

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

Chemia organiczna, część 2:
Węglowodory i fluorowcopochodne,
elementy preparatyki

Alkany

Zależnie od ilości atomów węgla w alkanie, podstawa nazwy się zmienia:

1 – metan (CH ₄)	9 – nonan	
2 – etan (C ₂ H ₆)	10 – dekan (C ₁₀ H ₂₂)	
3 – propan (C ₃ H ₈)	11 – undekan (C ₁₁ H ₂₄)	
4 – butan (C ₄ H ₁₀)	12 – dodekan	$\text{H}_3\text{C}-\left(\text{CH}_2\right)_{10}-\text{CH}_3$
5 – pentan (C ₅ H ₁₂)	13 – tridekan (C ₁₃ H ₂₈)	
6 – heksan (C ₆ H ₁₄)	14 – tetradekan (C ₁₄ H ₃₀)	
7 – heptan (C ₇ H ₁₆)	15 – pentadekan (16-19 pierwszy człon jak 6-9)	
8 – oktan (C ₈ H ₁₈)	20 – ejkozan (C ₂₀ H ₄₂)	

3

Właściwości alkanów

- Metan, etan, propan i butan są bezwonne – zapach gazu z kuchenki czy butli gazowej to zapach tioli (metanotiol, etanotiol, *tert*-butylotiol, tiofen, itd.), specjalnie dodawany, by można było wykryć nieszczelność/ulotnienie się gazu.
- Alkany są bezbarwne (ewentualny kolor to zwykle zanieczyszczenia).
- Alkany nie mieszają się z wodą, ale ze sobą mogą się mieszać bez ograniczeń.
- Pierwsze związki z szeregu homologicznego *n*-alkanów C₁-C₄ są gazowe, C₅-C₁₅ są ciekłe (benzyna, oleje) a C₁₆ i wyżej są stałe (parafiny, woski).

5

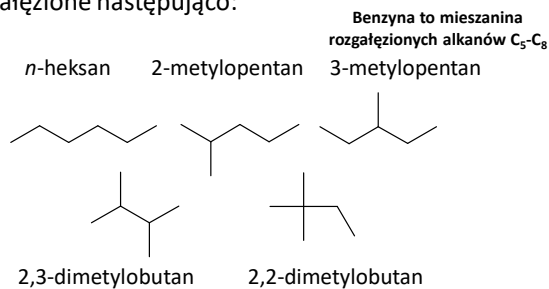
Alkany

- Alkany** to najprostsze węglowodory, zawierają, jak sama nazwa wskazuje tylko atomy węgla i wodoru. Atomy w alkanach mogą być połączone tylko wiązaniami pojedynczymi, dlatego nazywane są węglowodorami nasyconymi (nie da się ich uwodornić).
- Mogą tworzyć **szkielety węglowe** łańcuchowe, rozgałęzione lub zamknięte (np. pierścienie, pierścienie z odnogami, wielokrotne pierścienie, itd.). Jeśli łańcuchy węglowe tworzą struktury „zapętlone”, związki takie nazywamy **cykloalkanami**.

2

Izomery alkanów

Alkany o prostym łańcuchu nazywamy *n*-alkanami, rozgałęzione następująco:



4

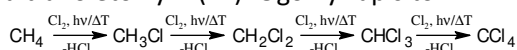
Reakcje alkanów

- Alkany mają małą reaktywność, ponieważ zarówno wiązania C-C jak i C-H są bardzo stabilne i prawie niespolaryzowane.
- Oprócz spalania (utleniania), alkany mogą ulec reakcji **halogenowania**, czyli podmiany atomu wodoru na atom fluorowca (F, Cl, Br, I).

6

Reakcja halogenowania

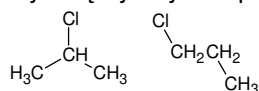
- Jest to reakcja **substytucji** (zamiany jednego podstawnika na drugi) **rodnikowej** (reakcja zachodzi z powstaniem rodników jako produktów pośrednich). Reakcja z fluorem przebiega gwałtownie w warunkach standardowych. Reakcja z chlorem i bromem zachodzi w wyniku podgrzania do wysokich temperatur (300°C) lub naświetlenia promieniowaniem ultrafioletowym (hv). Ogólny zapis to:



7

Reakcja halogenowania



- Jak widać, możliwe jest utworzenie dłuższych alkanów w wyniku reakcji halogenowania, jak i ich produktów halogenowania.
- Halogenowanie dłuższych alkanów wygląda podobnie, ale istnieje więcej niż jeden produkt, np. dla propanu:



- Ze względu na większą trwałość rodników przy węglach III-rz > II-rz > I-rz, większa jest szansa na utworzenie produktów halogenowania przy wyższych rzędach węglach.

