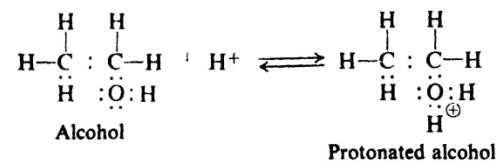


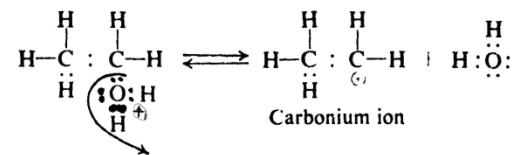
# Wykład 5

# Mechanizm dehydratacji alkoholi

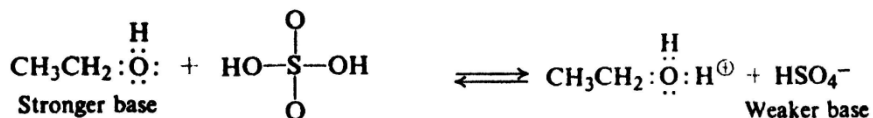
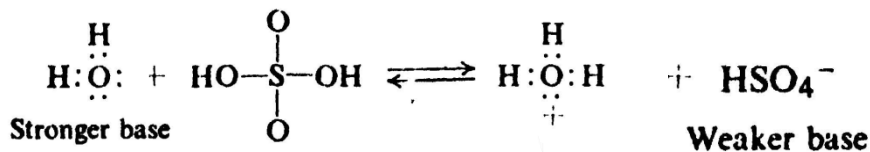
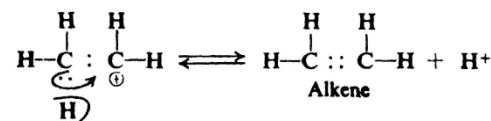
I. Protonowanie



II. odszczepienie cząsteczki wody



III. odszczepienie protonu

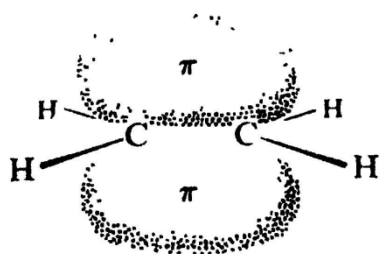
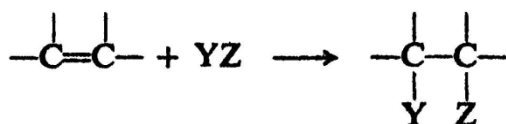


Etap 1

# Reakcje alkenów

Najbardziej reaktywne jest wiązanie podwójne, lub jego sąsiedztwo (węgiel  $\alpha$ )

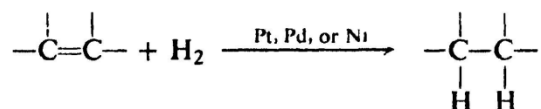
Reakcje addycji (przyłączenia) – nie ma produktów ubocznych



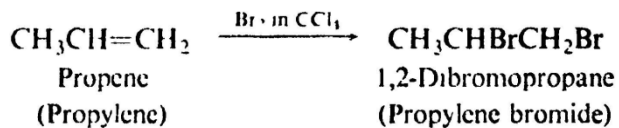
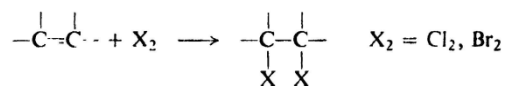
Ponieważ cząsteczka jest otoczona chmurą elektronów  $\pi$ , więc ma ładunek ujemny i spełnia rolę zasady a reagent jest kwasowy (poszukujący elektronów). Takie reagenty są elektrofilowe. Reakcja ta nazywana jest addycją elektrofilową. Jest to addycja elektrofilowego (kwasowego) reagenta do wiązania podwójnego cząsteczki alkenów.

