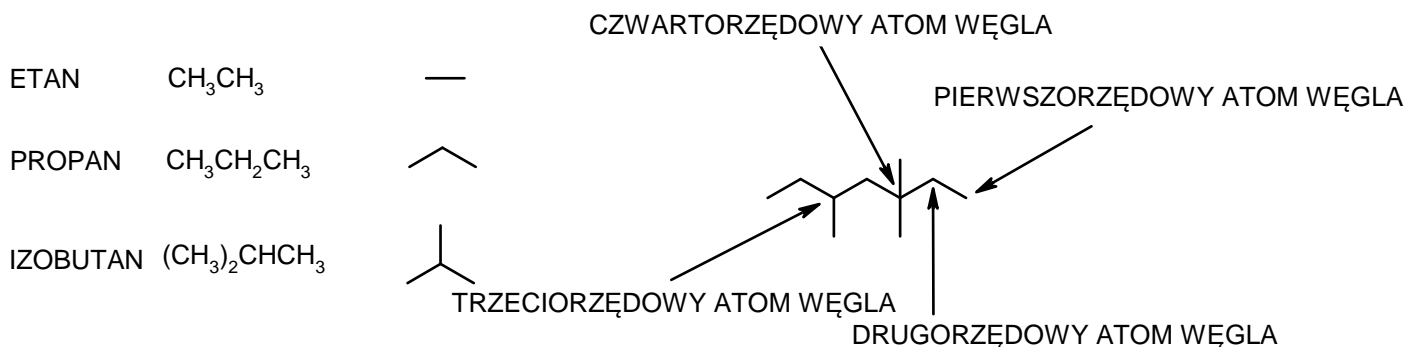


# ZASADY SYSTEMATYCZNEGO NAZEWNICTWA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

## część I. Węglowodory

### I. WZORY STRUKTURALNE UPROSZCZONE



### II. ALKANY

#### Nazwy łańcuchów węglowych $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$

$\text{C}_1$ – metan	$\text{C}_6$ – heksan	$\text{C}_{11}$ – undekan	$\text{C}_{16}$ – heksadekan
$\text{C}_2$ – etan	$\text{C}_7$ – heptan	$\text{C}_{12}$ – dodekan	$\text{C}_{17}$ – heptadekan
$\text{C}_3$ – propan	$\text{C}_8$ – oktan	$\text{C}_{13}$ – tridekan	$\text{C}_{18}$ – oktadekan
$\text{C}_4$ – butan	$\text{C}_9$ – nonan	$\text{C}_{14}$ – tetradekan	$\text{C}_{19}$ – nonadekan
$\text{C}_5$ – pentan	$\text{C}_{10}$ – dekan	$\text{C}_{15}$ – pentadekan	$\text{C}_{20}$ – ejkozan

#### Nazwy grup alkilowych

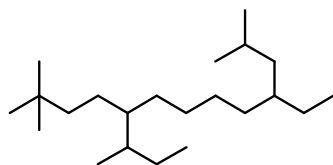
Nazwy podstawników alkilowych tworzy się zastępując końcówkę –an macierzystego alkanu końcówką –yl.

Zaakceptowane nazwy zwyczajowe grup alkilowych  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ , w nawiasach podano powszechnie stosowane skróty.

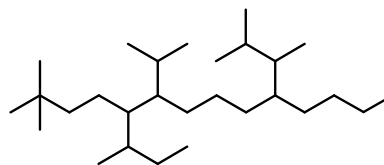
$\text{CH}_3$ – metyl (Me)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ – izopropyl (i-Pr)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ – izopentyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2$ – etyl (Et)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ – izobutyl (i-Bu)	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}$ – tert-pentyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ – propyl (Pr)	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ – sec-butyl (s-Bu)	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ – neopentyl
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ – butyl (n-Bu)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ – tert-butyl (t-Bu)	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ – pentyl		

#### Tworzenie nazwy alkanu

- Wybieramy najdłuższy łańcuch.
- Numerujemy atomy węgla tak, aby lokanty określające położenie podstawników były jak najniższe.
- Podstawniki w formie przedrostków szeregujemy alfabetycznie.
- w nazwach zwyczajowych podstawników pisanych łącznie bierzemy pod uwagę pierwszą literę (np.: izopropyl – i), w nazwach podstawników pisanych z myślnikiem uwzględniamy pierwszą literę po myślniku (np.: sec-butyl, tert-butyl – b)
- Liczbę takich samych podstawników określamy przedrostkami di- (2); tri- (3); tetra- (4); penta- (5); heksa- (6); hepta- (7); okta- (8).... itd.
- Na końcu umieszczamy nazwę łańcucha węglowego.
- Rozgałęzione podstawniki alkilowe nazywamy analogicznie jak alkanu, pamiętając o tym, że:
  - numerację atomów węgla rozpoczynamy od atomu związanego z głównym szkieletem,
  - numerujemy najdłuższy łańcuch
  - podstawniki szeregujemy alfabetycznie
  - końcówkę –an zmieniamy na –yl,
  - nazwę podstawnika złożonego umieszczamy w nawiasie

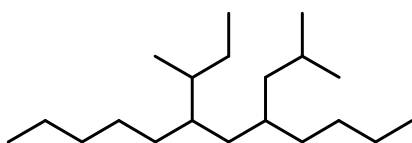


**ALE:**



5-sec-butyl-10-etylo-2,2,12-trimetylotridekan    5-sec-butyl-10-(1,2-dimetylopropyl)-6-izopropyl-2,2-dimetylotetradeka  
**alfabetycznie** sec-butyl -> etyl -> metyl    **alfabetycznie** sec-butyl -> dimetylo -> izopropyl -> metyl

- W razie istnienia dwu podstawników których nazwy składają się z identycznych słów o pozycji podstawnika w nazwie związku decyduje lokant np.:



7-(1-metylopropyl)-5-(2-metylopropyl)dodekan

### III. CYKLOALKANY

Do nazwy alkanu określającej liczbę atomów węgla dodajemy przedrostek cyklo-, np.:



cyklopropan



cyklobutan



cyklopentan



cykloheksan



cykloheptan

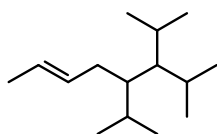
### IV. ALKENY, ALKINY, CYKLOALKENY, CYKLOALKINY

Gdy w cząsteczce węglowodoru pojawiają się wiązania wielokrotne traktuje się je jak grupy funkcyjne i ich obecność zaznacza się w nazwie końcówką –en (dla alkeny) lub –yn (alkin). Po spółgłoskach g, k oraz l końcówkę –yn zmienia się na –in np.: **dekan** i **dekin** Spółgłoska k na końcu rdzenia nazwy zmienia się na c, np.: **dekan** i **decen**, **decyn**.

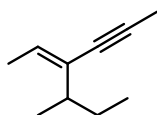
W nazwie związku zawierającego wiązania podwójne i potrójne za rdzeniem pojawia się najpierw końcówka –en, później –yn (-in).

#### Tworzenie nazwy węglowodorów nienasyconych

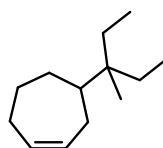
1. Wybieramy najdłuższy łańcuch przechodzący przez największą liczbę wiązań wielokrotnych
2. Kierunek numeracji dobieramy tak, aby lokanty wiązań wielokrotnych były jak najniższe. Jeżeli cząsteczka zawiera wiązanie podwójne i potrójne jednakowo oddalone od końców łańcucha, to wiązanie podwójne ma pierwszeństwo przed wiązaniem potrójnym.
3. Przed końcówką –en lub –yn (-in) pojawia się lokant określający położenie wiązania
4. W cyklicznych węglowodorach nienasyconych numerację prowadzimy tak, aby rozpocząć od atomu węgla tworzącego wiązanie wielokrotne i prowadzimy przez drugi atom uczestniczący w tym wiązaniu.
5. Dla określenia mnogości wiązań wielokrotnych (podobnie jak dla podstawników) stosujemy przedrostki di tri tetra itd., przed którymi do członu nazwy dodajemy końcówkę –a
6. Położenie wiązań wielokrotnych określa się możliwie jak najniższymi lokantami, nawet gdyby lokant poprzedzający końcówkę –en miał być wyższy, aniżeli lokant wiązania potrójnego.



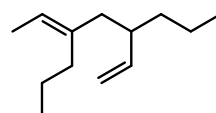
5,6-diizopropyl-7-metylokt-2-en



3-sec-butyloheks-2-en-4-yn

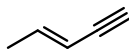


4-(1-etylo-1-metylopropylo)cyklohept-1-en



3,5-dipropylohepta-1,5-dien  
**NIE**

3,5-dipropylohept-1,5-dien



pent-3-en-1-yn **NIE** pent-2-en-4-yn

#### Zaakceptowane nazwy zwyczajowe alkenów i alkinów

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$  etylen (eten)

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  allen (propadien)

$\text{CH}\equiv\text{CH}$  acetylen (etyln)

Nienasycone podstawniki o zaakceptowanych nazwach zwyczajowych

$\text{CH}_2=\text{CH}-$  winyl (etenyl)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$  - allil (prop-2-enyl)

$\text{CH}_2=(\text{CH}_3)\text{C}-$  izopropenyl

$\text{CH}_2=$  – metylen

## V. STEREOIZOMERIA CIS i TRANS, E i Z.

Konfigurację wiązania podwójnego w stereoizomerycznych alkenach określa się stosując przedrostki *cis*- lub *trans*- lub oznaczenia *E*, *Z* przed nazwą systematyczną.

**Cis**- stereoizomer, w którym dwie grupy o większych masach znajdują się po tej samej stronie wiązania podwójnego.

**Trans**- stereoizomer, w którym dwie grupy o większych masach znajdują się po przeciwnych stronach wiązania podwójnego.

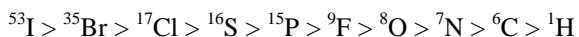
**Z** - ( od niemieckiego „zusammen” - razem) stereoizomer, w którym dwie grupy „starsze” w/g reguł Cahna, Ingolda, Preloga znajdują się po tej samej stronie wiązania podwójnego.

**E** - ( od niemieckiego „entgegen” - naprzeciwko) stereoizomer, w którym dwie grupy „starsze” w/g reguł Cahna, Ingolda, Preloga znajdują się po przeciwnych stronach wiązania podwójnego.

### Reguły pierwszeństwa grup w/g Cahna, Ingolda, Preloga (reguły CIP)

Kryterium starszeństwa w/g reguł Cahna, Ingolda, Preloga jest liczba atomowa pierwiastka związanego bezpośrednio z atomem węgla uczestniczącym w wiązaniu C=C.

**Reguła I. Atom o wyższej liczbie atomowej ma pierwszeństwo przed atomem o niższej liczbie atomowej. Atomy występujące w związkach organicznych tworzą następujący szereg:**



Przykłady:  $-\text{OH} > -\text{CH}_3$        $-\text{Cl} > -\text{C}_2\text{H}_5$        $-\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5$        $-\text{SO}_3\text{H} > -\text{OH}$        $-\text{NH}_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \dots\dots\text{itd.}$

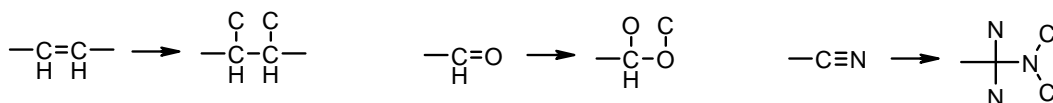
**Reguła II. Jeżeli starszeństwa nie można ustalić w/g reguły I, porównuje się kolejne atomy w podstawnikach w/g tego samego kryterium, aż pojawi się różnica pozwalająca rozstrzygnąć, który podstawnik jest starszy.**

Przykłady:

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F} > -\text{CH}_2\text{CH}_3$        $-\text{OCH}_3 > -\text{OH}$        $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} > -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$        $-\text{SH} > -\text{OCH}_3$

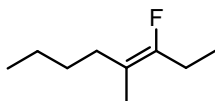
**Reguła III. Atomy połączone wiązaniami wielokrotnymi rozpatruje się jako równoważne odpowiedniej liczbie atomów związanych wiązaniami pojedynczymi.**

Przykłady:



Aby określić konfigurację *E*, *Z* określa się starszą grupę oddzielnie dla każdego z atomów węgla wiązania podwójnego, a następnie rozpatruje położenie dwu grup starszych - gdy są one po tej samej stronie mówimy o konfiguracji *Z*, gdy po przeciwnych stronach, mówimy o konfiguracji *E*.

Przykład:



*trans*-3-fluoro-4-metylokt-3-en

(*Z*)-3-fluoro-4-metylokt-3-en

podstawnik butylowy M=57; podstawnik etylowy M=29; podstawnik metylowy M=15; fluor M=19

Po "lewej" stronie wiązania "najcięższym" podstawnikiem jest podstawnik butylowy.

Po "prawej" stronie - etylowy.

Podstawniki te znajdują się po przeciwnych stronach wiązania podwójnego, stąd konfiguracja *trans*.

Wg reguły CIP najstarszymi podstawnikami są – fluor oraz podstawnik butylowy, stąd konfiguracja *Z*.

### Stereoizomeria *cis* i *trans* oraz *E* i *Z* w związkach cyklicznych.

**Cis**- stereoizomer, w którym dwie grupy o większych masach znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny pierścienia.

**Trans**- stereoizomer, w którym dwie grupy o większych masach znajdują się po przeciwnych stronach płaszczyzny pierścienia.

**Z** - ( od niemieckiego „zusammen” - razem) stereoizomer, w którym dwie grupy „starsze” w/g reguł Cahna, Ingolda, Preloga znajdują się po tej samej stronie płaszczyzny pierścienia.

