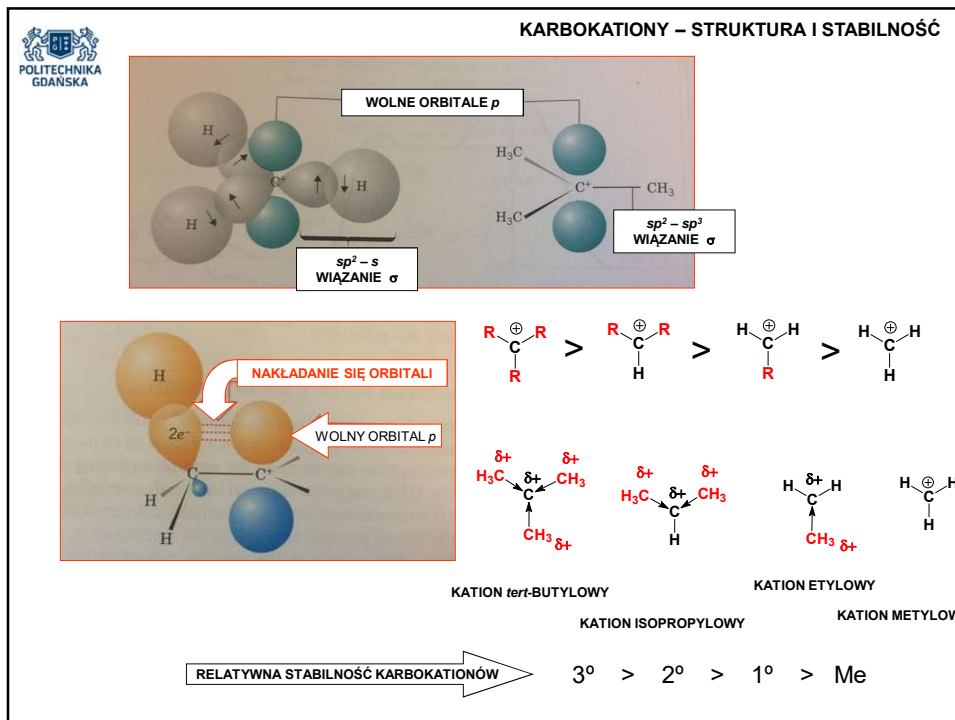
H_2O

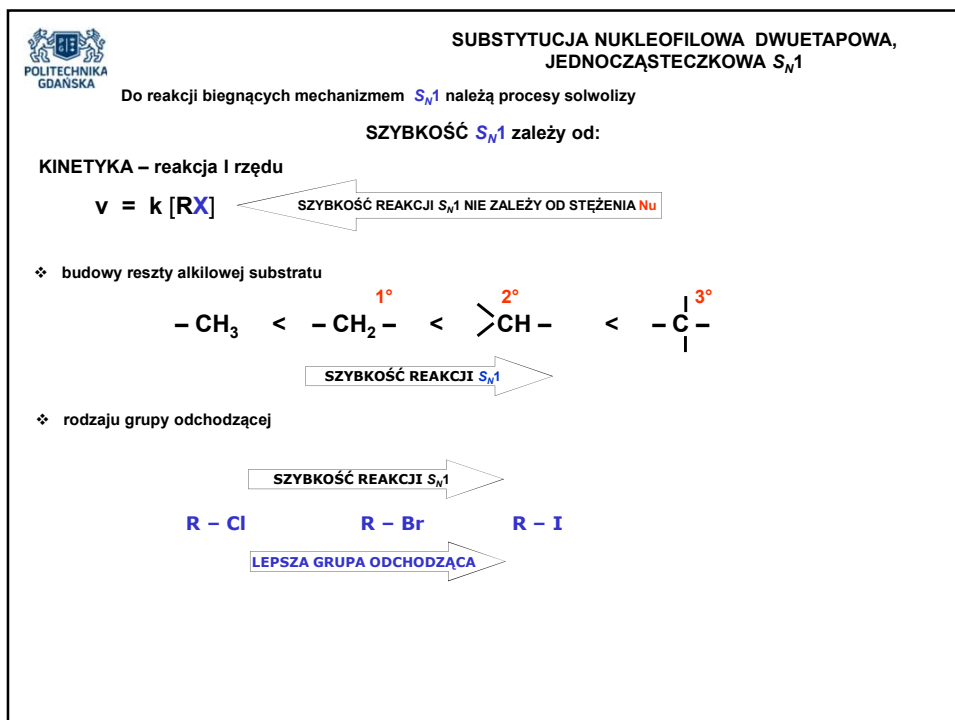