9

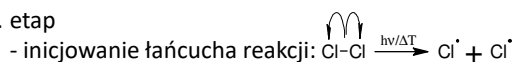
Cykloalkany

- Cykloalkany mają taką samą budowę jak alkan, ale łańcuch węglowy tworzy pętlę. Ich nazwy tworzymy tak samo, jak dla alkanów, ale dodaje się przedrostek „cyklo”, np. zawierający 4 atomy węgla cykloalkan to cyklobutan   a 6 atomów węgla to cykloheksan.
- Cykloalkany ulegają halogenowaniu i spalaniu identycznie jak alkan. Z wyjątkiem cyklopropanu (który ulega reakcjom tak jak alkeny) nie ulegają innym reakcjom niż alkan.

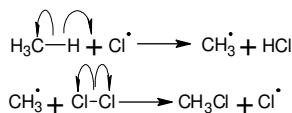
11

Reakcja halogenowania

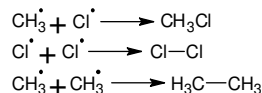
1. etap



2. etap - wzrost łańcucha:
(to te reakcje zwiększają ilość produktu)



3. etap - terminacja:



8

Reakcja halogenowania

- Przykład: w propanie jest 6 wodorów przy I-rz węglach i 2 wodory przy II-rz węglu, więc teoretycznie stosunek produktów powinien wynosić 6:2 (3:1) (gdyby szansa na oderwanie każdego wodoru przez rodnik chlorowy była taka sama). Jednakże reaktywność wodorów jest różna zależnie od rzędowości węgla do którego są przyłączone. W czasie chlorowania stosunek reaktywności to 1 (I-rz): 3,8 (II-rz) : 5 (III-rz). Tak więc stosunek produktów to 6 : 7,6 (6x1 : 2x3,8).
- W przypadku bromowania, które co do mechanizmu przebiega identycznie jak chlorowanie, stosunek tworzenia produktów wynosi 1:80:1600. Stąd bromowanie jest wyjątkowo specyficzną reakcją (produkt główny jest zwykle jeden i jego wydajność to ok. 99%).

10

Spalanie związków organicznych

Spalanie węglowodorów przy odpowiedniej ilości tlenu zawsze doprowadzi do utworzenia dwutlenku węgla CO_2 (z atomów węgla) i wody H_2O (z atomów wodoru). Przy niedomiarze tlenu może powstać mieszanina H_2O , oraz CO i CO_2 , ew. sam CO (tlenek węgla). Przy braku tlenu i wysokiej temperaturze dłuższe węglowodory ulegają skracaniu. Krótsze ulegają skomplikowanym przemianom, między innymi tworząc struktury pierścieniowe i wielopierścieniowe. Ostatecznie przekształcają się w różne odmiany węgla (smoły, koks/sadza) i gaz - mieszaninę metanu, wodoru i innych gazów.

12

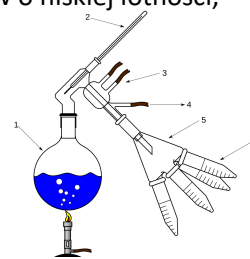
Metody rozdzielania związków organicznych

Aby móc zidentyfikować związek nieznanego pochodzenia lub potwierdzić strukturę otrzymanego związku, trzeba najpierw mieć pewność, że jest on czysty (nie jest to więcej niż jeden związek). W tym celu trzeba rozdzielić związek/związki od zanieczyszczeń. Te same metody rozdzielania nadają się także do rozdzielania grup związków.

13

Metody rozdzielania

Destylacja – mieszaniny ciekłe można rozdzielać wykorzystując różnice w temperaturach wrzenia kolejnych substancji. Metoda ta daje słabe efekty w przypadku związków o niskiej lotności, związków o bliskiej sobie temperaturze wrzenia i niektórych mieszanin, które odparowują razem (mimo różnych temperatur wrzenia).



Wikimedia Commons CC BY-SA 3.0 Harkonnen2

14

Metody rozdzielania

Krystalizacja – polega na rozpuszczeniu mieszaniny (ew. zanieczyszczonego związku) w rozpuszczalniku, w którym dobrze rozpuszczają się zanieczyszczenia (lub jeden związek) a drugi słabiej. Rozpuszcza się je na gorąco, następnie w czasie studzenia kryształ słabiej rozpuszczalnej substancji powoli wykryształizowują. Krystalizacja zapewnia wysoką czystość produktu.

