

Chemia

Wydział SiMR, kierunek IPEiH
I rok I stopnia studiów, semestr I
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Chemia organiczna - podstawy

Chemia węgla

- Chemia organiczna to chemia związków węgla.
- Inne pierwiastki, które zwykle pojawiają się w związkach organicznych to wodór, tlen, azot, rzadziej siarka, fosfor oraz fluorowce. Sporadycznie pojawiają się także inne niemetalce i metale alkaliczne. Jeśli uwzględnimy kompleksy metali ze związkami organicznymi, to prawie cały układ okresowy.

2

Chemia węgla

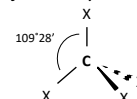
- Węgiel jest jedynym pierwiastkiem, który jest podstawą tak dużej liczby związków. Wynika to z jego wyjątkowej struktury elektronowej.
- Węgiel jest „w środku” II okresu i ma 4 elektrony walencyjne ($2s^2 2p^2$). Ma więc dużą zdolność do tworzenia wiązań kowalencyjnych – zwłaszcza z innymi atomami węgla co skutkuje tak bogatą chemią tego pierwiastka.
- Wiązania kowalencyjne są oparte na trwałym połączeniu przez uwspólnianie elektronów a nie poprzez ich oddanie (w. koordynacyjne) lub oddziaływania elektrostatyczne (w. jonowe).

Li Be B C N O F Ne

3

Hybrydyzacje – sp^3

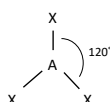
Atom węgla może utworzyć maksymalnie cztery wiązania (posiada cztery elektrony walencyjne). Związane atomy starają się być jak najdalej od siebie – układają się w wierzchołki tetraedru (czworościanu). Ponieważ w takim ułożeniu wiązania są równocenne (zakładając, że wszystkie łączą się atomami tego samego pierwiastka, np. węgla), to dochodzi do hybrydyzacji orbitali. W tym przypadku będzie to hybrydyzacja sp^3 , to znaczy składająca się z jednego orbitalu typu s i trzech typu p (w formie hybrydy są one identyczne o sumarycznej energii mniejszej od sumy energii elektronów s i $3xp$; aby powstał taki stan jest potrzebne wzbudzenie jednego elektronu do stanu p podstawowy stan węgla to $2s^2$ i $2p^2$).



4

Hybrydyzacje – sp^2

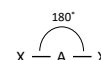
- Efektem hybrydyzacji orbitalu s i dwóch orbitali p jest utworzenie hybrydyzacji sp^2 (trzy orbitale) – energia każdego z orbitali sp^2 jest nieco niższa niż orbitalu typu sp^3 . Niewykorzystany do hybrydyzacji elektron z trzeciego orbitalu p stanowi orbital prostopadły do płaszczyzny sp^2 .



5

Hybrydyzacje - sp

- Efektem hybrydyzacji jednego orbitalu s i jednego orbitalu p jest utworzenie hybrydyzacji sp (dwa orbitale). Energia orbitalu sp jest jeszcze niższa (i stabilniejsza) od orbitalu sp^2 lub sp^3 .
- Kształt orbitali sp , sp^2 i sp^3 jest zbliżony i wygląda jak ósemka w przestrzeni (klepsydra o jednym mniejszym zbiorniku).
- Orbitale zhybrydyzowane tworzą z innymi atomami wiązania typu sigma (σ).



6

Wiązania podwójne

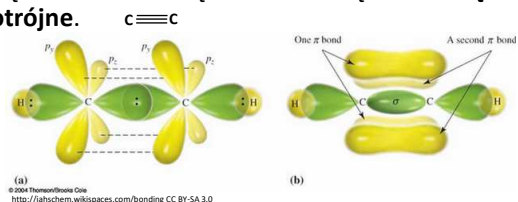
Gdy atomy węgla (lub węgiel i inny atom, tzw. heteroatom) o hybrydyzacji sp^2 tworzą wiązanie (typu σ) niewykorzystane w hybrydyzacji orbitale p nakładają się „z boku” wiązania σ tworząc wiązanie typu pi (π). Jedno wiązanie σ i jedno wiązanie π tworzą razem **wiązanie podwójne**.