# Reakcje addycji

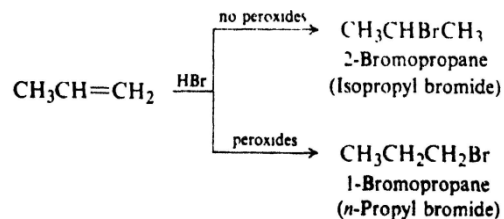
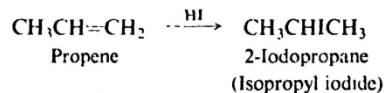
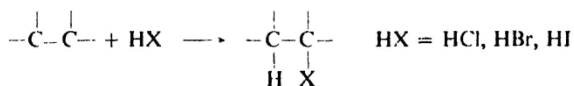
## Addycja wodoru



## chlorowca



## chlorowcowodoru

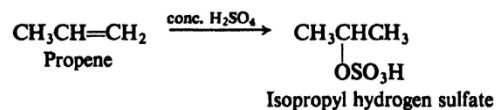
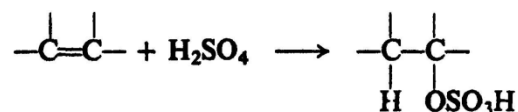


Markovnikov addition

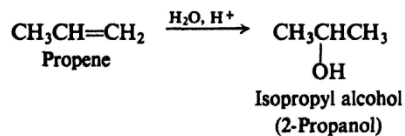
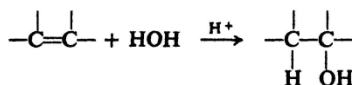
Anti-Markovnikov addition

# Reakcje addycji, c.d.

Addycja kwasu siarkowego (VI)

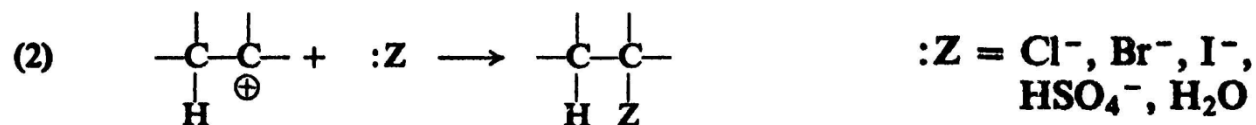
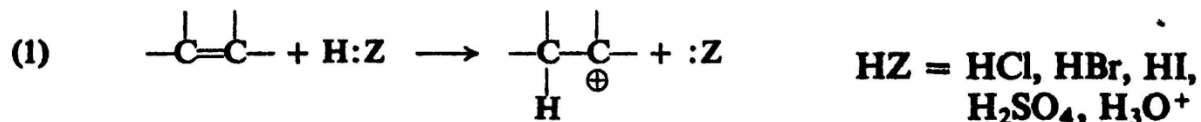


wody



Charakterystycznym etapem jest powstawanie karbokationu, który jest odpowiedzialny za kształt cząsteczki jaka powstaje

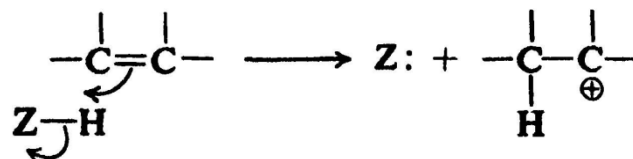
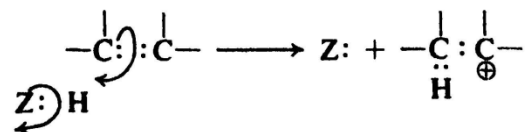
# Mechanizm addycji kwasowego reagenta – addycja elektrofilowa



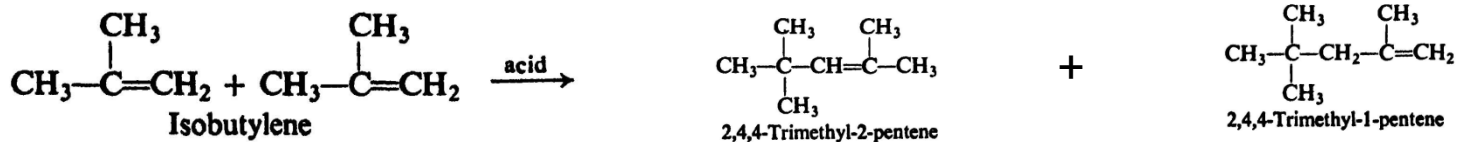
Etap (1) Zachodzi bardzo trudno, decyduje o szybkości przebiegu całej reakcji)  
Zachodzi przeniesienie protonu od 1 zasady (Z) do drugiej (do alkenu). W II. etapie następuje połączenie powstałego karbokationu z zasadą. Kwasowy reagent (proton) atakuje wiązanie alkenów. Zgodnie z tym mechanizmem zachodzą reakcje:  
dimeryzacji (polimeryzacji) i alkilowania