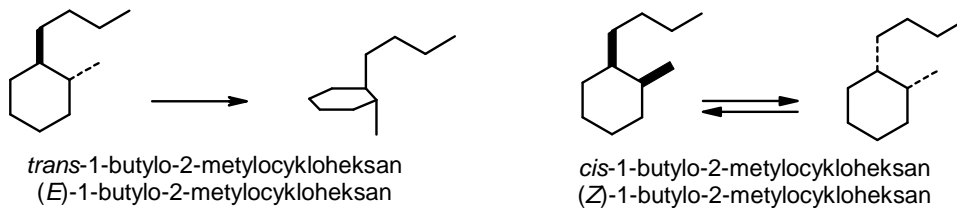
**E** - ( od niemieckiego „entgegen” - naprzeciwko) stereoizomer, w którym dwie grupy „starsze” w/g reguł Cahna, Ingolda, Preloga znajdują się po przeciwnych stronach płaszczyzny pierścienia.

Położenie podstawnika ponad płaszczyzną pierścienia oznaczamy wiązaniem pogrubionym lub w przypadku znanej konfiguracji absolutnej wiązaniem klinowym „zaczernionym”.

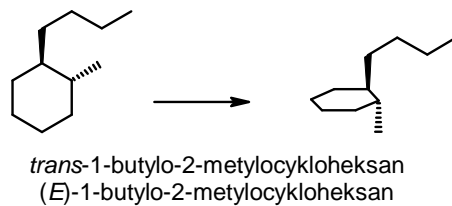
Położenie podstawnika pod płaszczyzną pierścienia oznaczamy wiązaniem przerywanym lub w przypadku znanej konfiguracji absolutnej wiązaniem klinowym „kreskowanym”.

Przykład:

### NIEZNANA KONFIGURACJA ABSOLUTNA

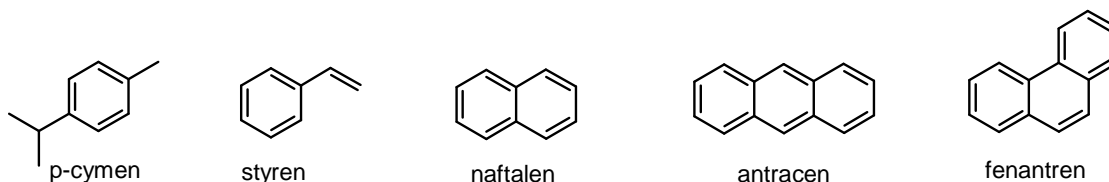
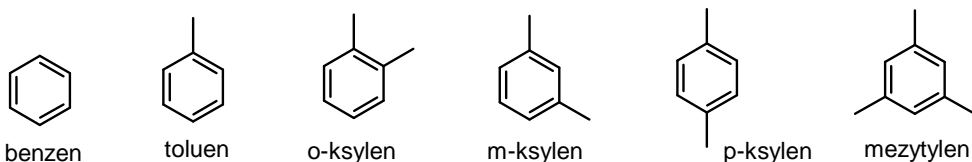


### ZNANA KONFIGURACJA ABSOLUTNA



## VI. WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (ARENY).

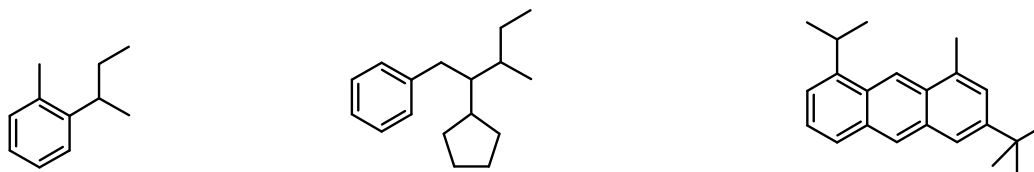
Zaakceptowane nazwy zwyczajowe wybranych węglowodorów aromatycznych:



Podstawnik wywodzący się z benzenu ( $C_6H_5-$ ) nazywamy **fenylem**, zaś grupę fenylometylową ( $C_6H_5CH_2-$ ) **benzylem**.

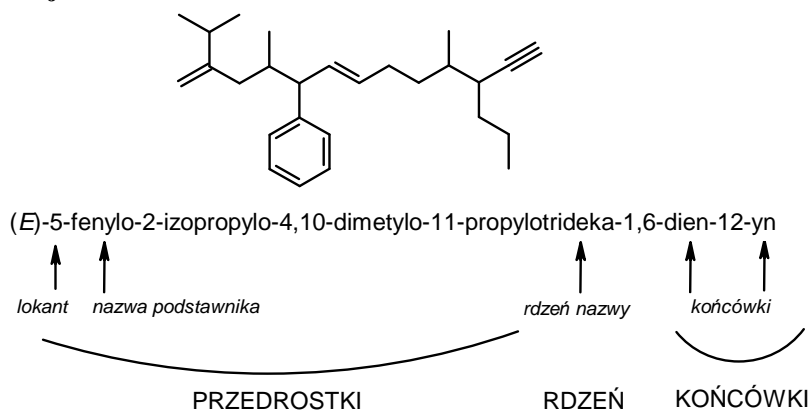
Podstawione pochodne węglowodorów aromatycznych nazywa się analogicznie jak pozostałe węglowodory dodając lokant przed nazwą podstawników w formie przedrostków, przed nazwą macierzystego szkieletu węglowego.

Przykłady:



1-sec-Butylo-2-metylobenzen      (2-Cyklopentylo-3-metylopentylo)benzen      3-tert-Butylo-8-izopropylo-1-metyloantracen

### Elementy nazwy systematycznej



Tryb postępowania podczas tworzenia nazwy systematycznej, gdy podany jest wzór strukturalny:

- Wybrać szkielet węglowy stanowiący rdzeń nazwy zgodnie z podanymi regułami - nazwać go.
- Określić, nazwać i uszeregować w porządku alfabetycznym wszystkie podstawniki połączone z wybranym szkieletem węglowym
- Wprowadzić numerację atomów węgla zgodnie z podanymi regułami.
- Napisać nazwę systematyczną przyjmując następujący porządek:
  - wszystkie podstawniki w kolejności alfabetycznej poprzedzone lokantami wskazującymi miejsca połączenia z głównym szkieletem węglowym.
  - jeżeli podstawników danego rodzaju jest 2 lub więcej, to lokantów musi być tyle ile podstawników tego rodzaju.
  - po nazwach podstawników pojawia się rdzeń nazwy określający strukturę szkieletu węglowego.
  - za rdzeniem pojawiają się poprzedzone lokantami przyrostki określające położenie i liczbę wiązań wielokrotnych

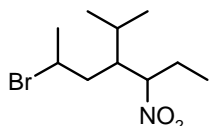
# ZASADY SYSTEMATYCZNEGO NAZEWNICTWA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

## część II. Związki zawierające grupy funkcyjne

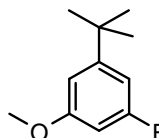
### 1. Grupy funkcyjne występujące wyłącznie w przedrostkach

- F fluoro-
- Cl chloro-
- Br bromo-
- I jodo-
- NO<sub>2</sub> nitro-
- OR alkoksy- lub alkiloksy- (np.: metoksy- propoksy-, cykloheksyloksy- itd.)
- OAr aryloksy- (np.: fenoksy-, naftyloksy- itd.)
- R alkilo- (np.: metylo-, propylo- itd.)
- Ar arylo- (np.: fenylo-, naftylo-)

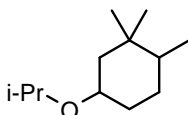
Jeżeli cząsteczka zawiera nasycony szkielet węglowodorowy lub pierścień aromatyczny i podstawniki wymienione wyżej wówczas nazwa systematyczna składa się z wymienionych w porządku alfabetycznym podstawników (wraz z lokantami określającymi ich położenia) i nazwy szkieletu węglowodorowego.



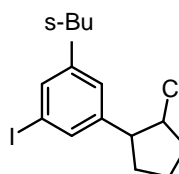
2-bromo-4-izopropylo-5-nitroheptan



1-tert-butylo-3-fluoro-5-metoksybenzen



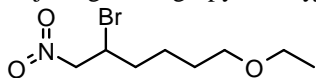
5-izopropoksy-1,1,2-trimetylocyklohexan



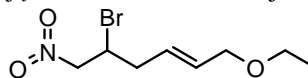
1-sec-butylo-3-(2-chlorocyklopentylo)-5-jodobenzen

### 2. Grupy funkcyjne występujące w przyrostkach.

Jeżeli w cząsteczce oprócz grup funkcyjnych występujących wyłącznie w formie przedrostków pojawią się wiązania wielokrotne, są one traktowane jako główne grupy funkcyjne - decydujące o kierunku numeracji szkieletu węglowodorowego.



2-bromo-6-etoksy-1-nitroheksan



(E)-5-bromo-1-etoksy-6-nitroheks-2-en

Jeżeli w cząsteczce oprócz wiązań wielokrotnych pojawi się jedna z grup funkcyjnych występujących w szeregu pierwszeństwa, staje się ona główną grupą funkcyjną, decydującą o zaszeregowaniu związku do określonej klasy. (Tabela na kolejnej stronie)

W strukturach acyklicznych atomowi węgla grupy funkcyjnej (-COONa, -COOH -COOR -COCl -CONH<sub>2</sub> -CN -CHO) nadaje się lokant 1. W nazwie obecność tej grupy pojawia się w formie przyrostkowej odpowiadającej atomowi węgla grupy funkcyjnej objętemu numeracją.

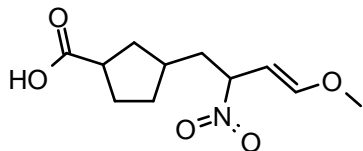
W strukturach cyklicznych atom węgla pierścienia związany z każdą z tych grup oznacza się numerem I. W nazwie związku pojawia się forma przyrostkowa dla atomu węgla grupy funkcyjnej nie objętego numeracją.

W przypadku pozostałych grup funkcyjnych (-SO<sub>3</sub>H -NH<sub>2</sub> -OH) numerację szkieletu węglowego należy poprowadzić w taki sposób, aby atom węgla związany z grupą funkcyjną otrzymał najniższy możliwy lokant.

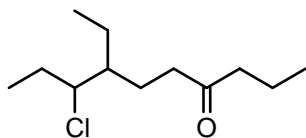
**SZEREG PIERWSZEŃSTWA (STARSZEŃSTWA) GRUP FUNKCYJNYCH**

X	Grupa funkcyjna (nazwa klasy związków)	Forma przedrostkowa	Forma przyrostkowa	
			węgiel gr. funkcyjnej objęty numeracją	węgiel gr. funkcyjnej nie objęty numeracją
1	R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> Związek oniowy $\begin{array}{c} R \\   \\ R-N^+-R \\   \\ R \end{array} \quad Cl^-$		chlerek -oniowy R=CH <sub>3</sub> chlerek tetrametyloamoniowy	
2	R-COOH kwas karboksylowy $\begin{array}{c} O \\    \\ R-C \\   \\ OH \end{array}$	karboksy-	kwas -owy R=CH <sub>3</sub> kwas etanowy	kwas -karboksylowy R=cykloheksyl kwas cykloheksanokarboksylowy
3	R-SO <sub>3</sub> H kwas sulfonowy $\begin{array}{c} O \\    \\ R-S-OH \\   \\ O \end{array}$	sulfo-	kwas -sulfonowy R=cyklopentyl kwas cyklopentanosulfonowy	
4	R-COO <sup>-</sup> Metal <sup>+</sup> sól kwasu $\begin{array}{c} O \\    \\ R-C \\   \\ O-Metal \end{array}$		-ian metalu R=n-Bu Metal=Na pentanian sodu	-karboksylan metalu R=n-Bu Metal=Na butanokarboksylan sodu
5	R-COOR' ester $\begin{array}{c} O \\    \\ R-C \\   \\ O-R' \end{array}$	R'- oksykarboksyl-	-ian alkilu/arylu R=Pr R'=Ph butanian fenylu	-karboksylan alkilu/arylu R=Pr R'=Ph propanokarboksylan fenylu
6	halogenek kwasowy $\begin{array}{c} O \\    \\ R-C \\   \\ X \end{array}$	halogenoformylo-	halogenek -oilu R=n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> X=Cl chlerek heksanoilu	halogenek -karbonylu R=n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> X=Cl chlerek pentanokarbonylu
7	R-CONH <sub>2</sub> amid $\begin{array}{c} O \\    \\ R-C \\   \\ NH_2 \end{array}$	karbamoilo-	-amid R=n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> heksanoamid	-karbonamid R=n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> pentanokarbonamid
8	R-CN nityl R≡N	cyjano-	-nityl R=n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> heksanonityl	-karbonitryl R=n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> pentanokarbonitryl
9	R-CHO aldehyd $\begin{array}{c} O \\    \\ R-C \\   \\ H \end{array}$	formylo- (C wyłączone)  okso- (C włączone)	-al R=n-Bu pentanal	-karboaldehyd R=Ph fenylokarboaldehyd
10	R-CO-R' keton $\begin{array}{c} O \\    \\ R-C \\   \\ R' \end{array}$	okso-	-on R=n-Bu, R'=Me heksan-2-on $\text{Cyclohexane ring with } =O \text{ at position 2}$ cykloheksanon	
11	R-OH alkohol R-OH	hydroksy-	-ol R=n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> heksan-1-ol; R=sec-Bu butan-2-ol $\text{Cyclohexane ring with } -OH \text{ at position 1}$ cykloheksanol	
12	Ar-OH fenol Ar-OH	hydroksy-	Ar=Ph fenol	
13	R-NH <sub>2</sub> amina R-NH <sub>2</sub>	amino-	-amina R=n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> heksyloamina	

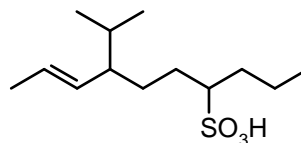
Przykłady:



kwas 3-((E)-4-metoksi-2-nitrobut-3-enylo)cyklopentanokarboksylowy

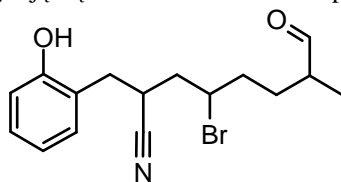


8-chloro-7-etylodekan-4-on



kwas (E)-7-izopropylodec-8-eno-4-sulfonowy

Jeżeli cząsteczka zawiera kilka grup funkcyjnych występujących w szeregu pierwszeństwa dokonujemy wyboru głównej grupy funkcyjnej - jest nią zawsze grupa najstarsza, czyli zajmująca najwyższą pozycję w szeregu pierwszeństwa. Pozostałe grupy funkcyjne są traktowane jak podstawniki i znajdują się w nazwie w formie odpowiednich przedrostków.