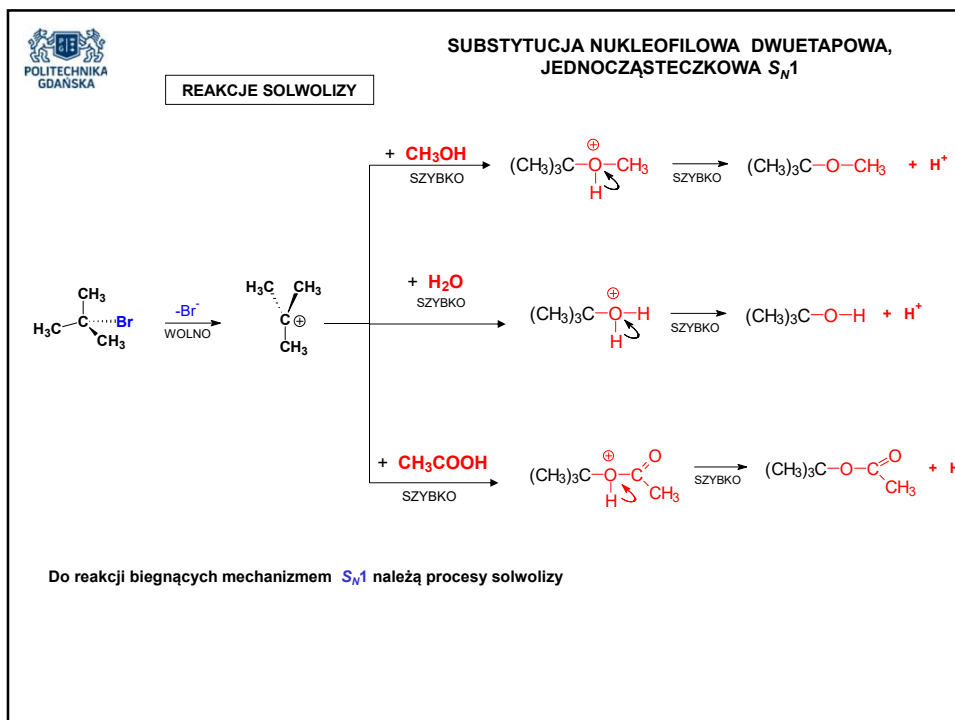
← NUKLEOFILOWOŚĆ