# Dimeryzacja, alkilowanie

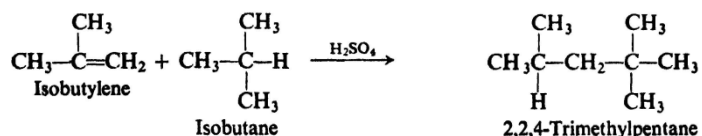
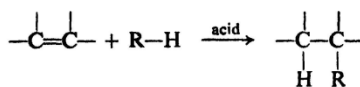
## Electrophilic addition



dimeryzacja



alkilowanie



Kierunek przyłączenia halogenów określa reguła Markownikowa.

Reagent kwasowy, anion kwasowy przyłącza się zawsze do tego atomu węgla w cząsteczce węglowodoru, który jest związany z mniejszą liczbą atomów wodoru.





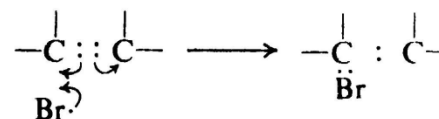
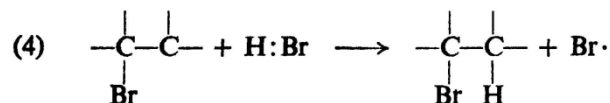
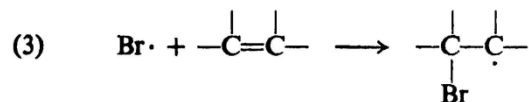
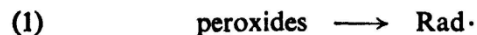
# Addycja wolnorodnikowa

Addycja wolnorodnikowa

Zachodzi wtedy, gdy w środowisku r-cji znajdują się nadtlarki.

Addycja zachodzi według mechanizmu wolnorodnikowego.

Nadtlenki (np. benzoilu) albo wprowadza się albo wytwarzają się one na skutek długiego kontaktu z tlenem. Nadtlarki są nietrwałe, rozpadają się na rodniki, są wybuchowe.



**Free-radical  
addition**

*then (3), (4), (3), (4), etc.*

Jest to reakcja łańcuchowa.

inicjowanie reakcji

wzrost łańcucha

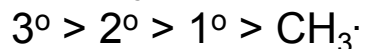
cząsteczka nie rośnie, jak mechanizm dimeryzacji

Proces jest zakończony, gdy wprowadzamy wyłapywacz rodników, albo musi się spotkać z innym rodnikiem.

Addycja ta jest niezgodna z reguła Markownikowa.

# Addycja wolnorodnikowa

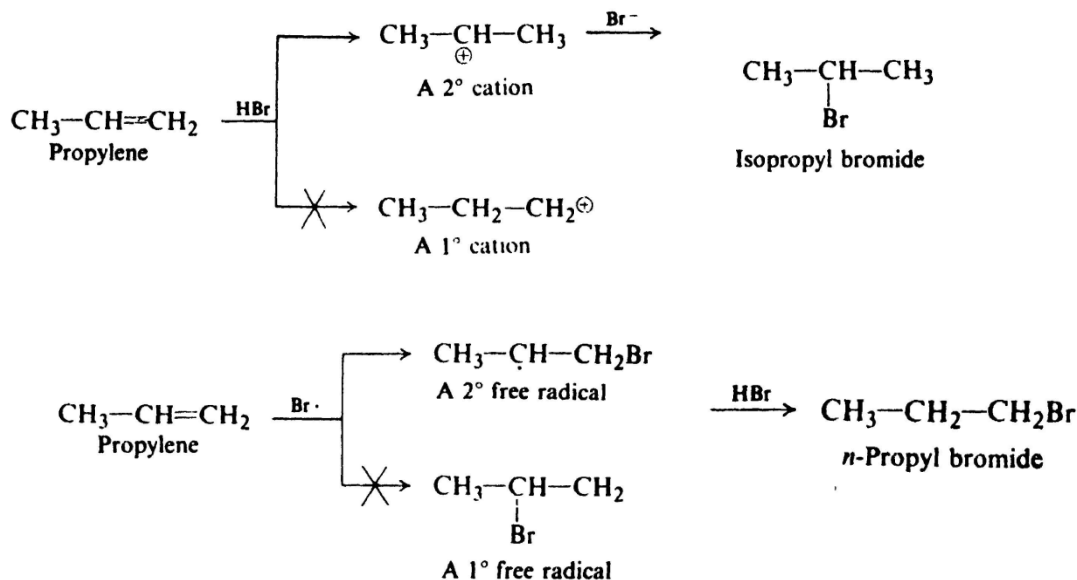
Rodniki uboższe w energię są trwalsze. Najtrwalsze są 3°, później 2°, później 1°.