7

Wiązania potrójne

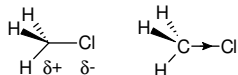
Tak samo w przypadku tworzenia wiązania między atomami węgla (lub węgiel i innym heteroatomem) o hybrydyzacji sp tworzą się dwa wiązania π z dwóch orbitali z każdego z atomów nakładających się „z boku” (w prostopadłych do siebie płaszczyznach). Wiązanie σ i dwa wiązania π tworzą razem **wiązanie potrójne**.



8

Wiązania z atomami ze skraju okresu

Wiązanie węgla z chlorem lub fluorem, ze względu na ich większą powinowatość do elektronów (większą od węgla) jest „przesunięte” w stronę chloru/fluoru, tzn. gęstość elektronowa (prawdopodobieństwo znalezienia elektronu) jest większe bliżej danego fluorowca. Oznacza to, że tworzy się **cząstkowy ładunek** ujemny (δ^-) na fluorowcu i cząstkowy ładunek dodatni (δ^+) na węglu. Wiązanie takie nazywamy **wiązaniem spolaryzowanym**.

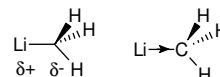


Sposoby oznaczania wiązania spolaryzowanego - poprzez pokazanie ładunków cząstkowych lub tylko poprzez strzałkę skierowaną do atomu bardziej ujemnego.

9

Wiązania z atomami ze skraju okresu

Podobnie wiązanie węgla z litem będzie mocno spolaryzowane. W tym przypadku to na atomie węgla będzie ujemny ładunek cząstkowy a na atomie litu dodatni. Wynika to z faktu, że to lit znacznie chętniej odda elektron niż węgiel. Tak więc gęstość elektronowa wiązania spolaryzowanego węgiel-lit będzie większa bliżej atomu węgla.



10

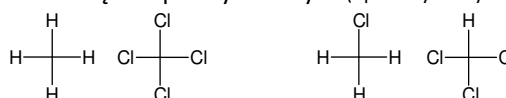
Polaryzacja wiązania

Wiązanie może też być spolaryzowane nawet jeśli jest tworzone pomiędzy identycznymi atomami (np. C-C). Mogą bowiem na to wpływać grupy lub atomy polaryzujące wiązanie będące dalej w cząsteczce, a oddziaływujące z daleka. Chmura elektronowa może być przyciągana lub odpychana z daleka przez odpowiednie atomy lub grupy atomów.

11

Polarność cząsteczki

Jeżeli wypadkowa „środkowa” (odpowiednik środka masy dla ładunków) ładunku ujemnego cząsteczki nie znajduje się w tym samym miejscu co wypadkowy „środek” ładunku dodatniego, to cząsteczka jest **polarna**. Polarność jest spowodowana odpowiednim kształtem chmury elektronowej. Wynika on zwykle z odpowiedniego układu wiązań spolaryzowanych (np. niesymetrycznego).



Cząsteczki niepolarne

Cząsteczki polarne

12

Moment dipolowy cząsteczki

- Miarą polarności cząsteczki jest jej **moment dipolowy (μ)**. Moment dipolowy jest wyrażany poprzez iloczyn ładunku [C] i odległość między „środkami” wypadkowych ładunku dodatniego i ujemnego danej cząsteczki [m]. Jednostką momentu dipolowego są Debaje [D = C·m].
- 1 D = $3,34 \cdot 10^{-30}$ C·m
- Polarność rozpuszczalników często opisuje się również za pomocą stałej dielektrycznej (względnej przenikalności elektrycznej).

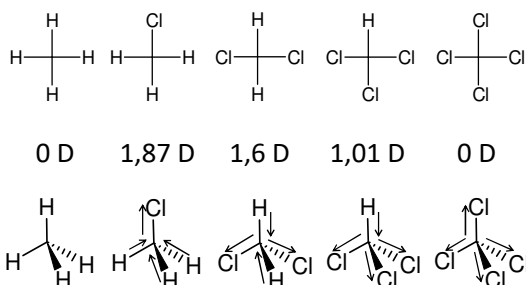
13

Polarność cząsteczki

- Polarność cząsteczki decyduje o wielu właściwościach fizycznych i chemicznych, zwłaszcza rozpuszczalników. Przykładowo polarne rozpuszczalniki (których cząsteczki mają budowę polarną) rozpuszczają związki jonowe, niepolarne zwykle nie. Związki polarne będą się zwykle rozpuszczały lepiej w rozpuszczalnikach polarnych a niepolarne lepiej w niepolarnych.
- Na polarność cząsteczki wpływają także wolne pary elektronowe.