4-bromo-2-(2-hydroksybenzyl)-7-metylo-8-oksooktanonitryl

Wszystkie grupy występujące w szeregu starszeństwa mają pierwszeństwo przed wiązaniami C=C i C≡C.

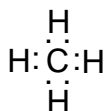
Tryb postępowania podczas tworzenia nazwy związku wielofunkcyjnego:

1. Określić wszystkie grupy funkcyjne i podstawniki występujące w cząsteczce - nazwać je.
2. Wybrać główną grupę funkcyjną i szkielet węglowy.
3. Wprowadzić numerację atomów węgla zgodnie z podanymi regułami.
4. Napisać nazwę systematyczną przyjmując następujący porządek:
  - a) wszystkie podstawniki i grupy funkcyjne „młodsze” od grupy głównej (w formach przedrostkowych) w kolejności alfabetycznej, poprzedzone odpowiednimi lokantami
  - b) rdzeń nazwy odpowiadający szkieletowi węglowemu
  - c) poprzedzone lokantami wiązania wielokrotne
  - d) poprzedzona lokaniem końcówka, czyli nazwa grupy głównej w formie przyrostkowej



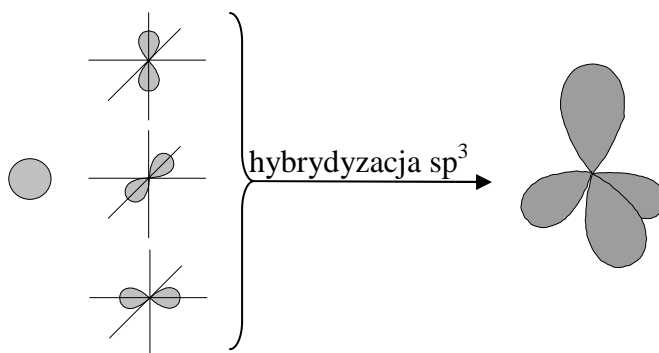
## BUDOWA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH, IZOMERIA

Atom węgla z innymi atomami łączy się poprzez uwspólnienie elektronów, osiągając w ten sposób oktet elektronowy. Taki typ wiązania nazywamy kowalencyjnym.

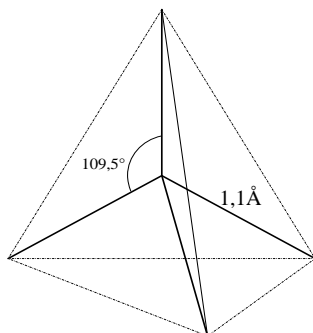


Atom węgla na swej powłoce walencyjnej posiada cztery elektrony, dwa z nich na orbitalu s i dwa na orbitalu p. Sugeruje to, iż dwa wiązania węgiel-wodór w cząsteczce metanu są inne od pozostałych dwóch, innymi słowy dwa z nich tworzą orbitale s i dwa kolejne orbitale p. Jak jednak wykazano wszystkie wiązania węgiel-wodór w cząsteczce metanu są równocenne. Zjawisko to wyjaśnił Linus Pauling, który zaproponował, że orbitale s i p ulegają wymieszaniu (hybrydyzacji) tworząc cztery, tetraedycznie rozlokowane orbitale  $sp^3$ . Wiązania w cząsteczce metanu są więc rozlokowane w taki sposób, że tworzą układ najtrwalszy termodynamicznie.

**Orbital s i trzy orbitale p ulegają wymieszaniu (hybrydyzacji) – powstają cztery orbitale wiążące  $sp^3$ .**

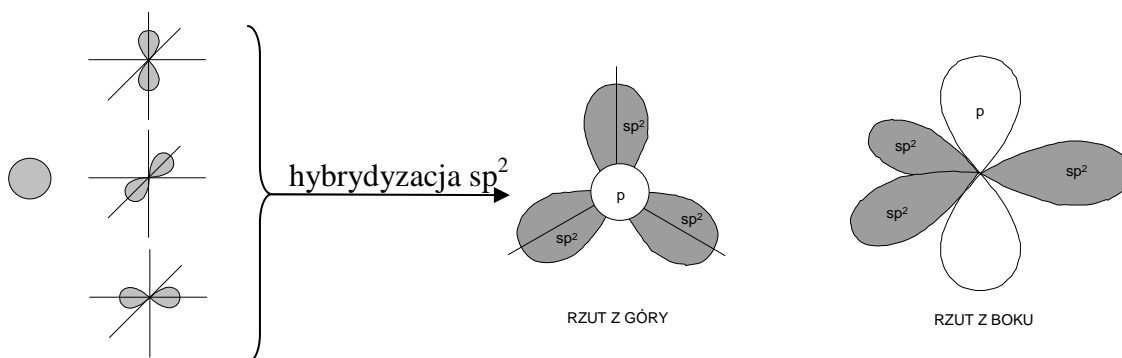


**Wiązania rozlokowane są tetraedycznie.**

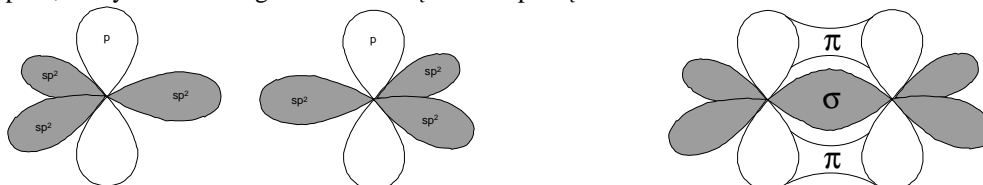


## Budowa alkenów – wiązania podwójnego

Wiązanie podwójne tworzone jest poprzez atomy węgla o hybrydyzacji  $sp^2$  – orbital s i dwa orbitale p ulegają wymieszaniu tworząc trzy wiążące orbitale  $sp^2$ . Jeden orbital p pozostaje niezmieniony. Wartość kątów między orbitalami  $sp^2$  atomu węgla wynosi około  $120^\circ$ .

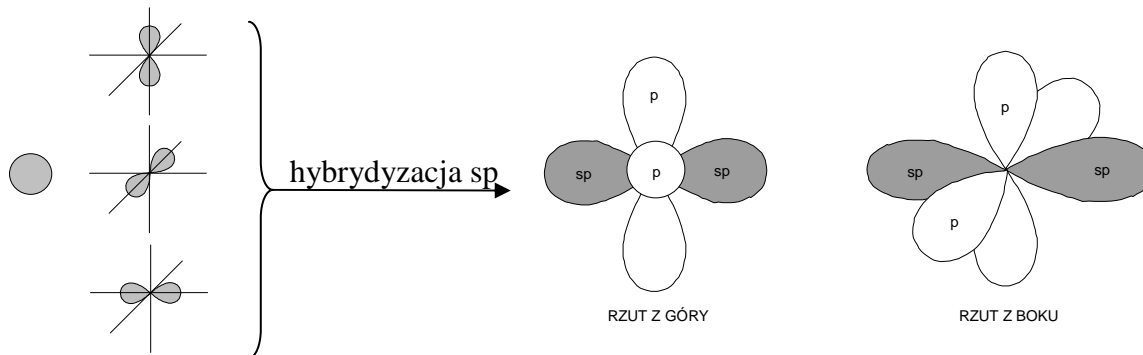


Wiązanie podwójne C=C tworzą dwa atomy węgla o hybrydyzacji  $sp^2$ . W wyniku czołowego nałożenia się orbitali  $sp^2$  powstaje wiązanie typu  $\sigma$ , w wyniku bocznego nałożenia się orbitali p wiązanie  $\pi$ .

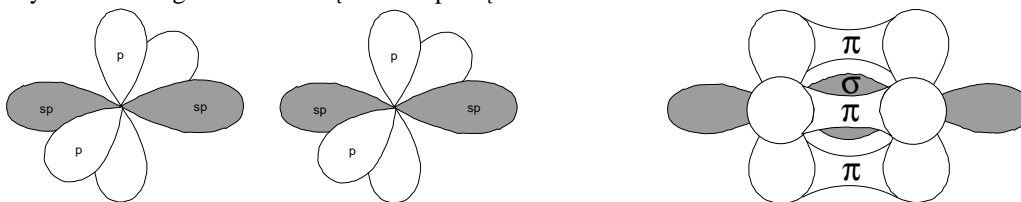


## Budowa alkinów – wiązania potrójnego

Wiązanie potrójne tworzone jest poprzez atomy węgla o hybrydyzacji  $sp$  – orbital  $s$  i jeden orbital  $p$  ulegają wymieszaniu tworząc dwa wiążące orbitale  $sp$ . Dwa orbitale  $p$  pozostają niezmiennione. Wartość kątów między orbitalami  $sp$  atomu węgla wynosi  $180^\circ$ .



Wiązanie potrójne  $C\equiv C$  tworzą dwa atomy węgla o hybrydyzacji  $sp$ . W wyniku czołowego nałożenia się orbitali  $sp$  powstaje wiązanie typu  $\sigma$ , w wyniku bocznego nałożenia się orbitali  $p$  wiązanie  $\pi$ .

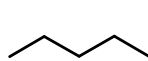


## IZOMERIA KONSTYTUCYJNA

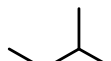
Jeżeli związki posiadają identyczny wzór sumaryczny, ale różną budowę strukturalną to nazywamy je izomerami konstytucyjnymi. Wyróżniamy izomerię:

- szkieletową – gdy różnice w budowie dotyczą szkieletu węglowego, np.:

Związki o wzorze sumarycznym  $C_5H_{12}$



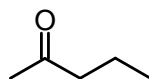
n-pentan



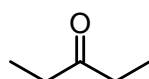
2-metylobutan

- położenia grup funkcyjnych (pozycyjna) – gdy grupa funkcyjna połączona jest z różnymi atomami węgla (posiada różne lokanty), np.:

Związki o wzorze sumarycznym  $C_5H_{10}O$



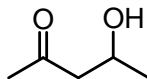
pentan-2-on



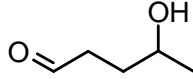
pentan-3-on

- grup funkcyjnych – różne grupy funkcyjne

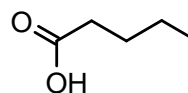
Związki o wzorze sumarycznym  $C_5H_{10}O_2$



4-hidroksypentan-2-on



4-hidroksypentanal



kwas walerianowy  
(pentanowy; butanokarboksylowy)

## STEREOIZOMERIA

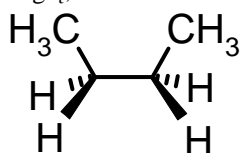
### Izomeria geometryczna

- izomeria *cis-trans*, *E* i *Z*

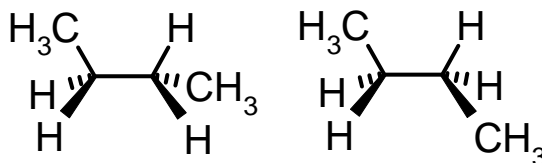
- izomeria konformacyjna

Liniowe związki organiczne (np. n-butan), z punktu widzenia maksimów i minimów energetycznych cząsteczki, w wyniku rotacji względem wiązania pojedynczego węgiel-węgiel przyjmować mogą trzy możliwe konformacje:

- o maksimach energetycznych układu (najmniej trwałe) – naprzeciwległe. Gdy grupy metylowe ułożone są naprzeciw siebie (najsilniejsze oddziaływania) mówimy o konformacji synperiplanarnej. Pozostałe dwa przypadki, gdy grupy metylowe ułożone są naprzeciw atomów wodoru cechują się nieco niższą energią, aniżeli konformer synperiplanarny.