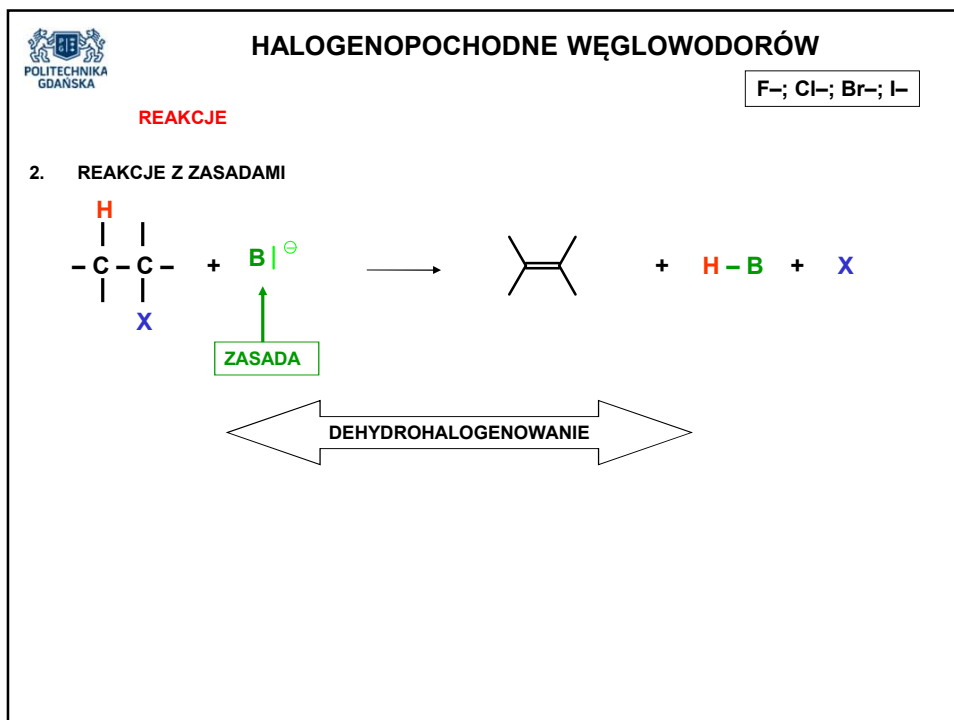
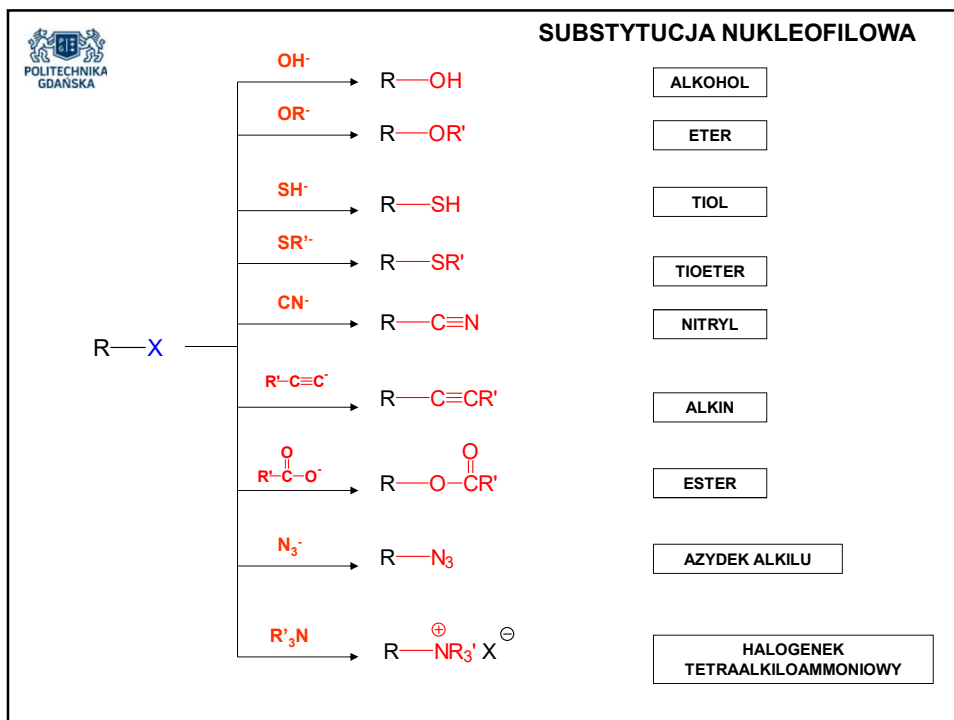