15

Metody rozdzielania

Chromatografia to technika wykorzystująca różnice w szybkości migracji substancji przez różne adsorbenty (zwykle materiały o dużej porowatości, powierzchniowo wiążące wybrane typy substancji). Zależnie od medium i kształtu złoża adsorbentu rozróżniamy:

- chromatografię kolumnową
- chromatografię cienkowarstwową
- chromatografię gazową

16

Metody rozdzielania

W chromatografii kolumnowej mamy do czynienia ze złożem aluminu (Al_2O_3) lub żelazem krzemionkowym (SiO_2). Na złożo nalewa się stężony roztwór mieszaniny do rozdzielania i przepuszcza się przez złożo powoli z dodawanym rozpuszczalnikiem. Zależnie od siły oddziaływania składników mieszaniny ze złożem, przechodzą one z różną prędkością, co pozwala je rozdzielić. Metodę tę można używać zarówno do celów analitycznych (obecnie rzadziej) jak i do celów oczyszczania mieszanin po syntezie.

17

Metody rozdzielania

Chromatografia cienkowarstwową (TLC) jest powszechnie stosowaną metodą analityczną. Różni się od chromatografii kolumnowej formą złoża – cienka warstwa Al_2O_3 znajduje się na płytce (szklanej, aluminiowej). Płytke wstawia się do zlewki z warstwą roztworu analizowanego na dnie, który „wędruje” w górę płytki (jest zaciągany przez siły kapilarne).

18

Metody rozdzielania

Chromatografia gazowa polega na przepuszczaniu mieszaniny gazów (rozcieńczonych gazem obojętnym) przez bardzo długą kapilarę (średnica rzędu 0,1 mm, długość w metrach). Jej ścianki są pokryte cienką warstwą półciekłego polimeru (zwykle) – tzw. **fazy stacjonarnej**. Gazy wielokrotnie rozpuszczają się i odparowują z polimeru. Czynnikiem to z różną szybkością (różnie oddziałując z fazą stacjonarną), w związku z tym różne składniki przemieszczają się w różnym czasie przez rurkę.

19

Metody analizy/identyfikacji

Metody identyfikacji związków:

- Analiza elementarna (spaleniowa)
- Spektrometria mas (MS)
- Magnetyczny Rezonans Jądrowy (NMR)
- Spektroskopowe (IR, Raman, UV-Vis, AES, AAS)
- Chromatografia
- Metody klasyczne (reakcje selektywne/specyficzne, które zachodzą tylko dla jednej klasy związków/jednego związku)

20

Metody analizy/identyfikacji - AE

Analiza elementarna polega na spaleniu próbki materiału w bardzo wysokiej temperaturze. Następnie identyfikuje się, ile powstało wody (czyli ile było w próbce wodoru), dwutlenku węgla (węgiel), tlenków azotu (azot), ew. również tlenków siarki (siarka) i niektórych fluorowców. Jest możliwe także określenie, ile w próbce było tlenu. Jeśli próbka była pojedynczym związkiem, można w związku z tym określić z dużą precyzją wzór sumaryczny związku (np. $C_{14}H_{15}N_6F_3$).

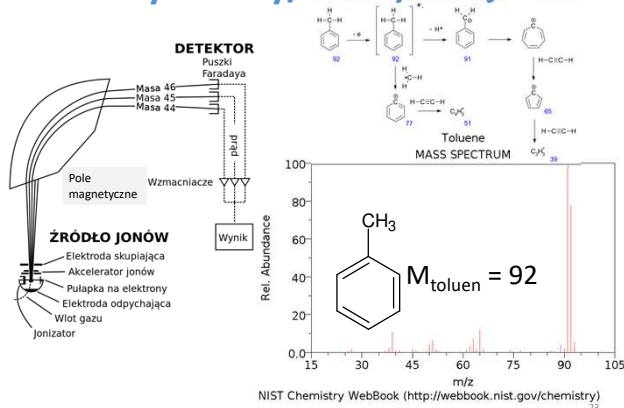
21

Metody analizy/identyfikacji - MS

Spektrometria mas polega na jonizacji cząsteczki i ew. (zależnie od typu aparatury) rozbiciu części cząsteczek związku na mniejsze. Jest wiele metod ich analizy. Np.: pole magnetyczne zakrzywia tor lotu jonu, a zmiana toru zależy od masy jonu (i ew. ładunku, jeśli jest różny od ± 1), więc trafia w różne miejsca sensora zależnie od swojej masy. Technika ta pozwala na precyzyjne zmierzenie masy cząstki – nawet do $\pm 0,001$ u w związkach o masie do 1000 u (a więc można ustalić wzór sumaryczny związku - masy różnych atomów mają różne odchylenia od liczb całkowitych masy w u). W technikach rozbijających cząsteczki także na mniejsze fragmenty, te mniejsze jony powstają z grup funkcyjnych, łańcuchów, pierścieni, co pozwala także na ustalenie całych fragmentów budowy związku.