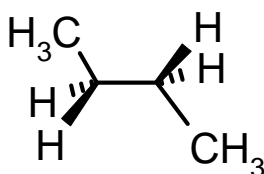


układ synperiplanarny



układy naprzeciwległe

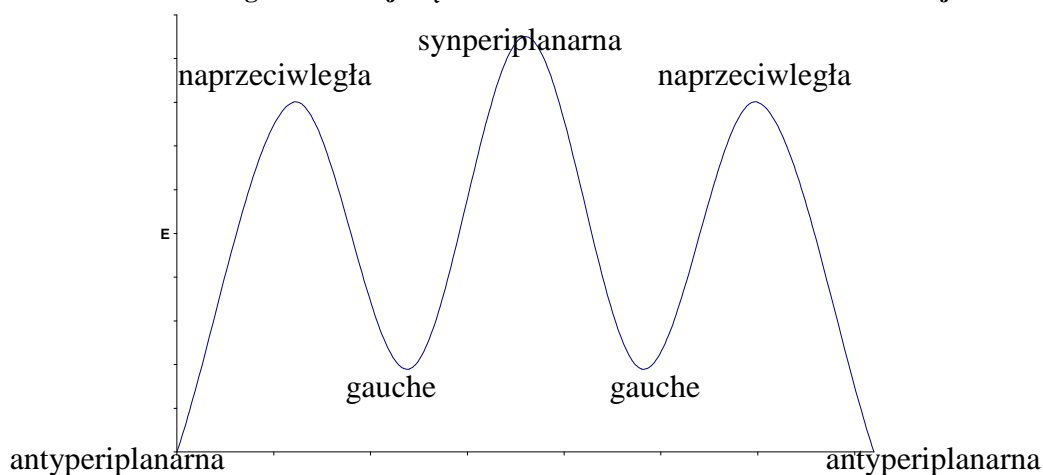
- o najniższej energii układu (najbardziej trwała) – antyperiplanarna, grupy metylowe najbardziej oddalone od siebie, najslabsze oddziaływania



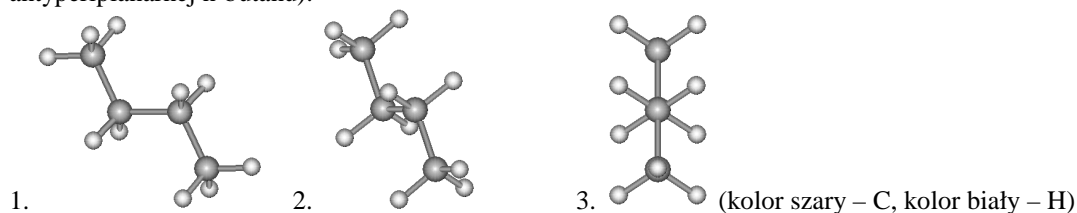
- konformacja pośrednia – synklinarna tzw. gauche



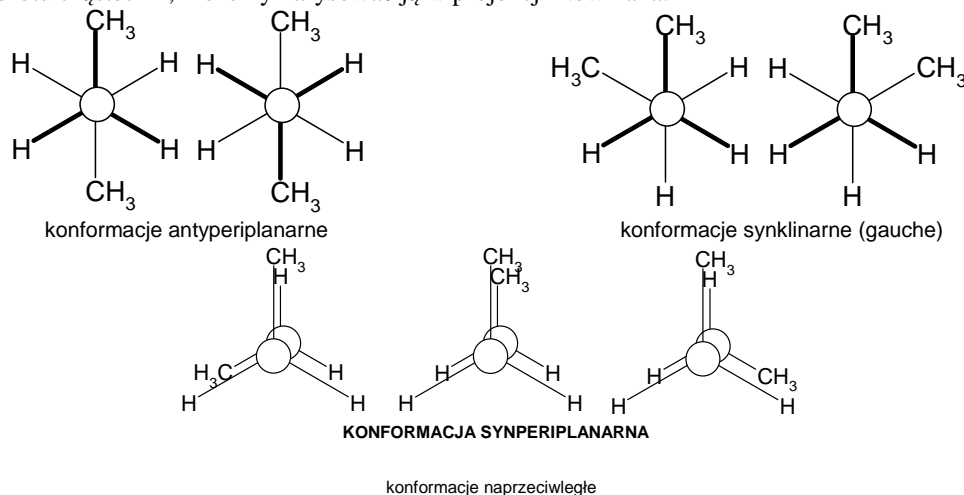
#### Zależność energii całkowitej cząsteczki n-butanu w zależności od konformacji



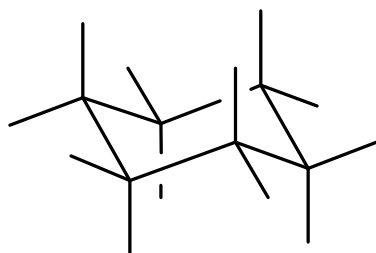
Wygodnie jest przedstawiać możliwe konformacje związków za pomocą **wzorów projekcyjnych Newmana (projekcja Newmana)**. Należy wykonać obrót cząsteczki, tak, aby atomy węgla tworzące rozpatrywane wiązanie pokryły się (przykład dla konformacji antyperiplanarnej n-butanu):



Gdy już dokonamy obrotu cząsteczki, możemy narysować ją w projekcji Newmana:



## IZOMERY DIPODSTAWIONYCH POCHODNYCH CYKLOHEKSANU

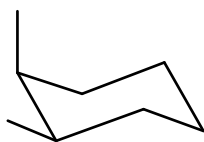


konformacja krzesłowa cykloheksanu  
 wiązania „pionowe” to wiązania **AKSJALNE**  
 wiązania „skośne” to wiązania **EKWATORIALNE**

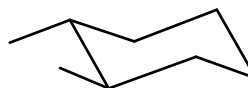
Podstawniki w najtrwalszych termodynamicznie pochodnych cykloheksanu położone są w pozycji ekwatorialnej.

W dipodstawionych pochodnych cykloheksanu, poza położeniem 1,3, najtrwalsze są formy *trans*, ze względu na maksymalną odległość od siebie podstawników oraz pozycję ekwatorialną.

Przykład: wszystkie możliwe izomery dimetylocykloheksanu w konformacji krzesłowej.

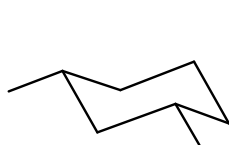


*cis*-1,2-dimetylocykloheksan

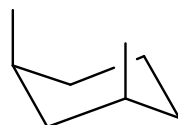


*trans*-1,2-dimetylocykloheksan

Trwalszy jest diekwatorialny izomer *trans* – wzajemne położenie *trans* podstawników oraz pozycja ekwatorialna.

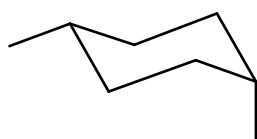


*cis*-1,3-dimetylocykloheksan

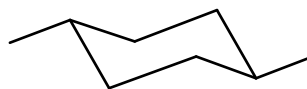


*trans*-1,3-dimetylocykloheksan

Trwalszy jest diekwatorialny izomer *cis* – choć podstawniki są we wzajemnym położeniu *cis*, to ich steryczny wpływ, ze względu na odległość jest niewielki. Dodatkowo pozycja ekwatorialna podstawników wpływa na stabilność termodynamiczną układu.



*cis*-1,4-dimetylocykloheksan



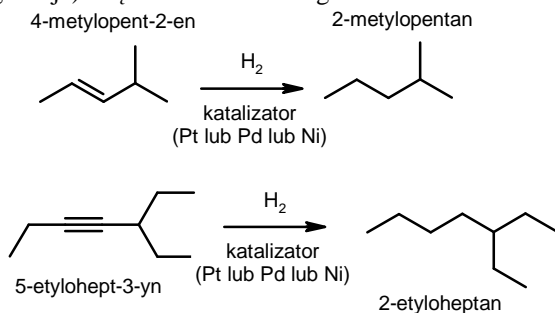
*trans*-1,4-dimetylocykloheksan

Trwalszy jest diekwatorialny izomer *trans* – wzajemne położenie *trans* podstawników oraz pozycja ekwatorialna.

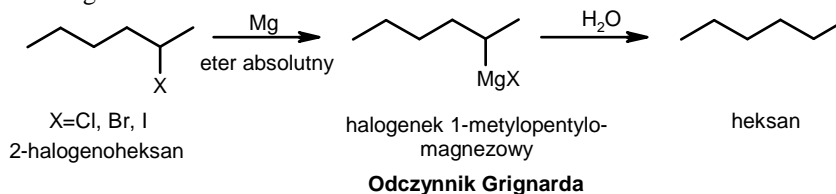
## ALKANY

### Metody otrzymywania z zachowaniem długości łańcucha

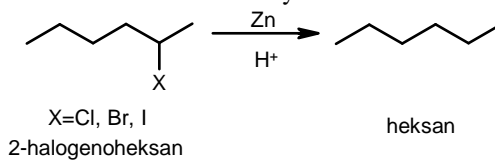
redukcja (uwodornienie, hydrogenacja) wiązania wielokrotnego



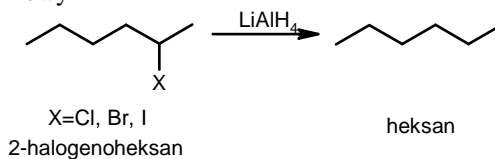
hydroliza odczynnika Grignarda



redukcja halogenków alkilów metalem w środowisku kwaśnym

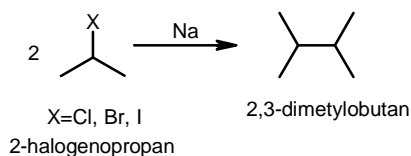


substytucja halogenu jonem wodorkowym

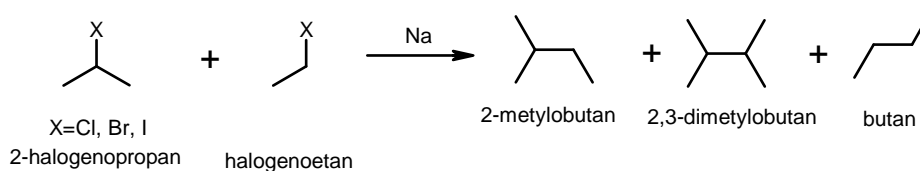


### Metody otrzymywania z „przedłużeniem” łańcucha

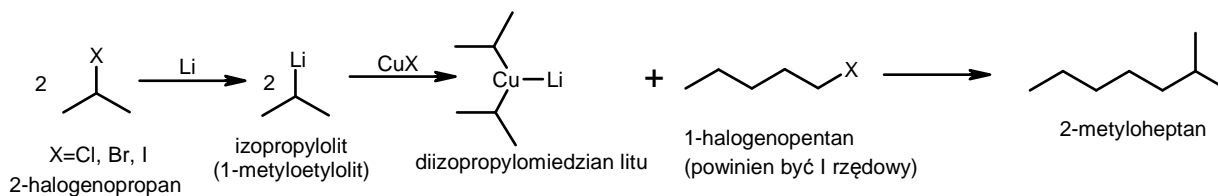
reakcja Wurtza – stosuje się w syntezie symetrycznych alkanów



jeżeli podejmiemy próbę syntezy alkanu niesymetrycznego otrzymamy mieszaninę produktów np.: Synteza 2-metylobutanu metodą Wurtza



reakcja dialkilomiedzianów litu z halogenkami alkilowymi

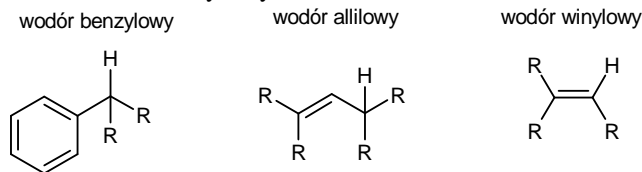


### Reakcje alkanów

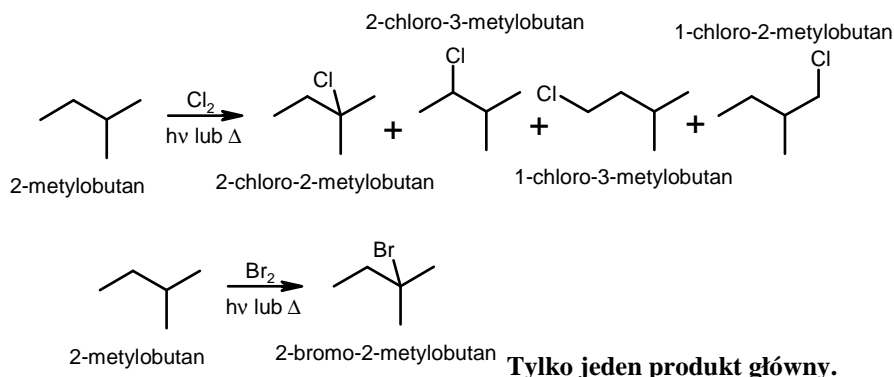
Halogenowanie – substytucja (wymiana) wolnorodnikowa. Wolne rodniki halogenu powstają pod wpływem światła (hv) lub temperatury ( $\Delta$ )

Chlorowanie jest reakcją nieselektywną, w przeciwieństwie do bromowania. – reaktywność chloru jest znacznie wyższa niż bromu, reakcja zachodzi szybciej, ale otrzymuje się mieszaniny produktów.

„Najłatwiej” substytucji wolnorodnikowej ulega atom wodoru, atomu węgla połączonego z pierścieniem aromatycznym lub wiązaniem podwójnym (proton benzytowy, alilowy), następnie połączony z węglem III-rzędowym, a „najtrudniej” wodór winylowy (połączony z atomem węgla tworzącym wiązanie podwójne). Reaktywność atomu wodoru w reakcji halogenowania układu się więc następująco benzyłowy, alilowy  $>3^\circ >2^\circ >1^\circ >$ metan  $>$ winylowy.