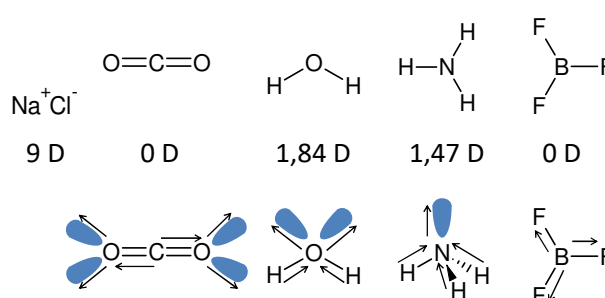
14

Polarność cząsteczki



15

Polarność cząsteczki



16

Oddziaływania międzycząsteczkowe

- Dipol-dipol:** między polarnymi cząsteczkami (posiadającymi moment dipolowy); odpychają się i przyciągają na zasadzie elektrostatycznej (+ ciągnie do -, + odpycha +, - odpycha -). Decydują o właściwościach fizycznych związku (T_{wrz} , T_{top} , rozp.);
- Wiązania wodorowe:** między cząsteczkami posiadającymi dodatni ładunek cząsteczkowy na atomie wodoru (np. grupy -OH lub -NH) a centrami nukleofilowymi (atomami posiadającymi wolne pary jonowe);

17

Oddziaływania międzycząsteczkowe

- Siły van der Waalsa:** między cząsteczkami niepolarnymi (bez momentu dipolowego); chwilowe nierównomierne rozłożenie chmury elektronowej w cząsteczce (w wyniku ruchu elektronów) może stworzyć nietrwały słaby dipol, który umożliwia słabe oddziaływania elektrostatyczne; działają one tylko na małe odległości, ale jeśli takie cząsteczki zbliżą się za bardzo do siebie (na odległość mniejszą niż suma promieni van der Waalsa atomów „stykających się”), to zaczynają się odpychać.

18

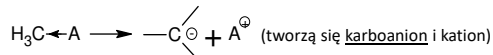
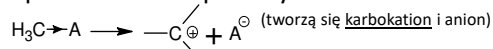
Rozpad wiązania kowalencyjnego

- W reakcjach zwykle dochodzi do rozerwania wiązania i następnie utworzenia nowego. Związki organiczne posiadają głównie wiązania kowalencyjne, stąd głównie dochodzi do rozerwania tego typu wiązania. Wiązanie kowalencyjne może rozpaść się na dwa sposoby – homolityczny (rodnikowy) i heterolityczny (jonowy).

19

Rodniki i karbojony

- Rozpad homolityczny (na rodniki) zachodzi zwykle w przypadku wiązań słabo spolaryzowanych i w rozpuszczalnikach mało polarnych:
$$\text{H}_3\text{C}-\text{A} \rightarrow \cdot\text{C} + \text{A}\cdot \quad (\text{tworzą się rodniki})$$
- Rozpad heterolityczny (na jony) zachodzi zwykle w przypadku wiązań spolaryzowanych i w rozpuszczalnikach polarnych:



20

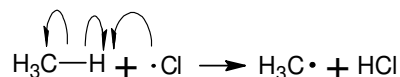
Rodniki i karbojony

- Karbojony i rodniki są zwykle nietrwałe, nie stanowią więc produktów reakcji, ale **produkty pośrednie** reakcji.
- Rozrywanie wiązań wydarza się w wyniku odpowiednich warunków: temperatury, rodzaju rozpuszczalnika (polarny – niepolarny) i pod wpływem odpowiednich odczynników/katalizatorów.

21

Reakcje z mechanizmem rodnikowym

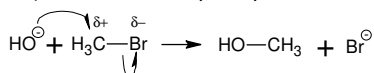
Reakcje związków niepolarnych (bez momentu dipolowego) przebiegają z udziałem rodników w rozpuszczalniku niepolarnym a odczynnikiem inicjującym reakcję jest również rodnik (tworzony *in-situ*, czyli na bieżąco w trakcie reakcji jako produkt pośredni).