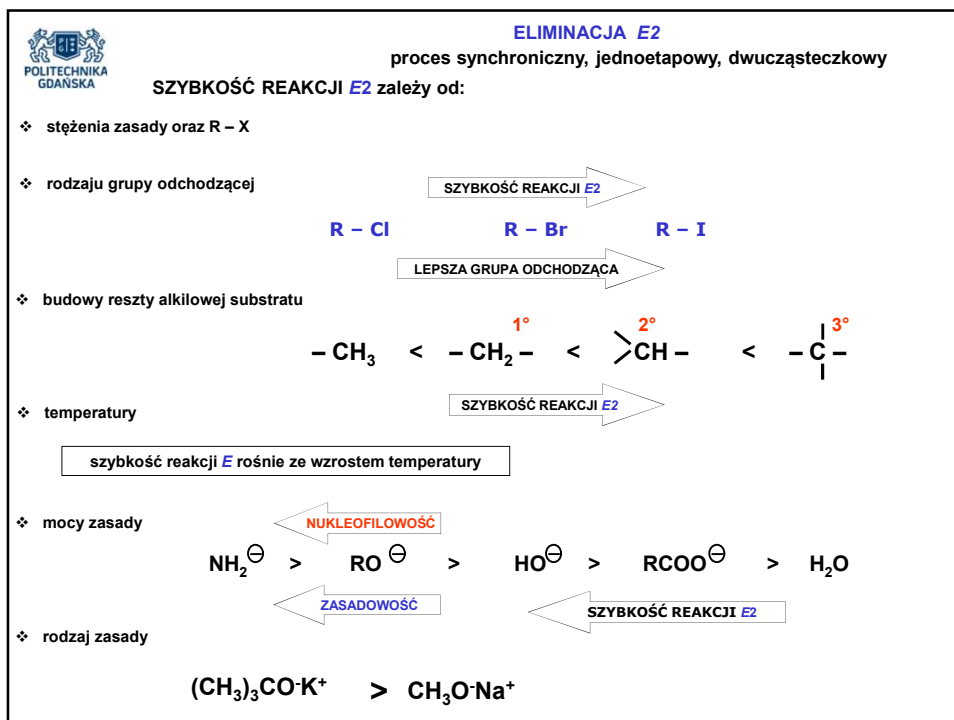
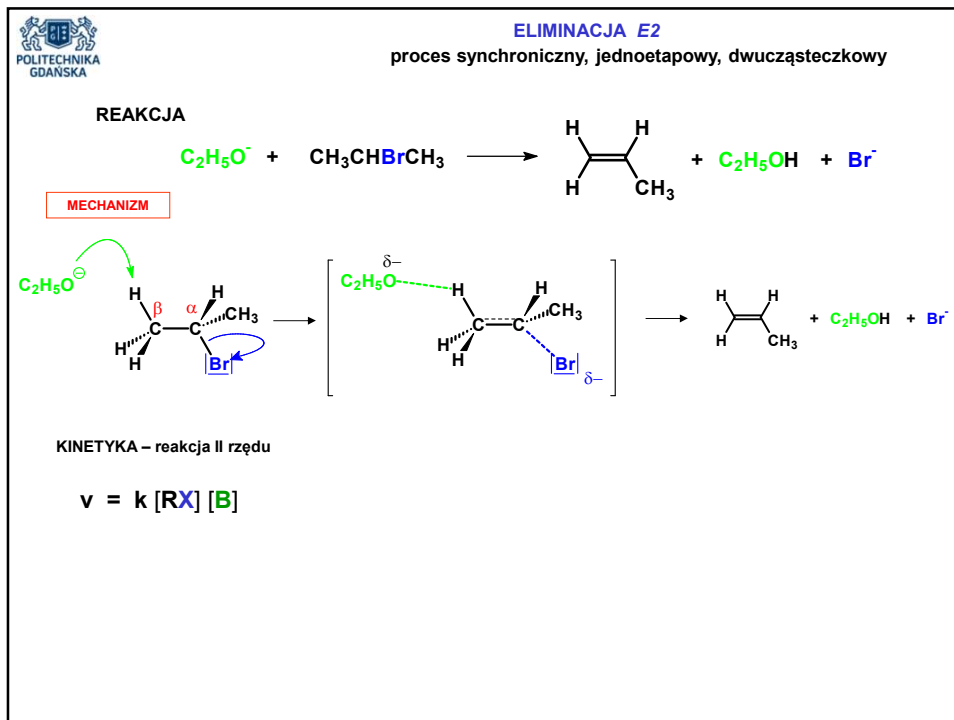