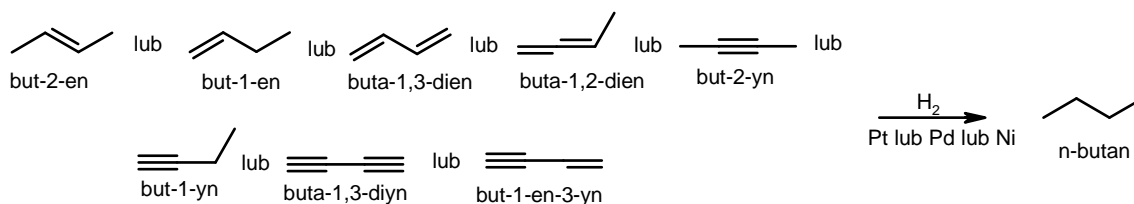


**Przykład:**

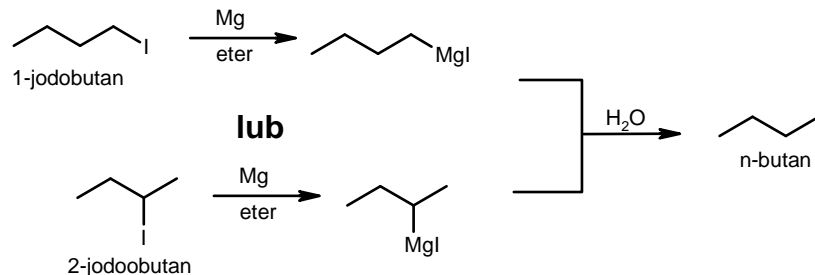


**Przykład – z dowolnych odczynników otrzymać n-butan:**

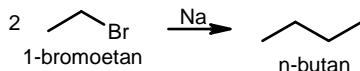
- redukcja wiązań wielokrotnych



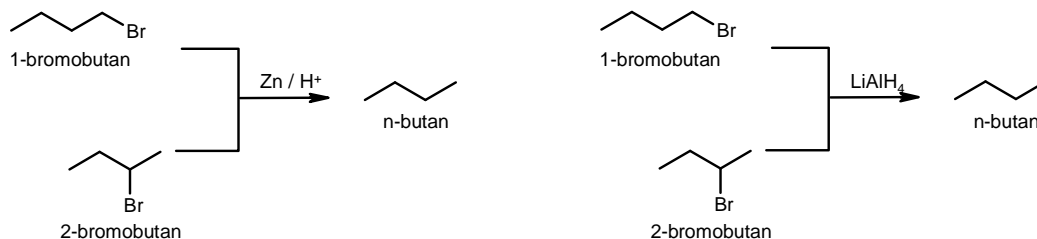
- hydroliza odczynnika Grignarda



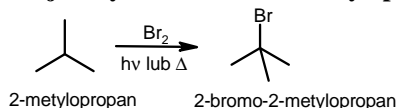
- reakcja Wurtza



- redukcja halogenku alkilu metalem w środowisku kwaśnym lub substytucja jonem wodorkowym



**Przykład – w reakcji substytucji wolnorodnikowej otrzymać 2-bromo-2-metylopropan:**



## ALKENY

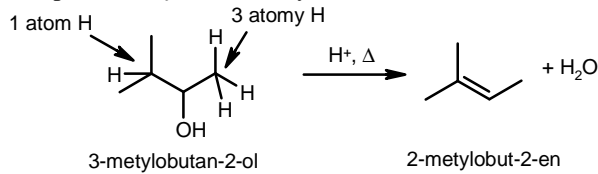
### Metody otrzymywania alkenów z zachowaniem długości łańcucha:

Produkty reakcji dehydratacji i dehydrohalogenacji są zwykle zgodne z regułą Zajcewa:

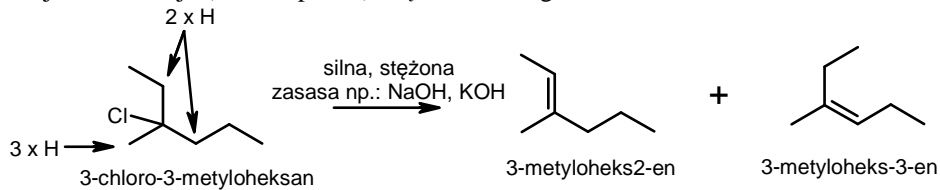
*uprzywilejowane jest powstanie alkenu o bardziej rozgałęzionym (podstawionym) wiązaniu podwójnym.*

Innymi słowy atom wodoru, który wraz z grupą hydroksylową (halogenkiem) tworzy wodę (halogenowodór) pochodzi od tego atomu węgla w którego otoczeniu jest mniej atomów wodoru („zabieramy biedniejszemu w atomy wodoru”)

dehydratacja – eliminacja (odszczerpienie) cząsteczki wody

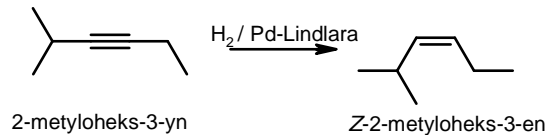


dehydrohalogenacja - eliminacja (odszczerpienie) cząsteczki halogenowodoru

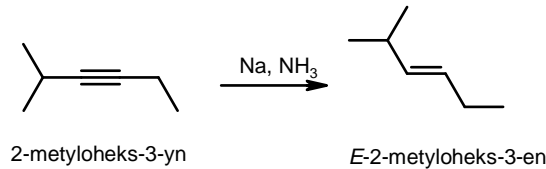


### DWA PRODUKTY GŁÓWNE

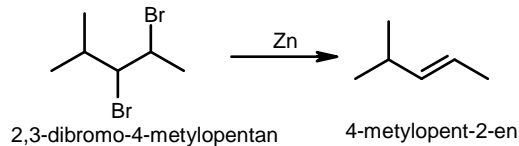
redukcja alkinów katalizatorem Lindlara (powstają głównie izomery *cis*)



redukcja alkinów sodem w ciekłym amoniaku (powstają głównie izomery *trans*)



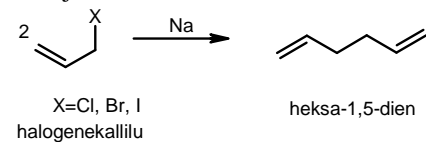
eliminacja halogenu (dehalogenacja) cynkiem z wicynialnych dihalogenków alkilowych



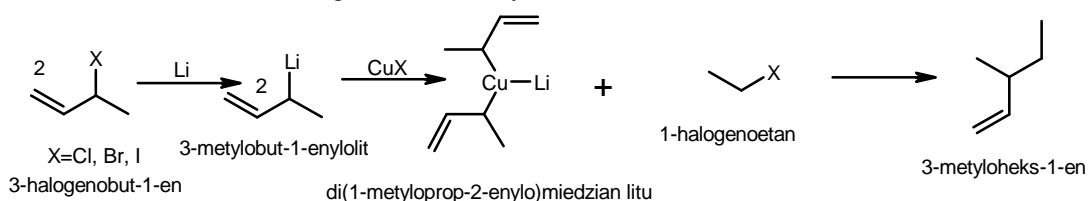
### Metody otrzymywania z „przedłużeniem” łańcucha

Są analogiczne do metod stosowanych w syntezie alkanów, z tą różnicą, że stosuje się halogenki zawierające wiązanie podwójne, np.:

reakcja Wurtza



reakcja dialkilmiedzianów litu z halogenkami alkilowymi



**-Reakcje alkenów: addycja (przyłączenie) elektrofilowa do wiązania podwójnego**

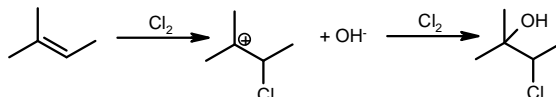
Reakcje addycji do wiązania podwójnego, zachodzą zgodnie z regułą Markownikowa.

**Wodór (proton) przyłącza się to tego atomu węgla tworzącego wiązanie podwójne, z którym połączona już jest większa liczba atomów wodoru (protonów). („dajemy bogatszemu w atomy wodoru”).**

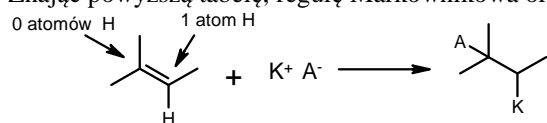
Aby poprawnie stosować powyższą regułę należy zdawać sobie sprawę na jakie jony mogą dysocjować reagenty, zwykle przyłączane do wiązania wielokrotnego.

REAGENT	NAZWA REAKCJI	KATION (K <sup>+</sup> )	ANION (A <sup>-</sup> )
HX (halogenowódor np.: HBr)	addycja Halogenowodoru	H <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kwas siarkowy VI)	addycja Kwasu siarkowego	H <sup>+</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HCIO (kwas chlorowy I) lub Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O‡	tworzenie chlorohydryny	Cl <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O/H <sup>+</sup> (woda w środowisku kwaśnym)	addycja wody (hydratacja)	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
BH <sub>3</sub> (boran)	addycja boranu	BH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sup>-</sup>
Hg(OAc) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	oksyrtęciowanie	HgOAc <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>

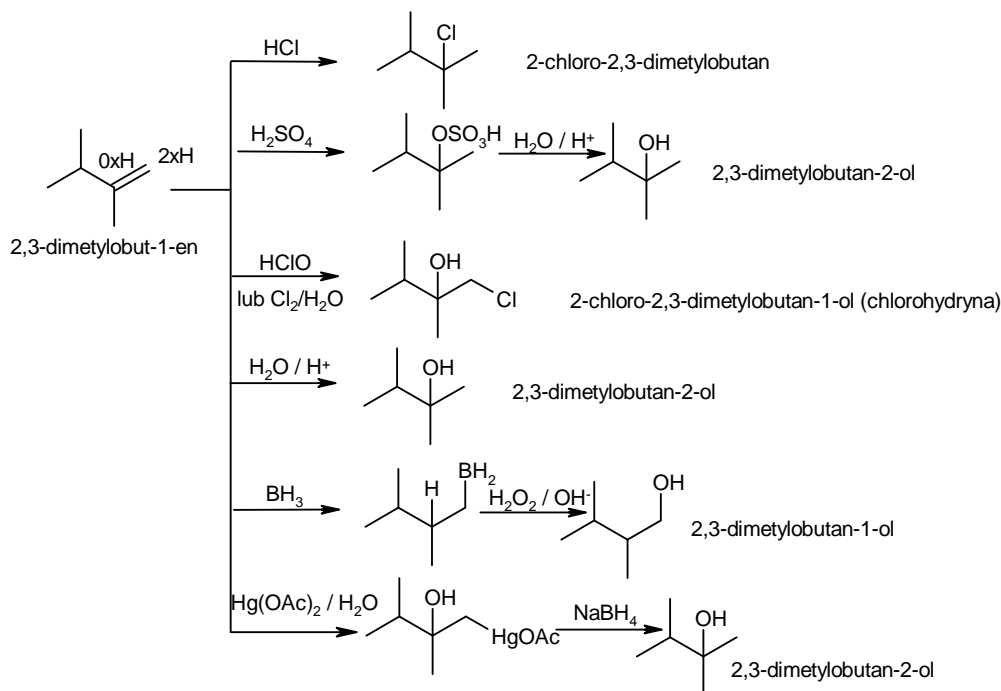
‡ w rzeczywistości sam kwas chlorowy(I), który powstaje w wyniku reakcji Cl<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O nie bierze udziału w tej przemianie. Pierwszym etapem tej reakcji jest elektrofilowa addycja chloru, a następnie atak grupy hydroksylowej na powstały karbokation.



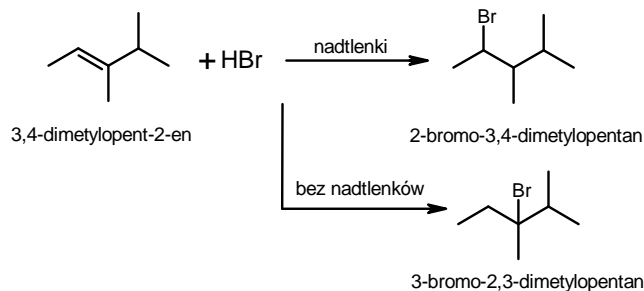
Znając powyższą tabelę, regułę Markownikowa oraz ogólny schemat reakcji:



bez większych problemów rozwiążemy następujące przykłady:

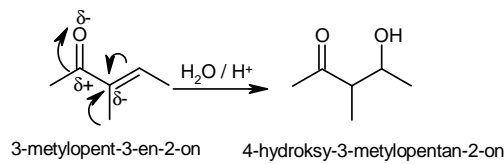


Od reguły Markownikowa istnieje jeden istotny wyjątek. Addycja bromowodoru w obecności nadtlenków biegnie niezgodnie z tą regułą.



\* Przyłączona do wiązania podwójnego grupa donorowa (chętnie oddająca elektrony) lub akceptorowa (chętnie przyjmująca elektrony), może spowodować, że w reakcji addycji do wiązania podwójnego otrzyma się produkty niezgodne z regułą Markownikowa. np.:





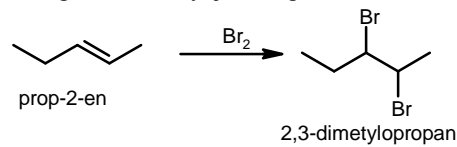
Atom tlenu grupy karbonylowej (aldehydowej, ketonowej) „ściąga” na siebie elektrony z sąsiadującego atomu węgla. W wyniku tego oddziaływania pojawia się szczątkowy ładunek dodatni na karbonylowym atomie węgla. Aby zapełnić lukę elektronową, elektrony grupy metylowej oraz wiązania podwójnego ulegają przesunięciu w kierunku olefinowego (tworzącego wiązanie podwójne) atomu węgla  $\alpha$  (pierwszy atom C sąsiadujący z grupą funkcyjną np.: kwasu, karbonylową – keton, aldehyd, określamy węglem  $\alpha$ , kolejne  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  itd.). On jako bogatszy w elektrony, atakowany jest przez czynnik elektrofilowy (w tym przypadku proton  $H^+$ ), który wg reg. Markownikowa powinien atakować węgiel  $\beta$  jako „bogatszy” w atomy wodoru.