Addycja wolnorodnikowa jest reakcją, której orientacja jest uzależniona od łatwości tworzenia wolnych rodników.

Wg mechanizmu addycji wolnorodnikowej zachodzi r-cja polimeryzacji etylenu i propylenu prowadząca do polietylenu i polipropylenu.

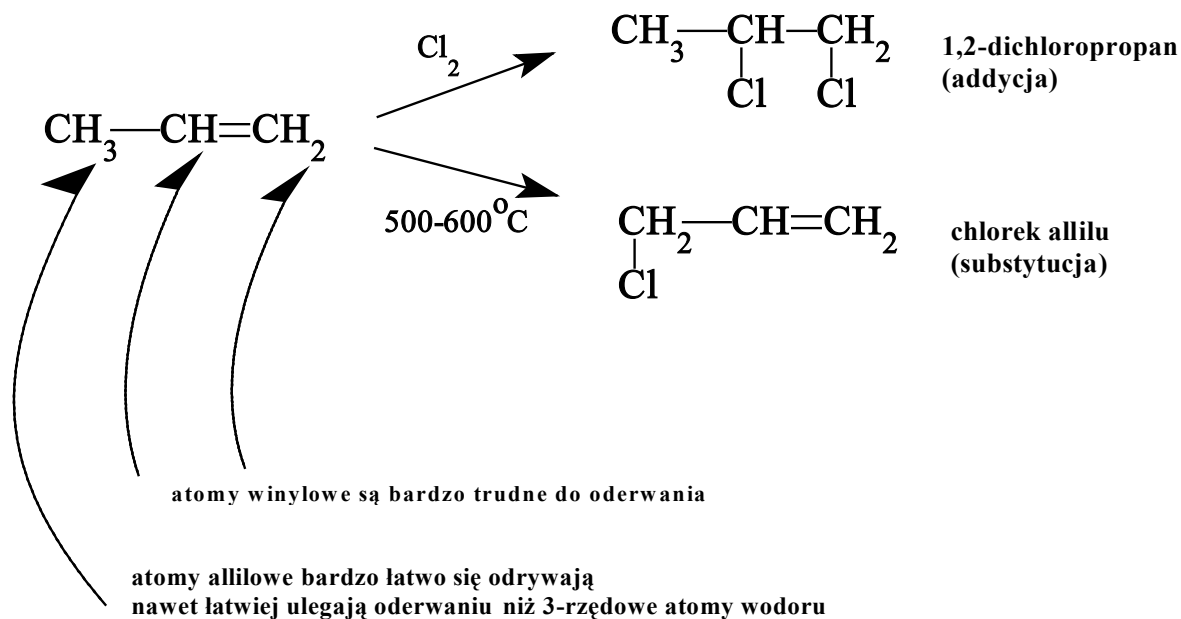
Są niskociśnieniowe (z użyciem katalizatorów, oparte o związki metali przejściowych, powstały łańcuch polimeru ma stereoregularną strukturę) lub wysokociśnieniowe.



# Reakcje substytucji (głównie elektronem halogenu)

Substytucja w łańcuchu alkilowym przy wiązaniu podwójnym, węgiel  $\alpha$ , a nie w wiązaniu podwójnym.

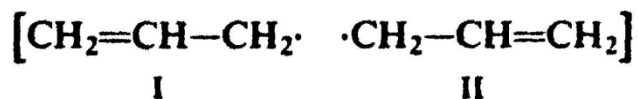
W temp. 500-600°C gazowy propen reaguje z chlorem.