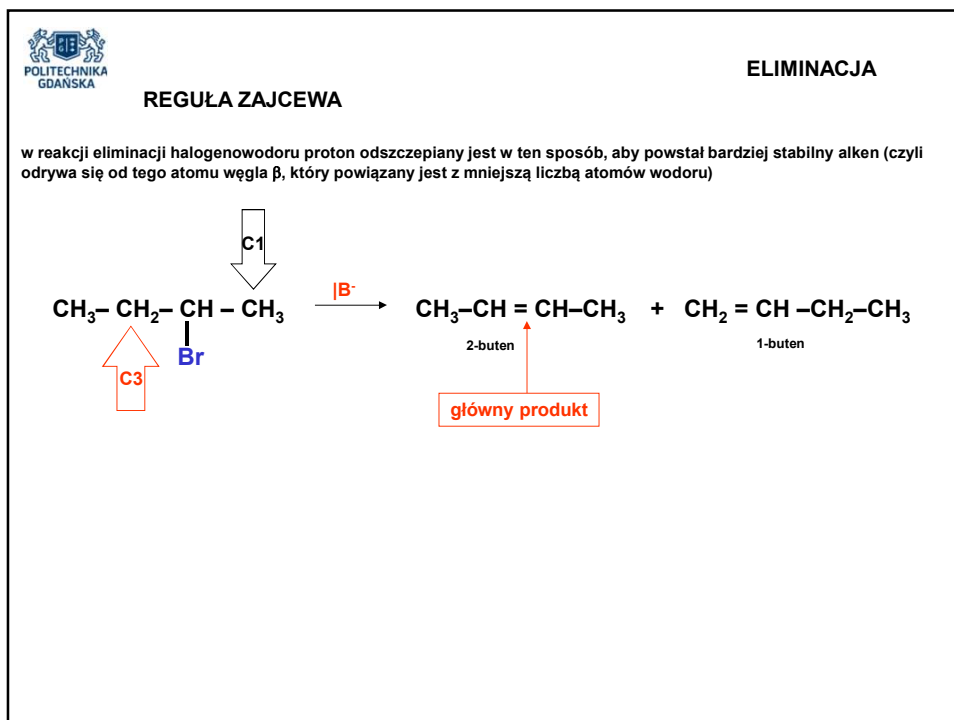
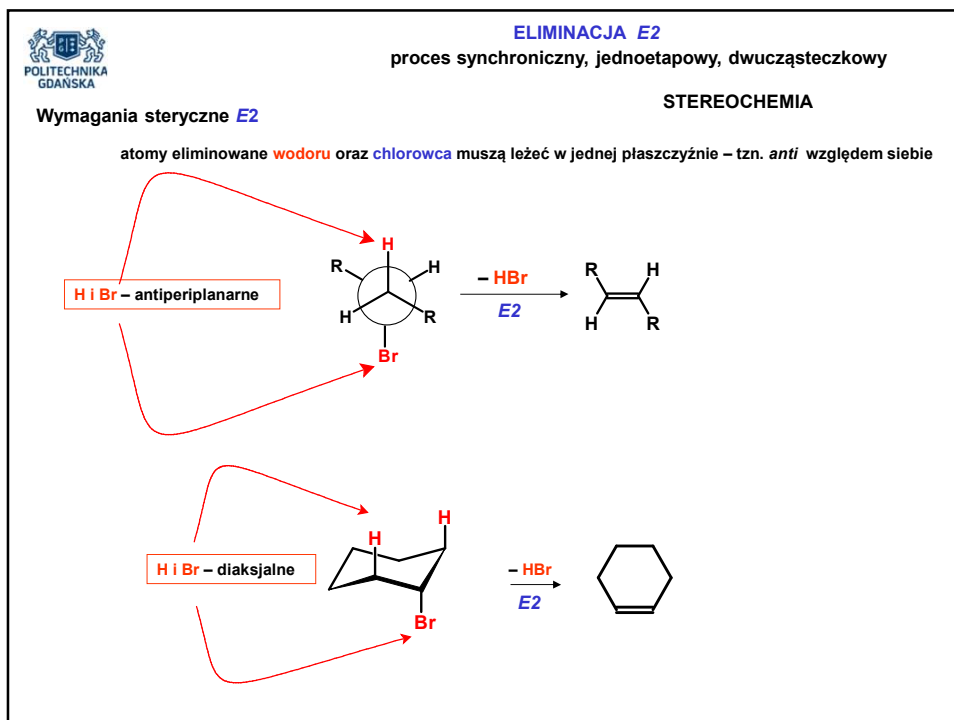