Inne reakcje z udziałem wiązania podwójnego to:

Wysycenie wiązania podwójnego:

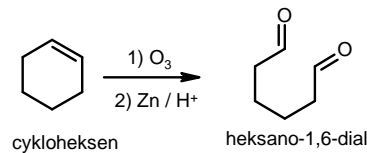
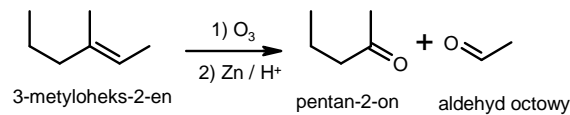
wodorem - redukcja (uwodornienie) opisane już wcześniej jako metoda otrzymywania alkanów

halogenem - addycja halogenu ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ )

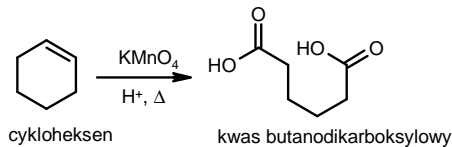
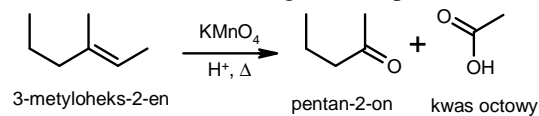


Rozszczepienie wiązania podwójnego:

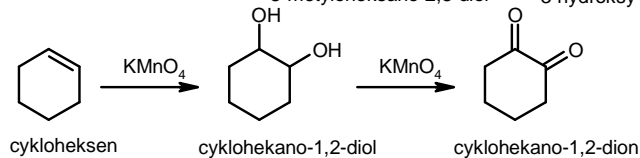
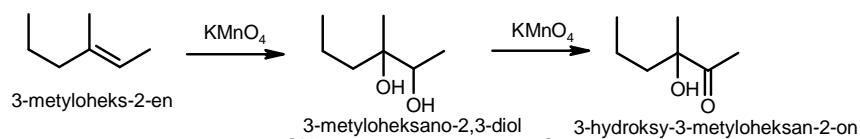
ozonem – ozonoliza



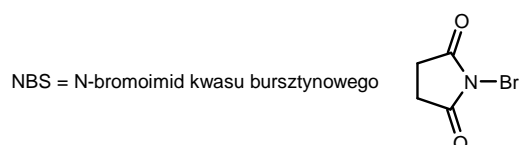
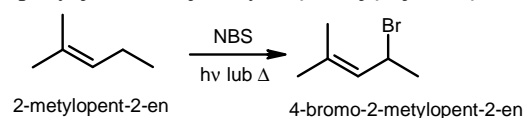
utlenianie nadmanganianem potasu



W tej reakcji, przy zachowaniu szczególnej ostrożności jak np. niska temperatura, można otrzymać diole wicynialne, a w kolejnym etapie hydroksyketony lub hydroksyaldehydy lub ketoaldehydy



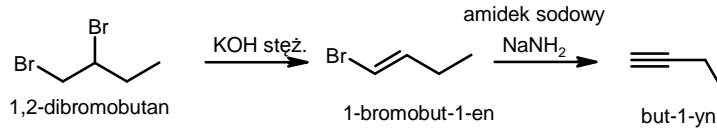
Halogenowanie w pozycji allilowej – czyli sąsiadującej z wiązaniem podwójnym



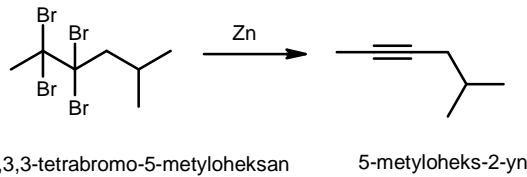
## ALKINY i DIENY SPRZĘŻONE

### Metody otrzymywania alkinów

dehydrohalogenacja wycinalnych dihalogenków alkilowych



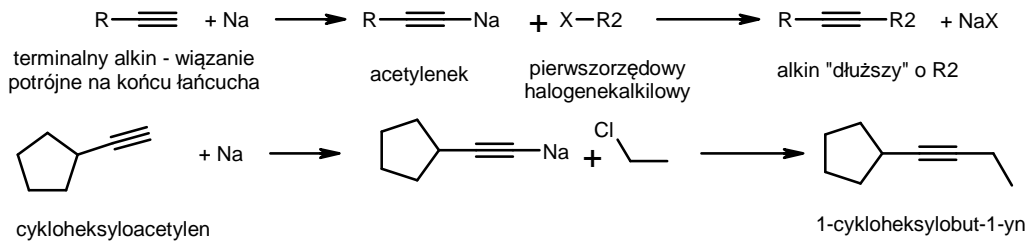
dehalogenacja cynkiem „1,1,2,2-tetrahalogenków” alkilowych



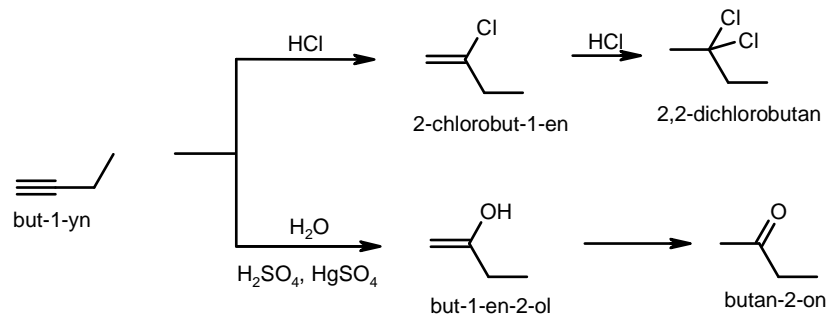
Acetylen otrzymuje się w reakcji hydrolizy karbidu (węglika wapnia)  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CH}$  (acetylen) +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

### Metody otrzymywania z „przedłużeniem” łańcucha

reakcja acetylenków sodowych z pierwszorzędowymi halogenkami alkilowymi

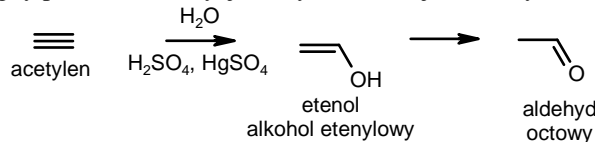


**Reakcje alinów: addycja (przyłączenie) elektrofilowa do wiązania potrójnego – reakcje analogiczne jak w alkanach, z tą różnicą, że możemy przyłączyć dwa mole reagenta elektrofilowego, najważniejsze to: addycja halogenowodoru, wody (zgodne z regułą Markownikowa)**

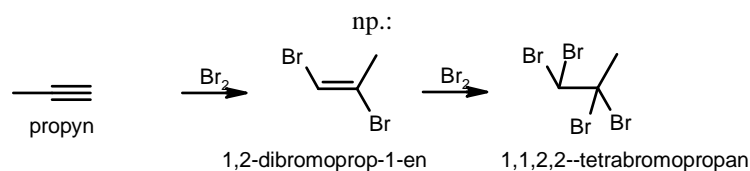
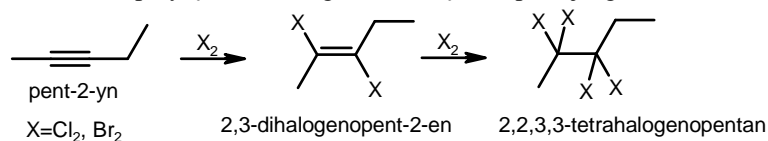


ENOL  
jest produktem nietrwałym,  
następuje przeniesienie atomu wodoru / wiązania podwójnego (tautomerizacja)  
z utworzeniem ketonu

Jedyny przypadek gdy produktem addycji wody do alkinu jest aldehyd to addycja do acetyleny

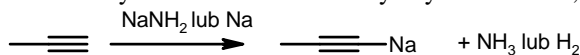


Inne reakcje przyłączenia to uwodornienie do alkanów lub alkenów (patrz metody otrzymywania alkanów i alkenów) oraz przyłączenie halogenu do wiązania potrójnego

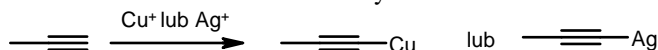


## Reakcje alkinów z metalami:

Atom wodoru atomu węgla tworzącego wiązanie potrójne terminalnego alkinu wykazuje charakter kwasowy. Związki takie mogą reagować z silnymi zasadami oraz reaktywnymi metalami, np.:



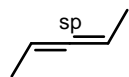
Alkiny terminalne tworzą z metalami ciężkimi (Cu, Ag) nierozpuszczalne osady co jest metodą ich rozróżniania od alkinów nieterminalnych:



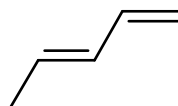
## DIENY

### UKŁAD SPRZĘŻONY

UKŁAD SKUMULOWANY

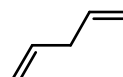


penta-2,3-dien



penta-1,3-dien

UKŁAD IZOLOWANY



penta-1,4-dien

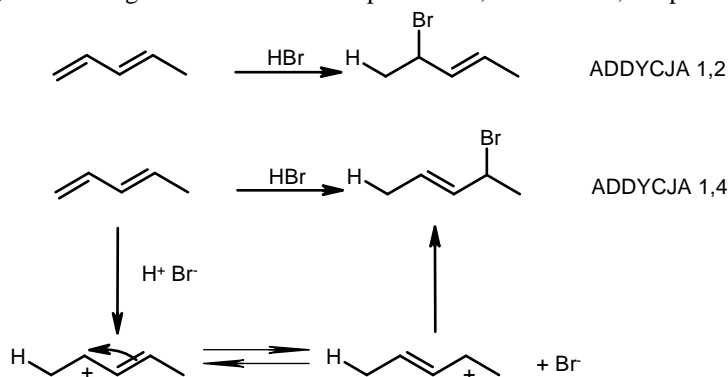
Jeżeli wiązania podwójne bezpośrednio sąsiadują ze sobą to układ taki nazywamy skumulowanym. Centralny atom węgla układu skumulowanego wykazuje hybrydyzację sp.

**Jeżeli wiązania podwójne rozdzielone są jednym wiązaniem pojedynczym to układ taki nazywamy sprzężonym.**

Jeżeli wiązania podwójne są rozdzielone więcej niż jednym wiązaniem pojedynczym to układ taki nazywamy izolowanym.

DIENY SPRZĘŻONE ulegają tym samym reakcjom jak alkeny, z jedną najważniejszą różnicą. Addycja halogenowodoru może zajść z udziałem jednego (addycja 1,2) lub dwu wiązań podwójnych (addycja 1,4).

Addycja 1,2 zachodzi głównie w niskich temperaturach, natomiast 1,4 w podwyższonych.

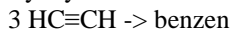


W addycji 1,4 w pierwszym etapie następuje atak protonu ( $\text{H}^+$ ) zgodny z regułą Markownikowa. Elektrony tworzące wiązanie  $\pi$  (wiązanie podwójne  $\text{C}=\text{C}$ ) „użyte” są do stworzenia nowego wiązania  $\text{C}-\text{H}$ , a na drugim atomie węgla, z niedoborem elektronów pozostaje ładunek dodatni. Elektrony sąsiadującego wiązania  $\text{C}=\text{C}$  są „ściągane” przez ten ładunek i następuje migracja (przeniesienie) wiązania podwójnego, z równoczesnym przeniesieniem ładunku dodatniego. Naładowany dodatnio atom węgla atakowany jest przez anion bromkowy i tworzy się wiązanie  $\text{C}-\text{Br}$ .

## WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

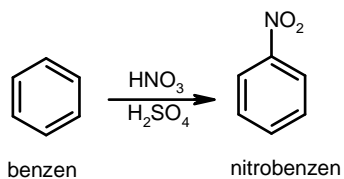
**Benzen jest ma budowę płaską i nie można w przypadku dipodstawionych izomerów benzenu mówić o izomerii *cis-trans*.**

Benzen powstaje w reakcji acetylenu przy wysokim ciśnieniu, temperaturze i udziale katalizatorów



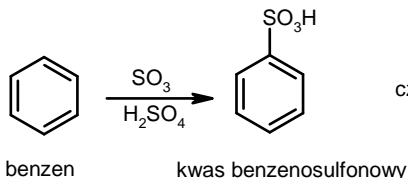
Węglowodory aromatyczne ulegają reakcji substytucji elektrofilowej. Atom wodoru pierścienia jest wymieniany na grupę elektrofilową (lubiącą elektrony), czyli „naładowaną” dodatnio.

reakcja nitrowania



czynnik elektrofilowy to jony nitroniowe  $\text{NO}_2^+$

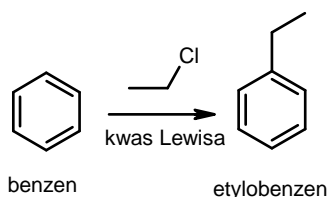
reakcja sulfonowania



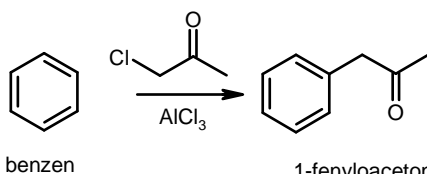
czynnik elektrofilowy to trójtlenek siarki



reakcja alkilowania metodą Friedla-Craftsa

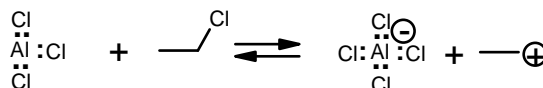


kwadem Lewisa może być:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$

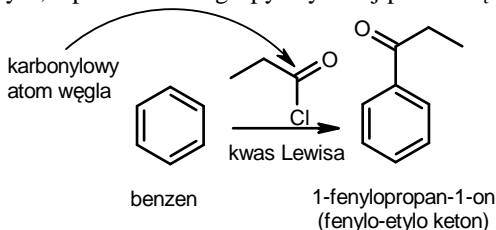


(1-fenylopropan-2-on, benzylo-metylo keton, BMK)

\* Czynnikiem elektrofilowym w alkilowaniu Friedla-Kraftsa jest karbokation. Atom glinu (żelaza) kwasu Lewisa ma w swoim otoczeniu sześć elektronów. „Najbardziej korzystnym” byłby jednak oktet elektronowy. Kolejne dwa elektrony mogą więc pochodzić od atomu halogenu np. chloru z cząsteczki chloroetanu. Tym sposobem, ponieważ chlor „odszedł” z parą elektronową otrzymujemy karbokation.