22

Metody analizy/identyfikacji - MS



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

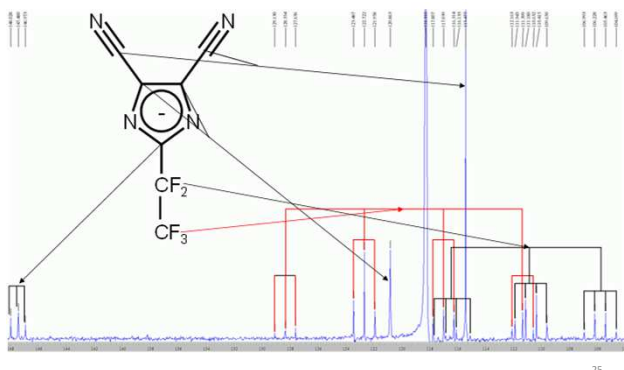
23

Metody analizy/identyfikacji - NMR

NMR to technika badania jądra atomowego i jego oddziaływań z szybko zmieniającym się polem magnetycznym. Jądra atomów, zależnie od tego, z jakimi atomami (iloma, jakie pierwiastki) tworzą wiązania (lub jakie atomy znajdują się bardzo blisko nich w cząsteczce), różnie oddziałują z polem magnetycznym. NMR potrafi rozróżnić te oddziaływania i zwykle zidentyfikować te związane atomy (lub nawet grupy funkcyjne, do 2-3 atomów odległości), chociaż do identyfikacji potrzebne są wzorce (to znaczy można jednoznacznie stwierdzić, czy to ten sam związek, ew. czy jest on czysty).

24

Metody analizy/identyfikacji - NMR



25

Metody analizy/identyfikacji – metody spektroskopowe

Metody spektroskopowe działają poprzez oddziaływanie fal elektromagnetycznych z atomami w cząsteczce. Ponieważ atomy tworzące wiązania mają swoje poziomy energetyczne to mogą pochłaniać i oddawać kwanty energii (np. promieniowania elektromagnetycznego). Zależnie od tego, czy pochłaniają kwanty zmieniające poziom oscylacji, rotacji czy elektronów (wzbudzenie), są to różne energie, a więc i różne zakresy promieniowania, np. pochłanianie kwantów przez drgania oscylacyjne najlepiej widać w zakresie podczerwieni a energia wzbudzająca elektrony to zakres UV i widzialny (UV-Vis).

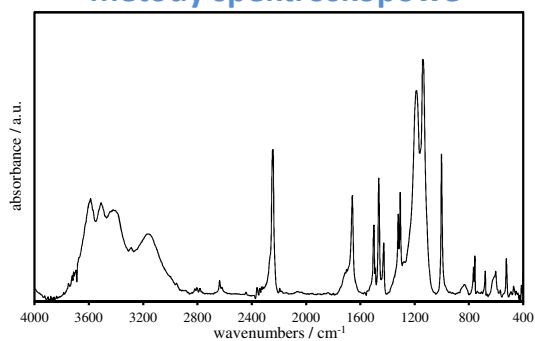
26

Metody analizy/identyfikacji – metody spektroskopowe

Metody spektroskopowe pozwalają na uzyskanie informacji jakie wiązania, jakie elektrony znajdują się w związku badanym, przez co można określić, z jakich fragmentów jest on zbudowany (np. wiązania C=O, C-H, C-C, C=C, C≡C, C≡N, C=N, O-H, obecność wiązań wodorowych,) a nawet rozróżnić od siebie wiązania węgiel-tlen, zależnie czy jest to C-O-H, C-O-C, czy C=O. Można też rozróżnić wiązanie C-C i C=C od aromatycznego.