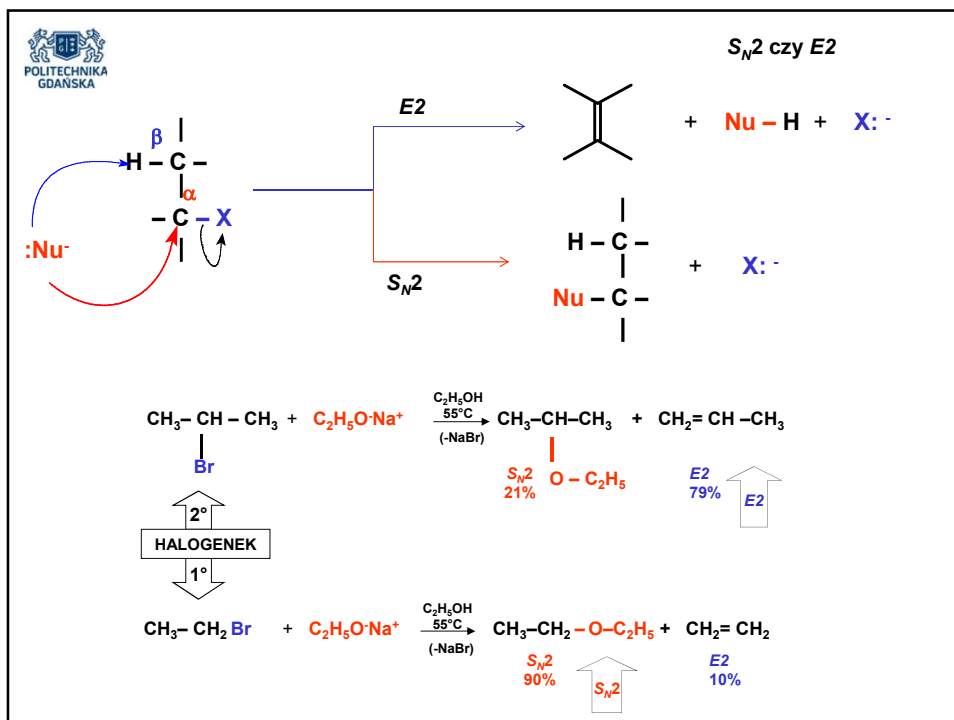
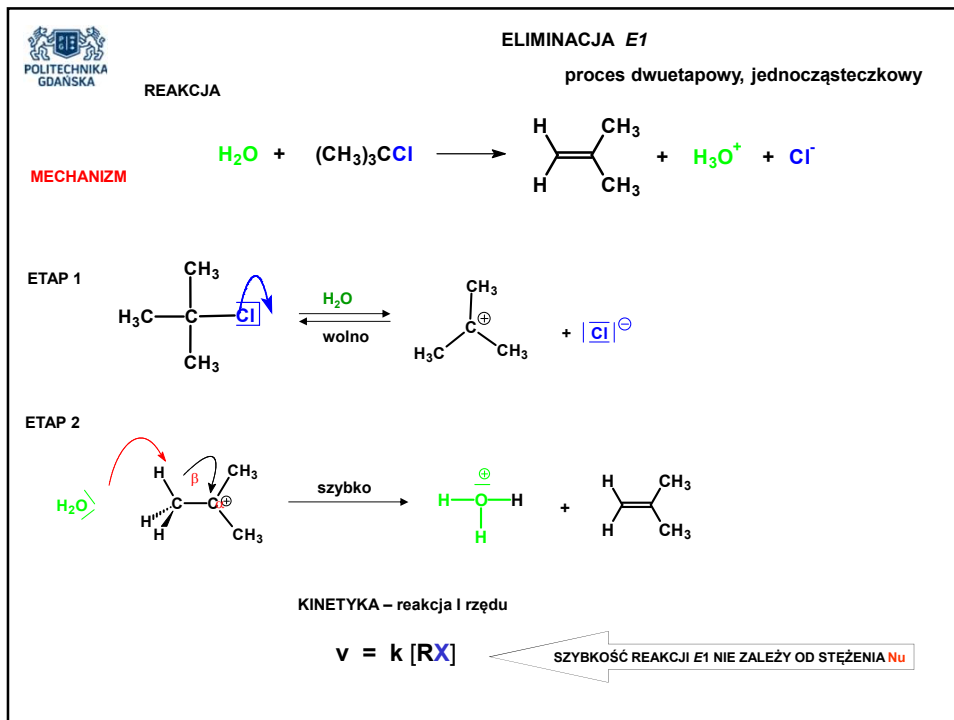