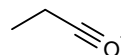


reakcja acylowania metodą Friedla-Craftsa (acylowanie to wprowadzenie grupy acylowej  $\text{RC}=\text{O}$  poprzez utworzenie wiązania z węglem karbonylowym, wprowadzenie grupy acylowej pochodzącej od kwasu octowego nazywa się acetylowaniem)

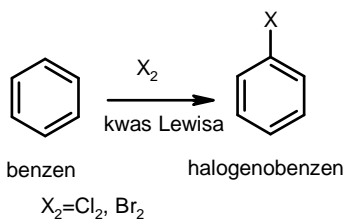


kwadem Lewisa może być:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$

czynnik elektrofilowy to jon acyliowy, w tym przypadku:

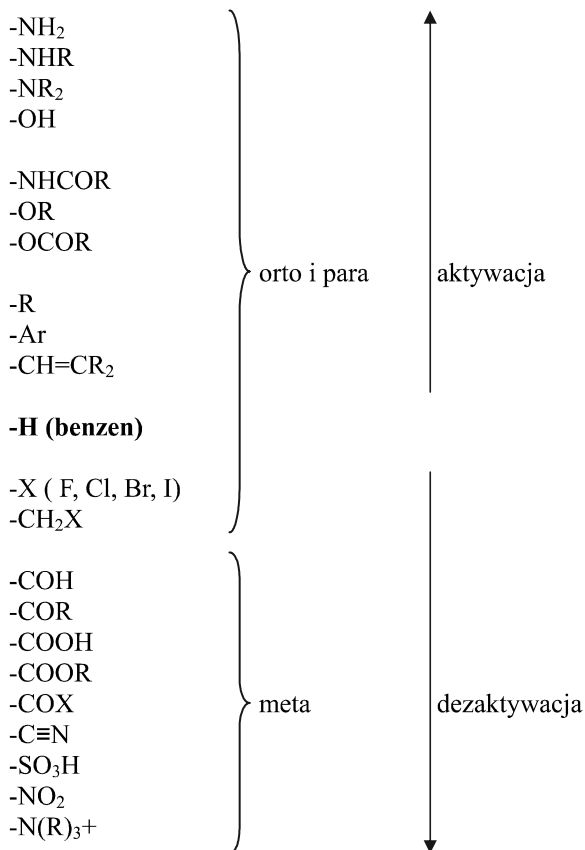


reakcja halogenowania



kwadem Lewisa może być:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$

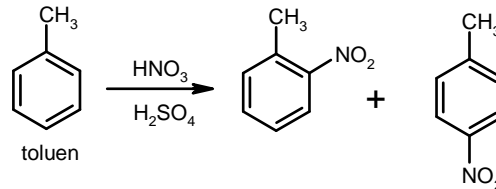
## CHARAKTER KIERUJĄCY PODSTAWNIKÓW



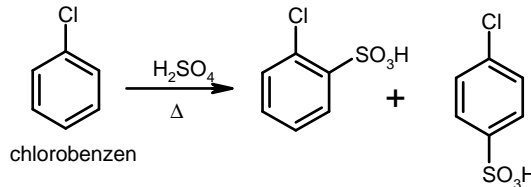
Strzałki oznaczają wzrost (spadek) siły aktywującej podstawników w odniesieniu do atomu wodoru (benzen – jak można opatrzenie zrozumieć z rysunku, atom wodoru kieruje w pozycję orto i para, co oczywiście nie ma miejsca) – podstawniki aktywujące pierścień mają charakter donorowy (oddają elektrony), dzięki czemu reakcja substytucji elektrofilowej w pierścieniu aromatycznym związku zawierającego w swej budowie taki podstawnik, zachodzi szybciej. Podstawniki dezaktywujące mają charakter akceptorowy (przyjmują elektrony pierścienia) i reakcje zachodzą wolniej.

Przykłady:

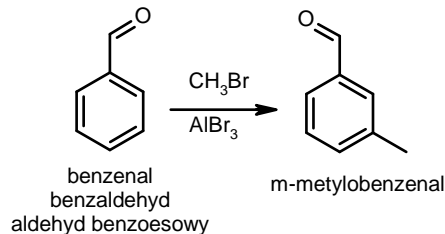
- grupa metylowa ma charakter aktywujący (reakcja biegnie szybciej w porównaniu z benzenem) i kieruje w pozycję orto i para. W wyniku nitrowania toluenu otrzymamy o-nitrotoluen oraz p-nitrotoluen.



- halogeny mają charakter dezaktywujący (reakcja biegnie wolniej w porównaniu z benzenem), ale kierują w pozycję orto i para, w reakcji sulfonowania chlorobenzenu uzyskamy kwas o-chlorobenzenosulfonowy oraz kwas p-chlorobenzenosulfonowy

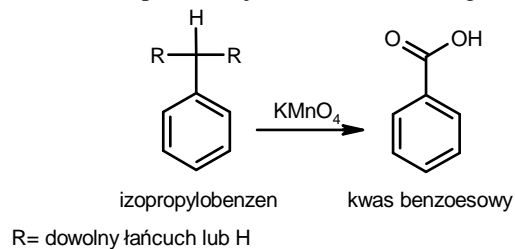


- grupa aldehydowa ma charakter dezaktywujący i kierują w pozycję meta.



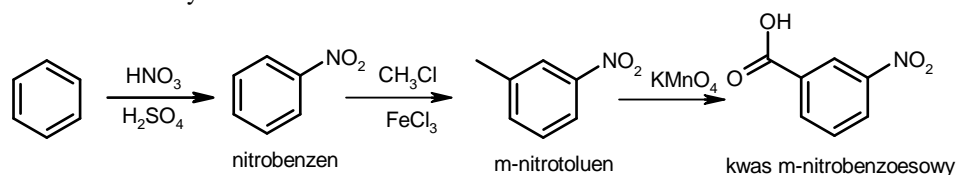
### Reakcje alifatycznych pochodnych benzenu:

Jeżeli do atomu węgla połączonego z pierścieniem aromatycznym jest przyłączony choć jeden atom wodoru, to taką pochodną można utlenić do pochodnej kwasu benzoesowego.

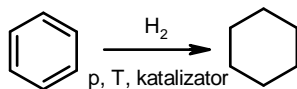


### Przykład:

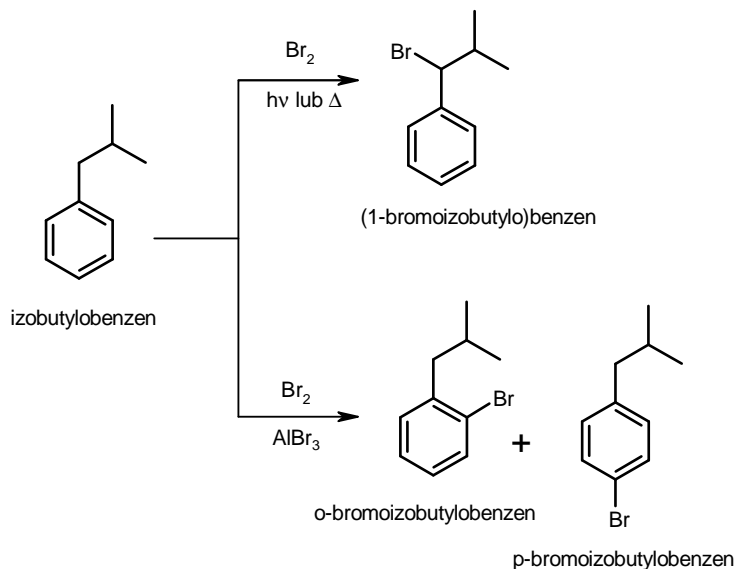
Z benzenu uzyskać kwas m-nitrobenzoesowy



Pierścień aromatyczny jest wyjątkowo trwały i w normalnych warunkach reakcje addycji do wiązań podwójnych pierścienia nie zachodzą. Redukcję benzenu do cykloheksanu można wykonać stosując wysokie ciśnienie oraz temperaturę.

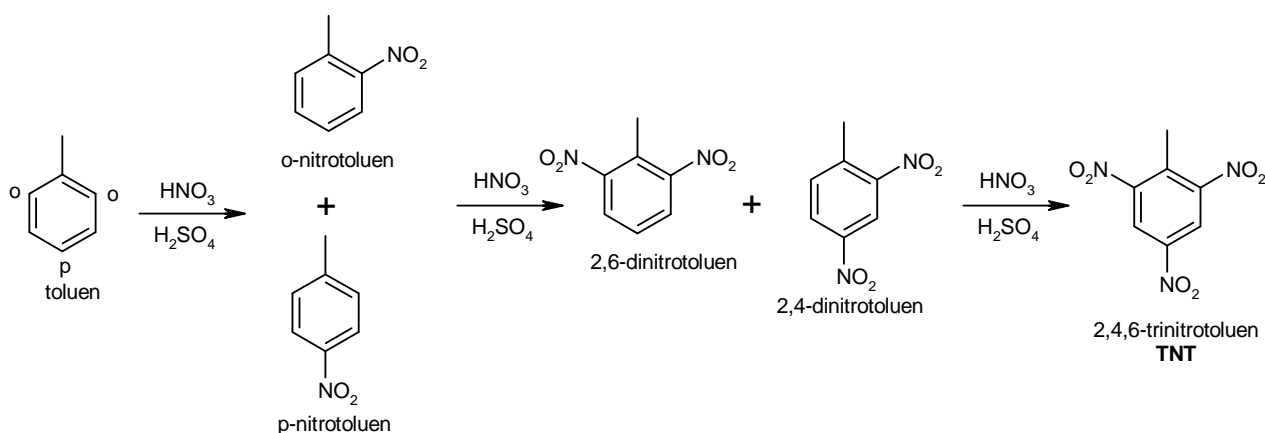


Jak już wiadomo (z lektury wcześniejszych stron – substytucja wolnorodnikowa w alkanach oraz substytucja elektrofilowa w pochodnych benzenu, w reakcji halogenowania w zależności od użytego katalizatora można otrzymać różne produkty).



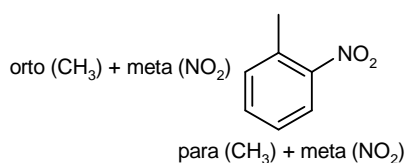
\* Jeżeli podstawnik pierścienia aromatycznego (np.: izobutyłowy w powyższym przykładzie) warunkuje otrzymanie produktu orto i para (kieruje w pozycje orto i para), to pozycja para jest uprzywilejowana – obserwuje się większą ilość produktu para – ze względu na uwarunkowania steryczne. Obecny już podstawnik jest „zawadą przestrzenną” i „nowemu” podstawnikowi łatwiej jest ulokować się w pozycji para (ma tam więcej miejsca dla siebie).

**Jeżeli w pierścieniu obecnych jest więcej niż jeden podstawnik to ich charakter kierujący „sumuje się”, np.: wyczerpujące nitrowanie toluenu**

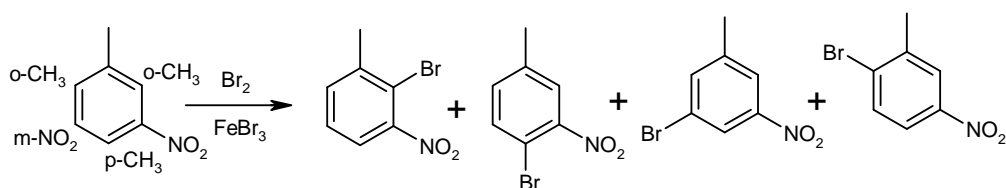


Podstawnik metylowy toluenu kieruje w pozycje orto i para – otrzymujemy o-nitrotoluen oraz p-nitrotoluen.

O-nitrotoluen – podstawnik metylowy kieruje w pozycję orto i para, a nitrowy w pozycję meta, charakter kierujący „nakłada się”, otrzymujemy 2,4-dinitrotoluen oraz 2,6-dinitrotoluen, itd.



**Gdy charakter kierujący wzajemnie się „nie nakłada” to spodziewamy się wszystkich możliwych produktów np.:**



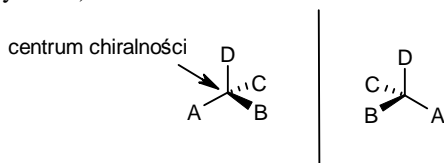
\* W rzeczywistości jednak pewne z powyższych produktów są uprzywilejowane ze względu na uwarunkowania przestrzenne. Analiza mapy gęstości elektronowej wskazuje, że 1-bromo-3-metylo-5-nitrobenzen jest preferowany.

## IZOMERIA OPTYCZNA

**Stereoizomery** – to izomery w których kolejność łączenia się atomów jest taka sama, a różnią się jedynie położeniem atomów w przestrzeni.

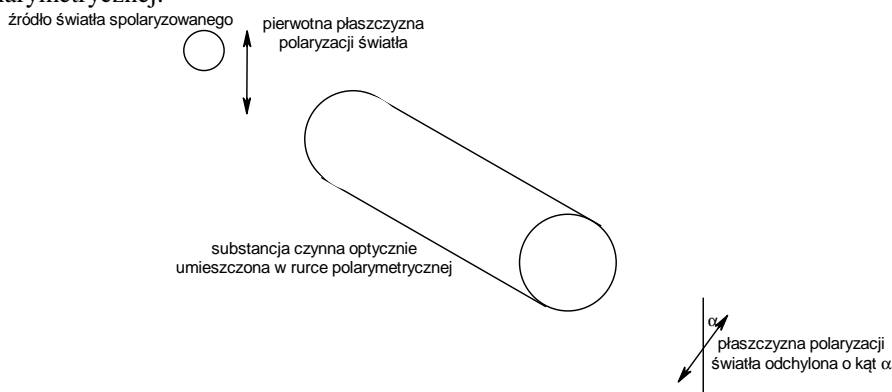
Stereoizomery dzielą się na **enancjomery** – cząsteczki, które są swoimi, nienakładalnymi na siebie, odbiciami lustrzanymi (jak prawa i lewa dłoń) oraz **diastereoizomery** – są to stereoizomery nie będące swoimi odbiciami lustrzanymi. Szczególnym typem diastereoizomerów są **izomery geometryczne** – stereoizomery, które są wynikiem zahamowania rotacji względem wiązania podwójnego lub pierścienia (*E-Z* i/lub *cis-trans*).

Jeżeli w cząsteczce występuje atom węgla, który połączony jest z czterema różnymi podstawnikami to atom taki nazywamy **centrum chiralności** (centrum stereogenne, centrum asymetrii).