22

Reakcje z mechanizmem jonowym

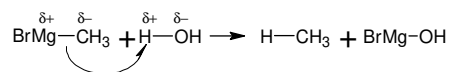
- Reakcje związków polarnych przebiegają z udziałem jonów w rozpuszczalniku polarnym a odczynnik inicjujący reakcję zależy od kierunku polaryzacji wiązania rozrywanego.
- Jeśli atom węgla przy rozrywanym wiązaniu jest ładunkiem cząstkowym dodatnim, to jest on **elektrofilem** (chce przyjąć elektrony), a związek inicjujący reakcję musi mieć wolną parę elektronową do „podzielenia się”. Taki związek nazywamy **nukleofilem** (chce znaleźć atomy, którym może oddać elektrony).



23

Reakcje z mechanizmem jonowym

- Jeśli atom węgla przy rozrywanym wiązaniu jest ładunkiem cząstkowym ujemnym, to jest on nukleofilem (**centrum nukleofilowym**), a związek inicjujący reakcję musi być elektrofilem, czyli dążyć do znalezienia atomu/cząsteczki/jonu, którym brakuje elektronów (czyli nukleofilu) i mógłby im oddać swoje.



24

Reakcje z mechanizmem jonowym

- Dobrymi nukleofilami są jony atomów z prawej strony układu okresowego (I⁻, Br⁻, Cl⁻, OH⁻, CN⁻), cząsteczki z wolną parą elektronową (H₂O, CH₃OH, NH₃) i grupy z cząstkowym ładunkiem ujemnym przy mocno spolaryzowanym wiązaniu kowalencyjnym (np. w związkach metaloorganicznych, jak CH₃⁻MgBr).
- Dobrymi elektrofilami są jony z niedoborem elektronów: H⁺, H₃O⁺ (to nie to samo, tylko w wodzie H⁺ zmienia się w H₃O⁺, w innych rozpuszczalnikach tylko jeśli ma dostęp do cząsteczek wody), NO₂⁺, karbokationy (R⁺) i grupy z silnym ładunkiem cząstkowym dodatnim w silnie spolaryzowanych związkach (H⁺Br).

25

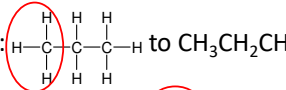

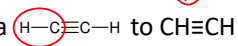
Reakcje z wiązaniem podwójnym

- Wiązania podwójne nie rozrywają się nigdy w taki sposób, żeby od razu zanikły obie części wiązania. Wiązanie elektronami π jest znacznie słabsze od wiązania elektronami σ, więc to słabsze zawsze się rozpadnie pierwsze. Elektrony z wiązania π zostaną użyte w pierwszej kolejności do reakcji (utworzenia wiązań) z rodnikami i elektrofilami.

26

Wzory strukturalne

- Między atomami kreska oznacza wiązanie, podwójna i potrójna – odpowiednio podwójne i potrójne. We wzorach związków organicznych zwykle pomija się wszystkie wiązania pojedyncze C-C, C-H, poza tymi, które są ważne w celu ilustracji mechanizmu reakcji.
- W praktyce używa się wzorów uproszczonych, gdzie grupuje się atomy w ugrupowania CH₂, CH₃, CH, itd.

- Np.:  to CH₃CH₂CH₃,  to CH₂=CH₂
a  to CH≡CH

27

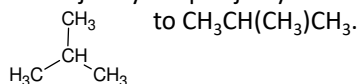
Wzory strukturalne

- W przypadku wzorów ogólnych, postępujemy się również uproszczeniami, np. atomy fluorowców oznacza się **X** i oznacza zwykle Cl, Br lub I (rzadziej fluor, który zwykle oznacza się niezależnie jako po prostu F).
- Metale oznaczamy **M** (zarówno alkaliczne jak i przejściowe);
- Grupy węglowodorowe oznaczamy **R** (najbliższe od połączenia wiązania między węglami muszą być pojedyncze i brak heteroatomów); różne ugrupowania oznaczamy **R¹, R², R³...**, **R₁, R₂, R₃** lub **R, R', R'', R'''**...
- **Heteroatomami** nazywamy wszystkie poza węglami i wodorami (aczkolwiek zwykle mowa o O, N, S, rzadziej P).