27

Metody analizy/identyfikacji – metody spektroskopowe



Przykładowe widmo związku w spektroskopii podczerwieni

28

Metody analizy/identyfikacji

Łącząc ze sobą różne metody analityczne można określić strukturę nieznaną wcześniej cząsteczki, potwierdzić uzyskanie żądanej cząsteczki w wyniku syntezy lub stwierdzić obecność zanieczyszczeń takiego lub innego typu. Znając wzór sumaryczny (MS, EA), rodzaje wiązań i obecność ugrupowań (Raman, IR, NMR) można odgadnąć budowę struktury nawet bardzo skomplikowanych cząsteczek.

29

Metody analizy/identyfikacji - chromatografia

Osobnym rodzajem analizy jest metoda chromatograficzna (cieczowa, gazowa), w której różne związki z różną prędkością przechodzą przez złożę (fazę stacjonarną), w związku z tym dysponując wzorcem możemy niemal z pewnością potwierdzić obecność znanego związku nawet w bardzo skomplikowanej mieszaninie.

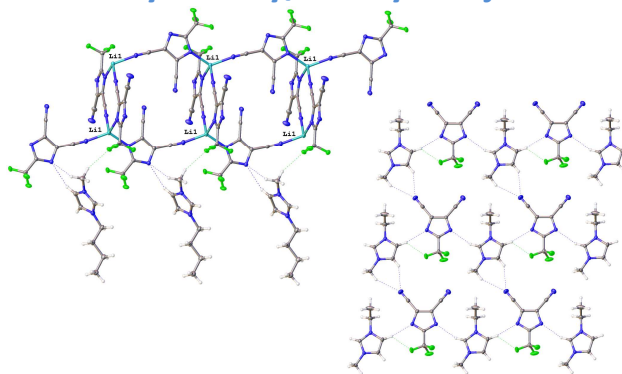
30

Metody analizy/identyfikacji - XRD

Nietypowym rodzajem analizy jest dyfraktometria rentgenowska, która może pokazać dokładny układ atomów związku/związków w przestrzeni, wraz z ustaleniem, jakie to atomy. Niestety wymagane jest uzyskanie bardzo czystej formy związku badanego a następnie skryształowanie go w formie monokryształu o dość dużej wielkości, co mocno ogranicza stosowalność metody (pomijając koszt aparatury i bardzo długi czas pomiaru, sporo większe od innych metod).

31

Metody analizy/identyfikacji - XRD



32

Alkeny

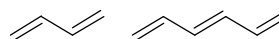
Alkeny to węglowodory, w których jest co najmniej jedno wiązanie podwójne (ale nie ma ani potrójnych, ani aromatycznych). Wiązanie podwójne jest silniejsze niż pojedyncze, odległość między atomami jest mniejsza. Są to jednak dodatkowe elektrony i lokalny ładunek ujemny, który jest „atrakcyjnym” celem dla elektrofilów (kationów, czy lokalnych ładunków dodatnich w silnie spolaryzowanych cząsteczkach). W reakcji z elektrofilem biorą w pierwszej kolejności udział elektrony π (nadmiar ponad wiązanie pojedyncze).

Alkeny o budowie pierścieniowej to cykloalkeny.

33

Alkeny

Alkeny nazywamy tak samo jak alkany (trzon od długości podstawowego łańcucha), poza końcówką **-en**. Czyli zamiast etan - eten (zwany też etylenem), propan – propen, itd. Przy dłuższych łańcuchach dodajemy atom, przy którym jest wiązanie podwójne: but-1-en lub but-2-en. Jeśli jest więcej niż jedno wiązanie podwójne, dodajemy przedrostek oznaczający ilość (di, tri, itd.) oraz węgle, przy których są te wiązania: buta-1,3-dien, heksa-1,3,5-trien.



34

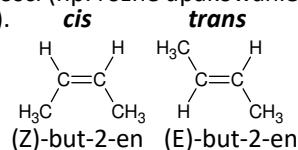
Alkeny i izomeria *cis-trans*

- Węgłe tworzące wiązanie podwójne mają konfigurację sp^2 , a więc mają wiązania w jednej płaszczyźnie. Jest więc do tych atomów łatwy dostęp z dwóch stron (brak podstawników blokujących dostęp).
- Części cząsteczki nie obracają się wokół osi wiązania podwójnego, tak jak wokół wiązania pojedynczego. Jeśli atomy węgla tworzące wiązanie mają różne podstawniki, to tworzą dwa tzw. **diastereoizomery** (nazywamy je *cis* i *trans*).