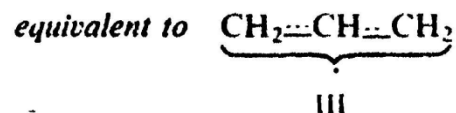
Łatwość oderwania atomów wodoru allilowy > 3° > 2°  
> 1° > CH<sub>3</sub>· > winylowy

# Rezonans

Trwałość rodnika allilowego tłumaczy się teorię rezonansu. Częsteczkę można przedstawić za pomocą dwóch lub więcej struktur o takim samym rozmieszczeniu jąder atomowych a różnym rozmieszczeniu elektronów (im więcej tym lepiej). Częsteczka jest hybrydą wszystkich struktur. Hybryda rezonansowa jest trwalsza od wszelkich struktur granicznych.

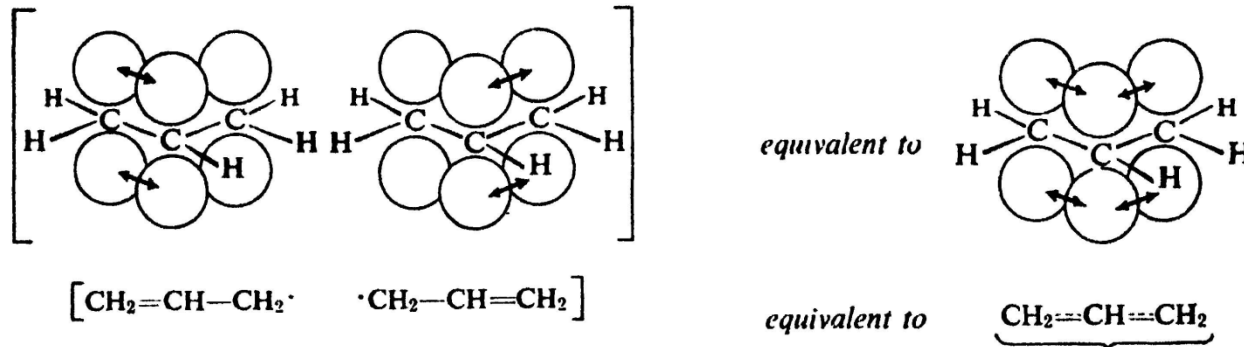


struktury graniczne



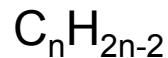
hybryda

# Rodnik alilowy – struktura graniczna



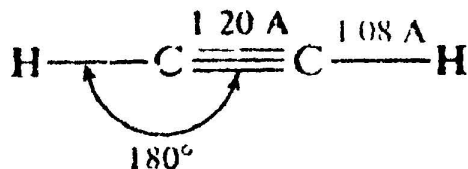
Rzeczywista struktura nie odpowiada strukturom granicznym, lecz jest strukturą pośrednią i odpowiada strukturze III. W rodniku alilowym nie ma jednego wiązania pojedynczego, jednego wiązania podwójnego, ale są 2 identyczne wiązania pośrednie. Każdy węgiel ma dodatkowy orbital p, które przenikają się i tworzą jedną ciągłą chmurę elektronów  $\pi$  nad i jedną pod płaszczyzną wiązania. Są one całkowicie zdelokalizowane. Mogą się przemieszczać. Zdolność elektronów do zdelokal. przejawia się zwiększoną mocą wiązań i zwiększoną mocą cząsteczki. Elektrony należą jednocześnie do trzech atomów węgla. Hiperkoniugacja obejmuje orbitale  $\sigma$  i p lub  $\pi$  i p.

# ALKINY I DIENY



Najprostszym przedstawicielem jest etyn (acetylen)  $C_2H_2$

W cząsteczce acetyleny atom C jest w stanie hybrydyzacji sp



Cząsteczka jest liniowa, wszystkie 4 atomy leżą w linii prostej.

Suma 2 prostopadłych do siebie orbitali p tworzy chmurę w kształcie pierścienia.

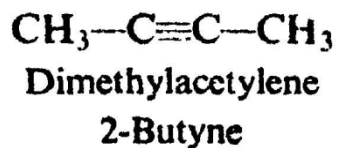
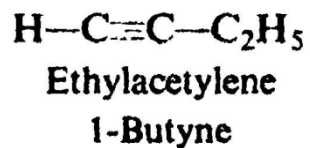
Potrójne wiązanie w acetylenie składa się z jednego  $\sigma$  i dwóch  $\pi$ .

Długość wiązania  $C \equiv C$  wynosi 0,121 nm (w etylenie 0,134 nm, w etanie 0,153 nm). Długość wiązań C-H wynosi 0,108 nm.