### ENANCJOMERY

Związki zawierające w swej budowie centrum (centra) stereogenne, poza pewnymi wyjątkami, oddziałują ze światłem spolaryzowanym w płaszczyźnie, odchylając płaszczyznę przechodzącego przezeń światła od płaszczyzny pierwotnej. Mówimy, że są czynne optycznie i wykazują skręcalność optyczną. Pomiaru dokonujemy za pomocą polarymetru, a sam związek lub jego roztwór umieszczamy w rurce polarymetrycznej.



Zawsze jeden enancjomer odchyła płaszczyznę polaryzacji światła w prawo – mówimy, że jest prawoskrętny i oznaczamy go (+), a drugi enancjomer w lewo – mówimy, że jest lewoskrętny i oznaczamy go (-).

Wartość kąta skręcenia zależy od ilości cząsteczek, jaką na swojej drodze napotka światło spolaryzowane. Aby ujednoczyć wyniki pomiarów, wprowadzono wielkość nazywaną **skręcalnością właściwą** i oznaczaną jako  $[\alpha]$ .

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l * d}$$

Skręcalność właściwa jest stosunkiem kąta skręcenia płaszczyzny światła do iloczynu grubości roztworu substancji optycznie czynnej przez którą przechodzi światło spolaryzowane ( $l$  podanej w dm) i jej stężenia ( $d$  podanego w  $g/cm^3$ ).

Wartość bezwzględna skręcalności właściwej obu enancjomerów jest równa. Inaczej mówiąc suma skręcalności właściwych jest równa zero. Równomolowa mieszanina obu enancjomerów (prawo- i lewoskrętnego) nie wykazuje więc zdolności do odchylania płaszczyzny światła spolaryzowanego, ponieważ ich skręcalności nawzajem się „znoszą”. Mieszaninę taką nazywamy **mieszaniną racemiczną** (racematem).

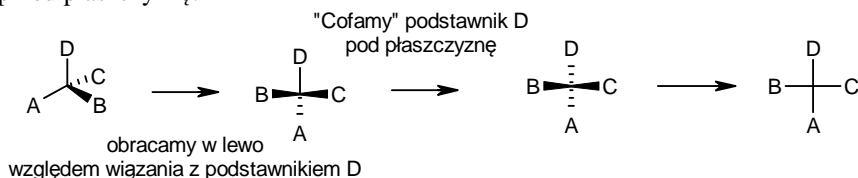
### Wzory rzutowe Fischera

Aby uwzględnić konfigurację na centrum chiralności można posługiwać się:

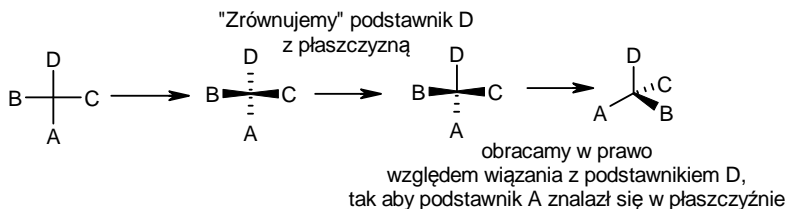


lub aby uprościć, wzorem rzutowym Fischera - , gdzie zakładamy, że wiązania w poziomie wychodzą przed płaszczyznę, a wiązania pionowe wchodzą pod płaszczyznę kartki.

Aby więc przejść z wzoru przestrzennego do wzoru rzutowego należy „obrócić” cząsteczkę tak, aby wiązania poziome wychodziły przed płaszczyznę:



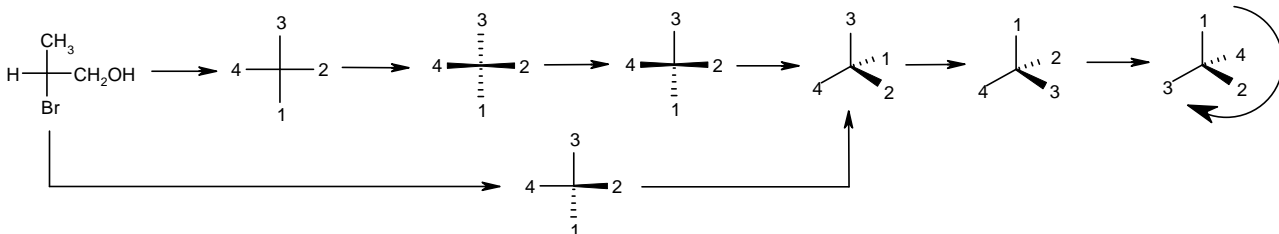
Aby przejść z wzoru rzutowego do przestrzennego wykonujemy odwrotną procedurę



### Konfiguracja absolutna (*R* i *S*)

Do opisu konfiguracji centrum stereogenicznego posługujemy się oznaczeniem *R* i *S*. Aby tego dokonać należy uszeregować starszeństwo podstawników centrum chiralności wg reguł Cahn Ingolda Preloga, a następnie ustalić ich położenie zgodnie z następującymi zasadami:

- konfigurację absolutną ustala się w oparciu o wzór przestrzenny (przy większej wprawie można opierać się na wzorach rzutowych Fischera)
- najstarszy podstawnik umieszczony jest na górze w „płaszczyźnie kartki”
- najmłodszy podstawnik umieszczony jest pod „płaszczyzną kartki”, np.:



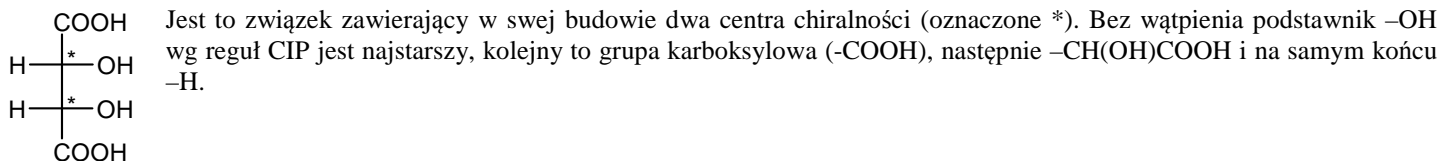
Brom jako najstarszy wśród tych podstawników możemy oznaczyć 1, kolejny to podstawnik  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (2), następnie  $-\text{CH}_3$  (3) i „najmłodszy”  $-\text{H}$  (4).

Następnie transformujemy wzór rzutowy Fischera na postać przestrzenną i ustawiamy podstawniki tak aby ich położenie spełniało podane powyżej zasady.

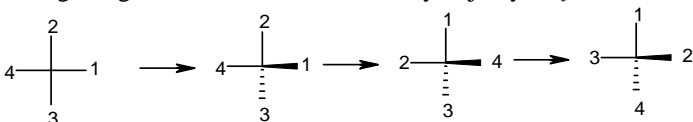
Po udanym przekształceniu i ustawieniu podstawników określamy czy kierunek wg malejącego starszeństwa jest zgodny z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, czy też nie. Jeżeli jest zgodny to mamy do czynienia z konfiguracją *R*, jeżeli nie to *S*.

Jak możemy zaobserwować opisywanym w przykładzie związkiem był: (*R*)-2-bromopropan-1-ol.

Spróbujmy określić konfigurację kwasu winowego, którego wzór rzutowy Fischera jest następujący:

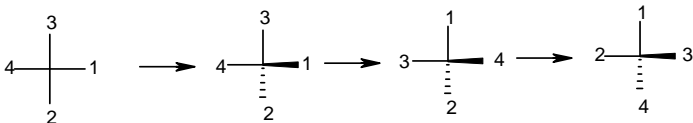


Dla „górnego” centrum chiralności otrzymujemy więc:



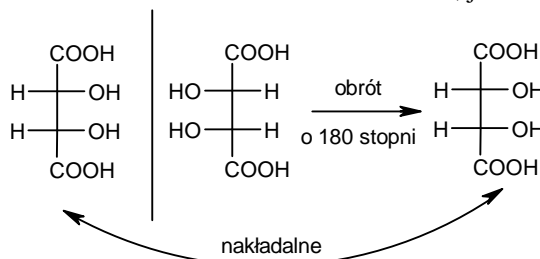
Konfiguracja *R*

Dla „dolnego” centrum chiralności otrzymujemy więc:



Konfiguracja *S*

Rozpatrywany izomer kwasu winowego, ponieważ jest związkiem symetrycznym, możemy więc nazwać kwasem (*2R,3S*)-winowym, lub też kwasem (*2S,3R*)-winowym. Stąd prosty wniosek, że ten akurat izomer kwasu winowego po obrocie, moglibyśmy nałożyć jego odbicie lustrzane – czyli jest on optycznie nieczynny (niechiralny). Formę taką nazywamy strukturą **mezo**, a poprawna nazwa tego izomeru kwasu winowego to kwas mezo-winowy. Związki tego typu, to tak jakby wewnątrzcząsteczkowe racematy i z tej przyczyny ich skręcalność właściwa, pomimo obecności dwóch centrów chiralności, jest równa zero.



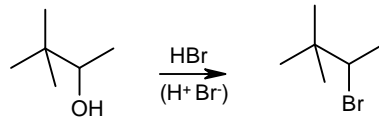


## CHLOROWCOPOCHODNE ALKILOWE

### Metody otrzymania,

halogenki alkiłowe otrzymać można w opisanych już reakcjach:

- z alkanów w reakcji substytucji wolnorodnikowej ( $\text{Cl}_2/h\nu$  lub  $\Delta$ )
- z alkenów lub alkinów poprzez addycję halogenu lub halogenowodoru
- z alkoholi w reakcji **substytucji nukleofilowej**, np.:

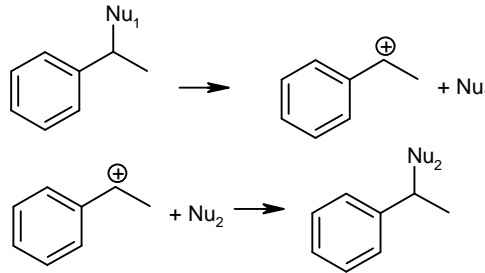


3,3-dimetylobutan-2-ol      3-bromo-2,2-dimetylobutan

**Nukleofil** to reagent obdarzony ładunkiem ujemnym – lubiący ładunki dodatnie.

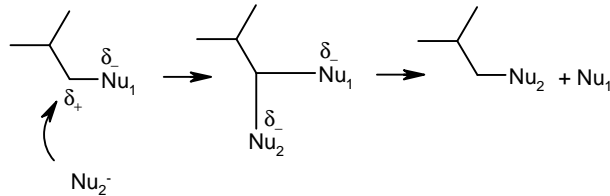
Wyróżnia się dwa główne typy reakcji substytucji nukleofilowej:

**S<sub>N</sub>1** – zachodzące z kinetyką pierwszego rzędu, czyli o szybkości reakcji zależnej od stężenia tylko jednego z reagentów, uważa się, że w pierwszym etapie reakcji zachodzącej zgodnie z mechanizmem S<sub>N</sub>1, w wyniku dysocjacji powstaje karbokation i jest to etap całkowicie determinujący szybkość reakcji. Kolejnym etapem jest atak nukleofila na karbokation.



Reaktywność w reakcji wg tego mechanizmu, w związku z etapem determinującym obejmującym powstanie karbokationu, zgodna jest z trwałością karbokationów:  
benzyłowy, alilowy > 3° > 2° > 1° > CH<sub>3</sub><sup>+</sup>

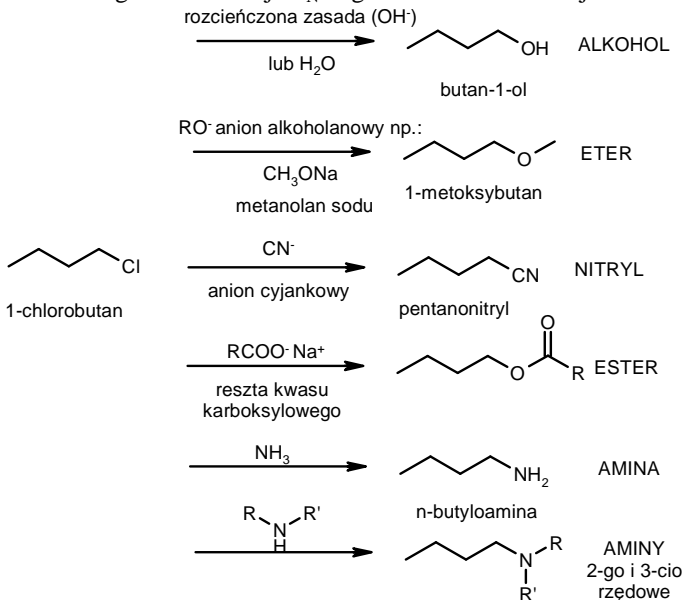
**S<sub>N</sub>2** – zachodzące z kinetyką drugiego rzędu, czyli o szybkości reakcji zależnej od stężenia obu reagentów. W reakcjach zachodzących wg tego mechanizmu, następuje atak czynnika nukleofilowego na obdarzony, szczytkowym ładunkiem dodatnim atom węgla, a następnie odszczepienie grupy opuszczającej. Etapem przejściowym jest więc powstanie kompleksu obu reagentów.



Reaktywność w reakcji wg tego mechanizmu jest odwrotna, aniżeli wg mechanizmu S<sub>N</sub>1:  
CH<sub>3</sub><sup>+</sup> > 1° > 2° > 3° > benzyłowy, alilowy

### Reakcje halogenków alkiłowych:

to również głównie reakcje S<sub>N</sub>. Ogólne równanie reakcji  $\text{R-X} + \text{Nu}^- \rightarrow \text{R-Nu} + \text{X}^-$



Poza wymienionymi opisanymi wcześniej reakcje:

- przedłużenia łańcucha (Alkany, alkeny i alkiny) z zastosowaniem halogenków alkilowych
- synteza odczynnika Grignarda
- dehydrohalogenacja jako metoda otrzymywania alkenów oraz alkinów
- redukcja halogenków alkilów jako metoda otrzymywania alkanów