28

Wzory strukturalne

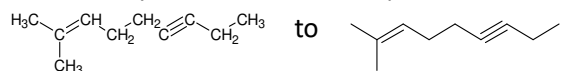
- We wzorach schematów reakcji ugrupowanie nukleofilowe oznaczamy **Nu** a elektrofilowe **E**;
- Ugrupowanie aromatyczne oznaczamy **Ar**;
- Standardowe grupy węglowodorowe oznaczamy: CH₃⁻ jako **Me**, CH₃CH₂⁻ jako **Et**, CH₃CH₂CH₂⁻ jako **Pr** (ew. **n-Pr**), CH₃CH₂CH₂CH₂⁻ jako **Bu** (ew. **n-Bu**).
- Odgałęzienia od głównego łańcucha w zapisie jednoliniowym wpisujemy w nawias, np.



29

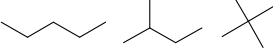
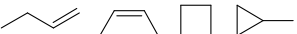
Wzory strukturalne

Przy większych strukturach wieloatomowych pomija się całe fragmenty zapisu. Zapisuje się jedynie różnice w stosunku do wypełnienia wszystkich wolnych wiązań węgla atomami wodoru. Zapis upraszcza się natomiast do zapisu szkieletu węglowego (w tym krotności wiązań) i ewentualnych heteroatomów, np.:



30

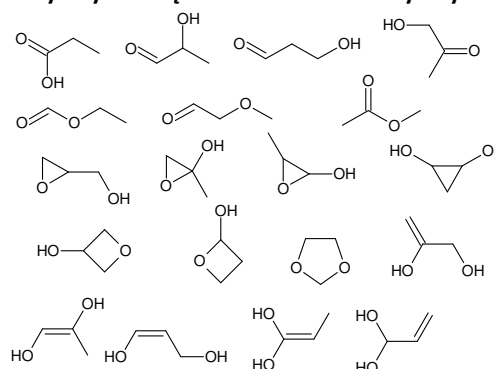
Izomeria

- Izomery to dwa (lub więcej) różnych związków, często nawet o zupełnie różnych właściwościach chemicznych i/lub fizycznych, które posiadają ten sam wzór sumaryczny, np.:
 - C_5H_{12} : 
 - C_4H_8 : 
- Jak widać, mogą także należeć do różnych klas związków.

31

Izomeria

19 izomerycznych związków o wzorze sumarycznym $C_3H_6O_2$:



32

Rzędowość węgla

- Rzędowość danego atomu węgla to inaczej ilość węgla o konfiguracji sp^3 , z którymi jest on bezpośrednio związany.
- Rzędowość skutkuje inną reaktywnością danego węgla – np. karbokation lub rodnik *tert*-butylowy (III-rzędowy) jest bardzo stabilny, w przeciwieństwie do etylowego (I-rzędowy).

33

Klasyfikacja związków organicznych

- węglowodory nasycone** – zawierają tylko atomy C i H, tylko wiązania pojedyncze;
- węglowodory **nienasycone** – zawierają tylko atomy C i H, przynajmniej jedno wiązanie jest podwójne lub potrójne;
- węglowodory **cykliczne** – węglowodory nasycone lub nienasycone, w których łańcuch przynajmniej raz „tworzy pętlę”.
- węglowodory **aromatyczne** – zawierają tylko atomy C i H, przynajmniej jeden pierścień aromatyczny (zwykle 6-członowy);

34






Klasyfikacja związków organicznych

Związki z **grupami funkcyjnymi**, czyli ugrupowaniem atomów, które stanowi o głównych cechach chemicznych (reaktywność, stabilność) i fizycznych (np. różne stany skupienia przy identycznej masie molowej i składzie pierwiastkowym związków) związku.