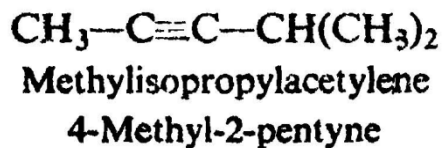
# Szereg homologiczny alkinów

1. etyn (acetylen)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
2. propyn	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
3. 1-butyn	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
4. 1-pentyn	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
5. 1-heksyn	$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
6. 1-heptyn	$\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

Od butynu pojawia się izomeria położeniowa (wiązana z różnym położeniem wiązania potrójnego)



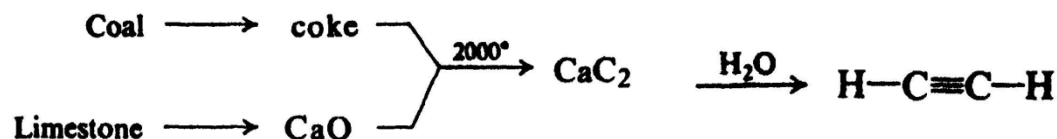
Może być też izomeria łańcuchowa.



# Metody otrzymywania alkinów

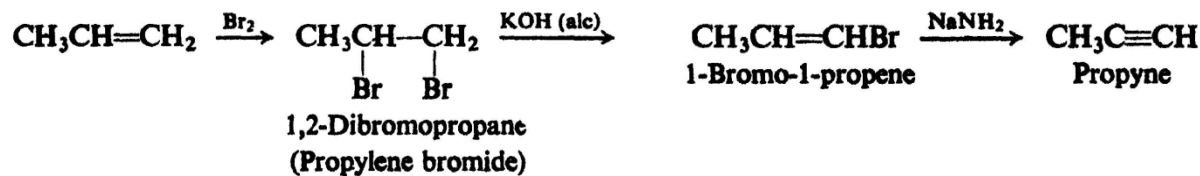
Metody przemysłowe

CaO + koks →



Metody syntetyczne

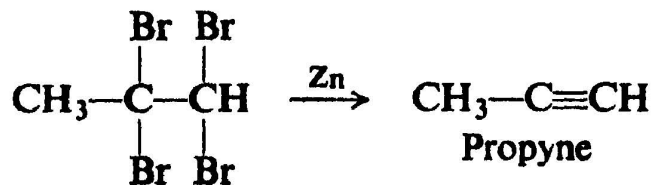
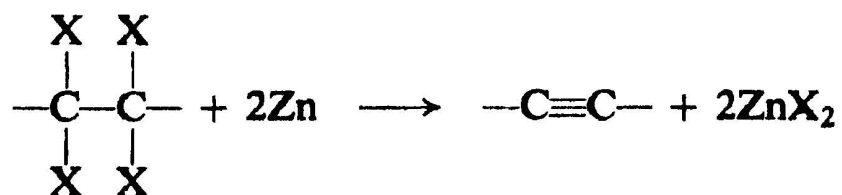
dehydrohalogenacja dihalogenoalkanów





# Metody otrzymywania alkinów , c.d.

dehalogenacja tetrahalogenoalkanów

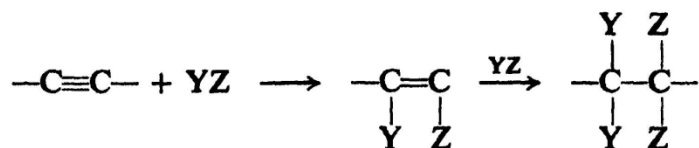


Butle acetylenowe – to skroplony acetylen zaabsorbowany na gąbczastej masie gdyż sam jest bardzo wybuchowy.

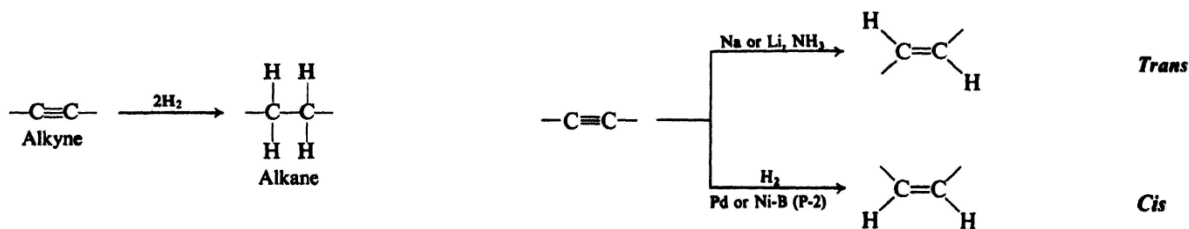
# Reakcje alkinów

Alkiny podobnie alkeny ulegają addycji elektrofilowej, gdyż elektrony elektrony  $\pi$  są łatwo dostępne.