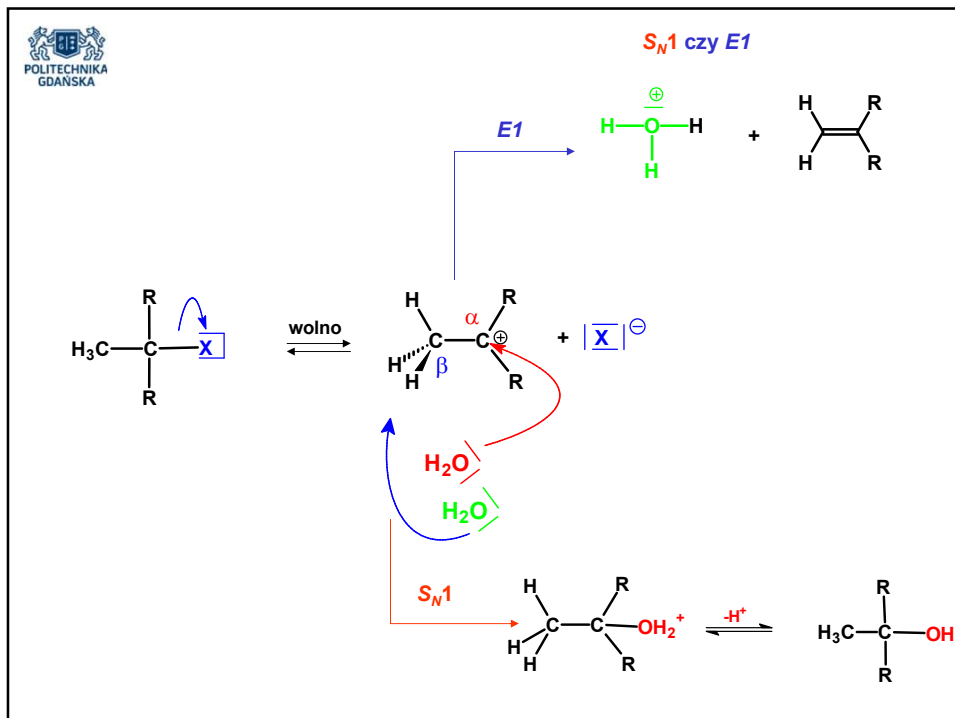
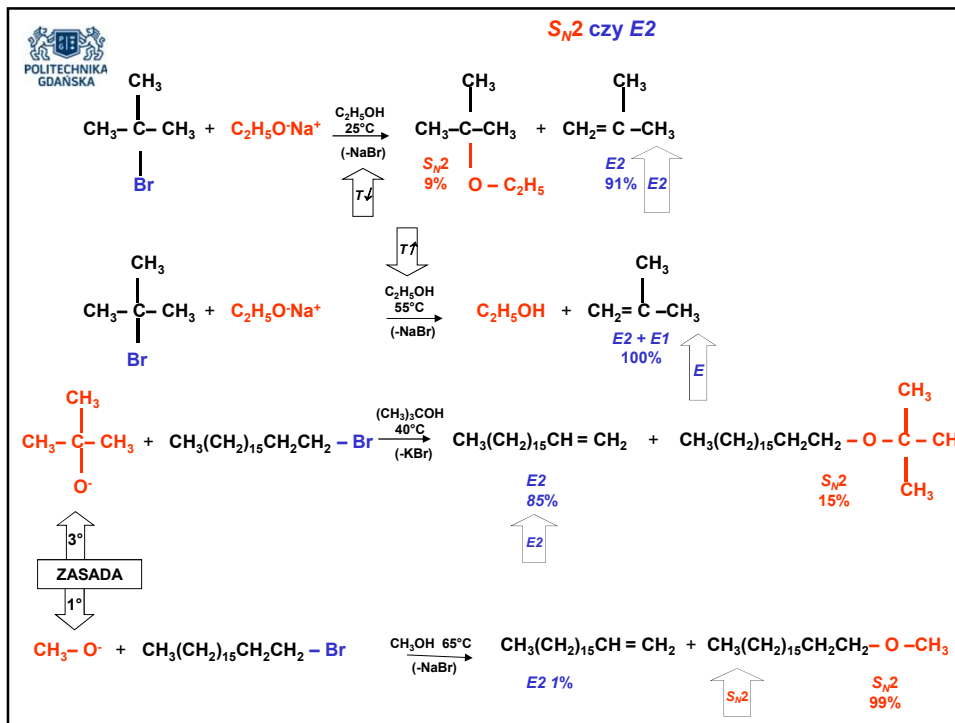













 **HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW**

F-; Cl-; Br-; I-

REAKCJE

3. REAKCJE Z AKTYWNYMI METALAMI

REAKCJA WÜRTZ'A

$$2 \text{RCH}_2 - \text{X} + 2 \text{Na} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R} + 2 \text{NaX}$$

REAKCJA GRIGNARD'A

$$\text{RCH}_2 - \text{X} + \text{Mg} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{MgX}$$

SYNTEZA COREY'A


$$\text{R} - \text{X} + 2 \text{Li} \longrightarrow \text{RLi} + \text{LiX}$$

$$2 \text{RLi} + \text{CuI} \longrightarrow \text{R}_2\text{CuLi} + \text{LiI}$$

$$\text{R}_2\text{CuLi} + \text{R}'\text{X} \longrightarrow \text{R}' - \text{R} + \text{RCu} + \text{LiX}$$

4. REAKCJE REDUKCJI

$$\text{R} - \text{X} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{R} - \text{H} + \text{HX}$$

 **HALOGENOPOCHODNE WĘGLOWODORÓW**

F-; Cl-; Br-; I-

REAKCJE

4. REAKCJE REDUKCJI

$$\text{R} - \text{X} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{R} - \text{H} + \text{HX}$$