- Fluorowcowiązki** – pochodne węglowodorów, w których jeden lub więcej wodorów jest zamienionych na atom fluorowca (F, Cl, Br, I);



35

Klasyfikacja związków organicznych

- Alkohole** posiadają grupę **hydroksylową** zapisywaną jako $-OH$  rozróżniamy je w zależności od rzędowości węgla do którego jest przyłączona grupa hydroksylowa:
 - 0 
 - I 
 - II 
 - III większa ilość grup $-OH$ w związku czyni go np.: **diolem** (dwie grupy OH) lub **triolem** (trzy grupy OH). Jeśli grupa $-OH$ jest połączona z pierścieniem aromatycznym, to jest to **fenol**.

36

Klasyfikacja związków organicznych

- **Aldehydy i ketony** – posiadające grupę **karbonylową**, zapisywaną $-C(O)-$ ($R_1-C(O)-R_2$) lub $>C=O$. Ketony posiadają ją w dowolnym miejscu łańcucha poza ostatnim węglem (**terminalnym**). Aldehydy posiadają tę grupę właśnie przy ostatnim węglu w łańcuchu (i zapisuje jako $-CHO$): 
- **Etery i epoksydy** – posiadające grupę **eterową** ($-O-$, R_1-O-R_2) przy czym epoksydy (zwykle uznawane za podgrupę eterów) posiadają ją wyłącznie w formie pierścienia trójczołowego: 



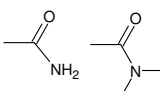
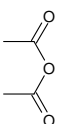
37

Klasyfikacja związków organicznych

- **Kwasy karboksylowe** posiadają grupę **karboksylową** (połączenie grupy karbonylowej i hydroksylowej) z możliwością odłączenia protonu (jak kwasy nieorganiczne). Grupę kwasową zapisuje się jako $-COOH$, rzadziej $-CO_2H$. Koniec reszty kwasowej zapisuje się $-COO^-$. Kwasy mogą być także wielokarboksylowe. Kwasy karboksylowe posiadają liczne związki pochodne.

38

Klasyfikacja związków organicznych

- Pochodne kwasów karboksylowych:
 - **Chlorki kwasowe** ($-COCl$): 
 - **Estry** ($-COO-$, $R_1-COO-R_2$): 
 - **Amidy** ($-CONH_2$ lub $R_1-CON(R_2)R_3$): 
 - **Nitryle (cyjanki)** ($-CN$): $\equiv N$
 - **Bezwodniki** ($-C(O)OC(O)-$, $R-C(O)OC(O)-R$) ew. bezwodniki mieszane ($R_1-C(O)OC(O)-R_2$): 


39

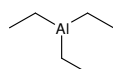
Klasyfikacja związków organicznych

- **Aminy** – zawierające grupę **aminową** $-NH_2$. Aminy mogą być również wielorzędowe, tzn.: I-rzędowe zawierają grupę $-NH_2$, II-rzędowe zawierają grupę $-NH-$ (R_1-NH-R_2), III-rzędowe zawierają grupę $-N<$ ($R_1-N(R_2)-R_3$).
- **Nitrozwiazki** – zawierają grupę **nitrową** $-NO_2$

40

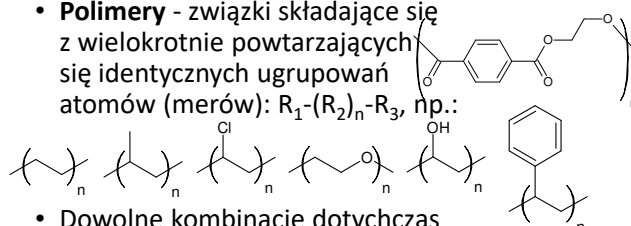
Klasyfikacja związków organicznych

- **Tiole** – zawierające grupę **tiolową** $-SH$
- **Sulfonozwiązki** – zawierające grupę **sulfonową** $-SO_3H$ 
- **Metaloorganiczne** – zawierające metale, np.: $R-Li$, $R-MgX$, $R_1-Al(R_2)-R_3$, itd.



41

Klasyfikacja związków organicznych

- **Polimery** - związki składające się z wielokrotnie powtarzających się identycznych ugrupowań atomów (merów): $R_1-(R_2)_n-R_3$, np.: 
- Dowolne kombinacje dotychczas wymienionych;
- I wiele, wiele innych...

42