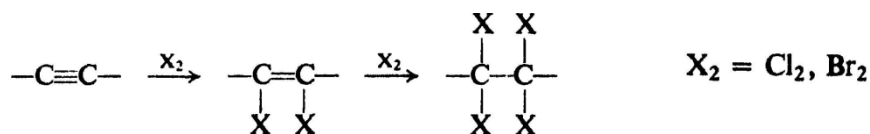
Reakcje addycji



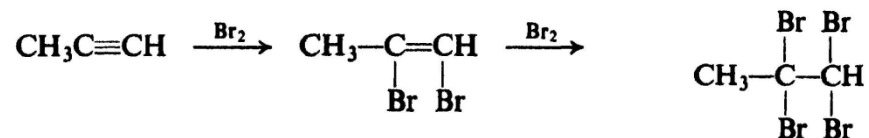
1. Addycja wodoru



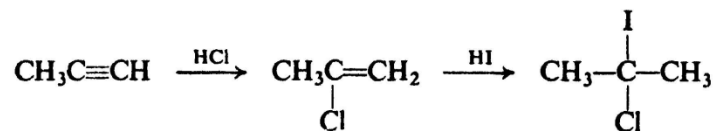
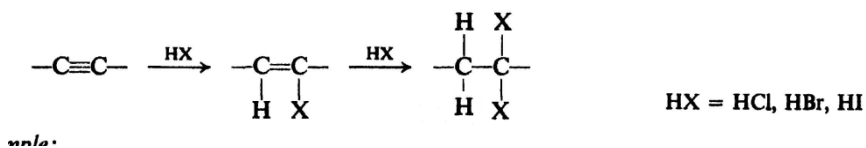
2. Addycja halogenów



# Reakcje alkinów c.d.

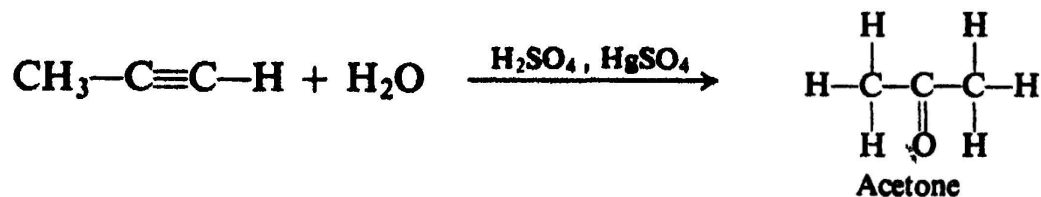
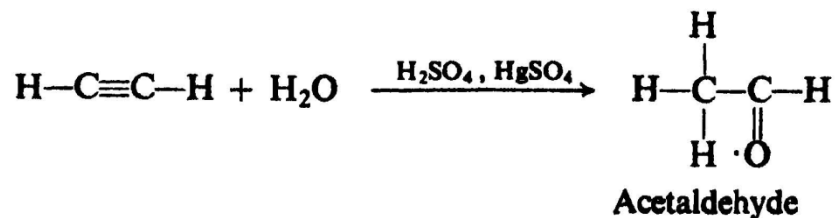
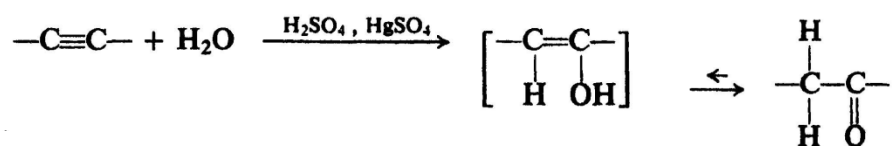