35

Alkeny i izomeria *cis-trans*

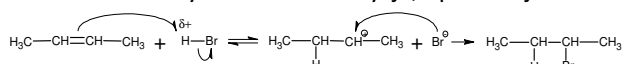
Na przykładzie but-2-enu: istnieją **konfiguracje** związku, gdzie główny łańcuch leży po tej samej stronie wiązania podwójnego (***cis***) lub po przeciwnej (***trans***). Można mówić o *cis*-but-2-enie, ale skrótowo zapisuje się (Z)-but-2-en (*cis*) lub (E)-but-2-en (*trans*). Diastereoizomery mają różne właściwości: temperatury topnienia, wrzenia, różne reaktywności a nawet gęstości (np. różne upakowanie w strukturze krystalicznej).



36

Alkeny

Przyłączenie elektrofili do alkenu poprzez atak na wiązanie podwójne nazywamy **addycją**. Tworzą się wtedy nowe dwa wiązania (przyłączane elementy nie muszą pochodzić z tej samej cząsteczki) kosztem wiązania podwójnego, które staje się pojedynczym. Reakcje alkenów to zwykle właśnie addycje, np. reakcja HBr:



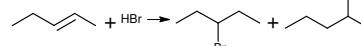
Brom zawsze podstawia się do wyżej rzędowego węgla (gdyż pośredni wyżej rzędowy karbokation zawsze będzie trwalszy – niżej rzędowy się do niego przegrupuje). Zatem:



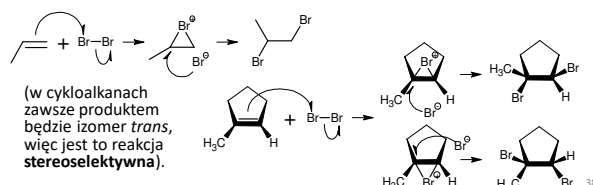
37

Alkeny

- Jeśli oba atomy węgla mają taką samą rzędowość, to powstają dwa produkty w podobnych ilościach (normalnie też powstają produkty uboczne, ale w małych ilościach):

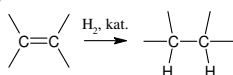


- Addycja bromu jest przykładem **anty-addycji** (atomy bromu przyłączają się z przeciwnych stron cząsteczki):

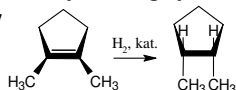


Alkeny

- Uwodornienie do alkanu:



Ponieważ cząsteczka H_2 może podejść tylko od jednej strony na raz (katalizator „przytrzymuje” cząsteczkę wodoru osłabiając jej wiązanie i „aktywując ją do reakcji), więc uwodornienie cykloalkenu prowadzi tylko do izomeru *cis*, a więc jest stereoselektywna (reakcja, w której dochodzi do przyłączenia dwóch części jednej cząsteczki w dwa miejsca drugiej cząsteczki z tej samej strony nazywamy **syn-addycją**):



39

Alkeny

Innymi reakcjami alkenów są reakcje:

- z wodą (w obecności kwasu): $\text{C}=\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{C}$
- z borowodorem (i hydroliza w środowisku kwaśnym lub utlenienie w obecności zasady): $\text{C}=\text{C} + \text{BH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-} \text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{C}$
- z nadmanganianem (na zimno): $\text{C}=\text{C} \xrightarrow[\text{0}^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4} \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\text{C}$
- Z czterotlenkiem osmu (tzw. zabezpieczenie grup, tworzy trwałe wiązanie rozkładane dopiero siarczynem sodu): $\text{C}=\text{C} \xrightarrow{\text{OsO}_4} \text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{C} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\text{C}$

40

Alkeny

- Z nadmanganianem (na gorąco): $\text{C}=\text{C} \xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4} \text{C}=\text{O} + \text{C}(\text{OH})-\text{C}$
- Z ozonem (i potem z wodą w obecności cynku): $\text{C}=\text{C} \xrightarrow{\text{O}_3} \text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{C} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}} \text{C}=\text{O} + \text{C}(\text{OH})-\text{C}$
- Z tlenem (katalizowana srebrem): $\text{C}=\text{C} \xrightarrow[250^\circ\text{C}]{\text{O}_2, \text{Ag}} \text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{C}$ tlenek etylenu (oksiran, epoksyetan)
- Z nadtlenkami organicznymi (mechanizm rodnikowy, powoduje podstawienie bromu pod niżej rzędowy atom węgla): $\text{C}=\text{C} + \text{HBr} \xrightarrow[\text{hv}]{\text{ROOR}} \text{C}(\text{Br})-\text{C}(\text{H})-\text{C}$
- Z bromosukcynoimidem (NBS) (podstawia brom do pozycji obok wiązania podwójnego – tzw. pozycja **alilowa**): $\text{C}=\text{C} \xrightarrow[\text{hv}]{\text{NBS, CCl}_4} \text{C}(\text{Br})-\text{C}(\text{H})-\text{C}$