## 3. Addycja halogenowodoru

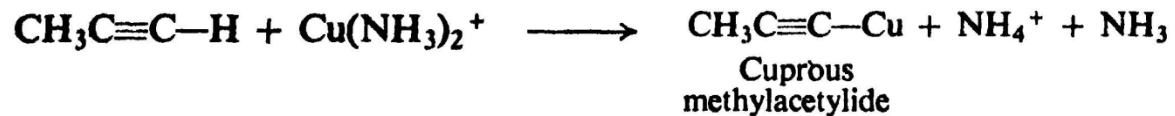
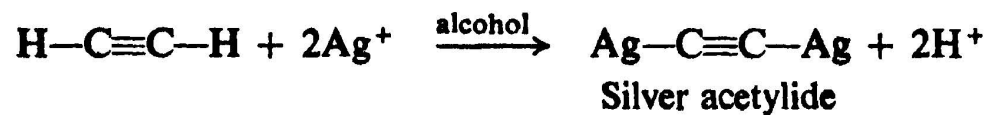


#### 4. Addycja wody (hydratacja)

Atom C związany wiązaniem potrójnym wykazuje znaczną kwasowość tj. odznacza się skłonnością do odszczepiania jonu wodoru.



5. Powstawanie acetylenków (w reakcji z metalami ciężkimi)



# Dieny

Dieny są alkenami, których cząsteczki zawierają 2 podwójne wiązania C=C. Zasadnicze właściwości dienów są takie jak alkenów.

Nazwy systematyczne dienów tworzy się jak nazwy alkenów, z tym, że dodaje się końcówkę „dien” oraz na początku 2 cyfry wskazujące położenie 2 wiązań podwójnych.

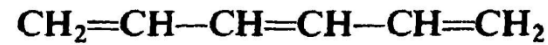
np.



**1,3-Butadiene**



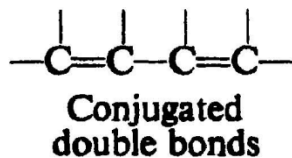
**1,4-Pentadiene**



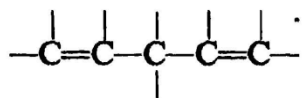
**1,3,5-Hexatriene**

# Podział dienów

Dzielią się na 3 klasy:



Sprzężony układ wiązań



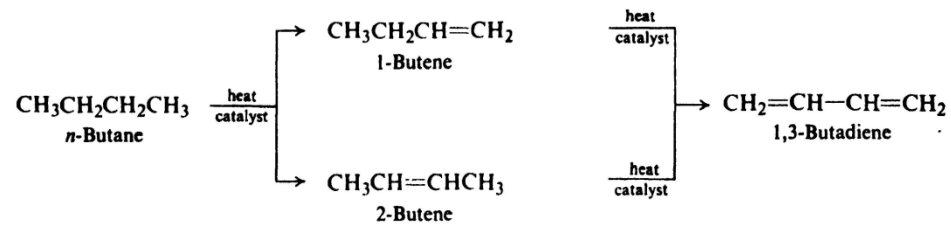
izolowany układ wiązań



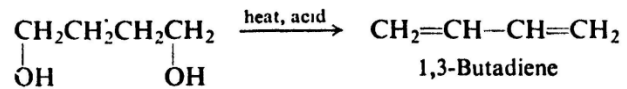
skumulowany układ wiązań,  
występuje w związkach zwanych allenami

# Otrzymywanie dienów

1. w krakingu



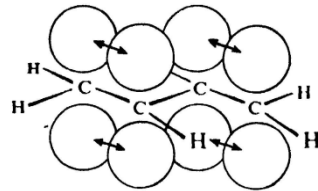
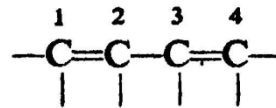
2. z glikoli (znacznie droższa)



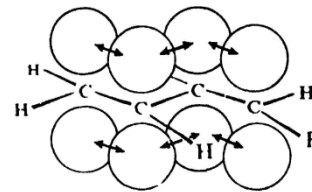
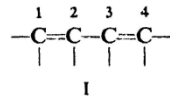


# Rezonans w dienach

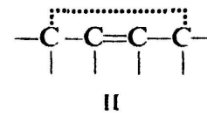
W cząsteczce 1,3-butadienu, delokalizacja elektronów jest pełna i cząsteczka jest bardzo stabilna.



Tworzenie się podwójnych wiązań



Tworzenie się sprzężonego układu wiązań



Hybryda rezonansowa struktur I i II