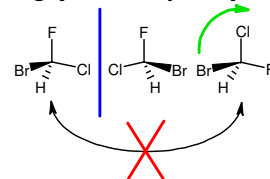
41

Stereoizomeria

Lewa i prawa rękawiczka są swoimi symetrycznymi odbiciami, ale nie są identyczne. Taki rodzaj podobieństwa (nieidentyczne lustrzane odbicie) nazywamy **chiralnością**. Obiekty, których odbicia lustrzane są identyczne nazywamy **achiralnymi**.

Cząsteczka CHBrClF jest chiralna, jej odbicia nie pokrywają się ze sobą bez względu na to, jak się będzie je obracać.

Przynajmniej jeden atom węgla w związku musi mieć cztery różne podstawniki (w tym wodór), aby być **centrum chiralności (*)** (węglem asymetrycznym).



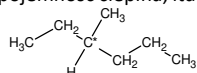
42

Stereoizomeria

Enancjomerami nazywamy stereoizomery tej samej cząsteczki chiralnej (wzajemne lustrzane odbicia).

Enancjomery nie różnią się praktycznie żadnymi właściwościami (takimi jak T_{wrz} , T_{top} , gęstość, barwa, reaktywność ze związkami achiralnymi, pojemność cieplna, itd.).

Racemat to mieszanina dwóch enancjomerów w stosunku 1:1.



Światło spolaryzowane posiada płaszczyzną polaryzacji. Po przejściu takiego światła przez substancję czynną optycznie ta płaszczyzna ulega skręceniu. Enancjomery jednej substancji skręcają tą płaszczyznę w lewo (-) (lewoskrętny) lub w prawo (+) (prawoskrętny enancjomer). Racemat nie skręca płaszczyzny polaryzacji (\pm) (Stąd nazwa izomery optyczne).

43

Stereoizomeria

Enancjomery różnie reagują (szybkość, energia aktywacji) z każdym z enancjomerów związków optycznie czynnych. To powoduje, że wiele związków ma różne efekty biologiczne (biochemiczne), np. lewoskrętny może być lekiem (np. pasuje do jakiegoś białka) a prawoskrętny trucizną (np. blokuje miejsce aktywne jakiegoś enzymu czy białka).

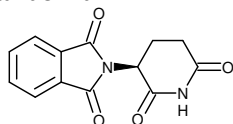
Większość związków w naszym organizmie jest optycznie czynna – cukry, białka, enzymy, DNA, RNA, itd. Co więcej, większość tych związków w naturze występuje tylko jako jeden enancjomer (aminokwasy, cukry, itd.). Sztucznie syntezowane (te „drugie”) enancjomery związków występujących w przyrodzie najczęściej są trujące (w najlepszym przypadku obojętne, bo nie reagują z niczym).

44

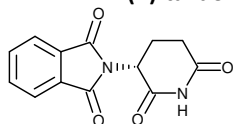
Stereoizomeria

Najstraszniejszym przypadkiem nierówności biologicznej enancjomerów w historii był Talidomid (pod różnymi nazwami handlowymi) – lek przeciwbólowy (i na sen) dla kobiet w ciąży (lata 60. Niemcy, Szwecja). Podawany w formie racematu, izomer R miał działanie lecznicze, izomer S był silnie teratogenny (uszkadzał płody). Do dziś żyje kilka tysięcy osób z niepełnosprawnością spowodowaną tym lekiem.

(S)-talidomid



(R)-talidomid



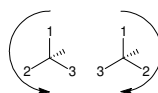
45

Alkiny

Alkiny to węglowodory zawierające przynajmniej jedno wiązanie potrójne. Jest ono jeszcze mocniejsze niż podwójne. Ulega też zbliżonym reakcjom jak wiązanie podwójne, chociaż ich efekt bywa zupełnie inny.

Nazwy alkinów tworzymy podobnie jak alkenów, ale z końcówką **-yn**. Np. etyn - $H-C\equiv C-H$ (częściej nazywany acetylenem), propyn, but-1-yn, but-2-yn, itd.

47



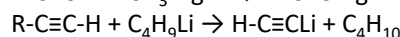
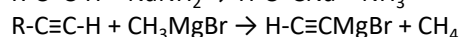
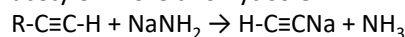
Stereoizomeria

S i R to oznaczenia izomerów w tzw. **konfiguracji absolutnej** (definicja konfiguracji alternatywnej do (+) i (-) – skręcania płaszczyzny polaryzacyjnej światła spolaryzowanego). Wyznacza się ją w oparciu o budowę cząsteczki. Podstawniki węgla asymetrycznego numeruje od największego (1-2-3-4) wg. liczby atomowej atomu znajdującego się bezpośrednio przy nim (np. $Br > Cl > F > H$). Jeśli jest więcej niż jeden atom taki sam, to rozpatruje się liczby atomowe podstawników tych identycznych atomów, itd. (np. $-CH_2CH_2CH_3 > -CH_2CH_3 > -CH_3$). Następnie patrzy się na związek w osi węgiel asymetryczny-4. podstawnik (podstawnik z tyłu) i sprawdza, czy podstawniki 1-2-3 rosną wraz z ruchem wskazówek zegara (izomer R – *rectus* – prawy) czy w przeciwnym do niego kierunku (izomer S – *sinister* – lewy).

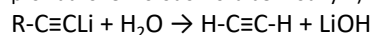
46

Alkiny

Atomy wodoru w alkinach: $R-C\equiv C-H$ są w niewielkim stopniu kwaśne, tzn. w sprzyjających warunkach mogą się odłączać. Oznacza to, że acetylen może tworzyć sole:



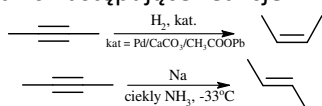
Sole te łatwo rozkładają się (acetylen jest tak słabym kwasem, że nawet woda jest od niego silniejsza i oddaje mu proton; oznacza to także, że wszystkie te reakcje muszą być prowadzone w środowisku bezwodnym):



48

Alkiny

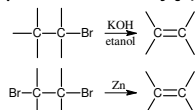
Podobnie jak alkeny, alkiny można uwodornić. Użycie wodoru ze standardowym katalizatorem, np. niklem lub platyną, powoduje uwodornienie alkinu do alkanu (tak jak alkenów). Aby selektywnie otrzymać alkeny *cis* i *trans* należy przeprowadzić następujące reakcje:



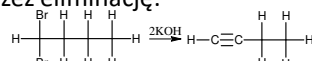
49

Synteza alkenów i alkinów

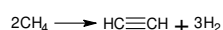
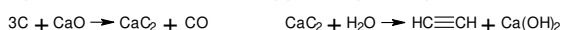
Synteza alkenów poprzez eliminację (odwrócenie reakcji z Br_2 , HBr):



Synteza alkinów poprzez eliminację:



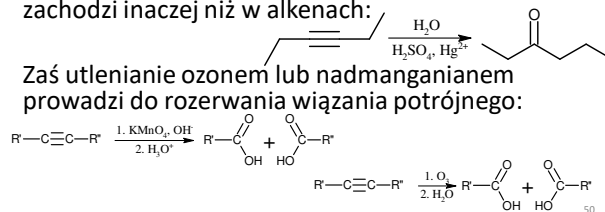
Synteza alkinów na skalę przemysłową (nowa i stara):



51

Alkiny

Reakcja z HBr działa tak samo, jak dla alkenów (brom przyłącza się do wyżej rzędowego węgla). Tak samo również zachodzi reakcja z bromem. Reakcja z HBr w obecności nadtlenków organicznych również podstawią brom do niżej rzędowego węgla, ale tworzy bromoalken. Przyłączenie wody również preferuje dla tlenu wyżej rzędowy węgiel, ale zachodzi inaczej niż w alkenach:

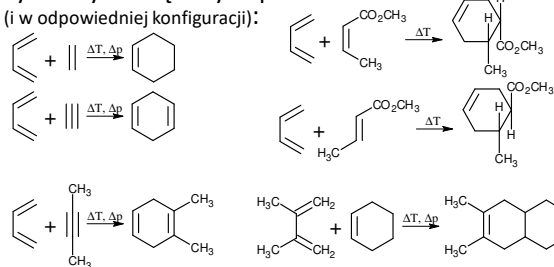


50

Reakcje dienu i cyklizacja

Reakcja dienu (związku z dwoma wiązaniami podwójnymi) i alkinu umożliwia w odpowiednich warunkach utworzenie związków cyklicznych. Odpowiedni dobór dienu lub alkinu umożliwia syntezę związków cyklicznych z żądanymi podstawnikami

(i w odpowiedniej konfiguracji):



52