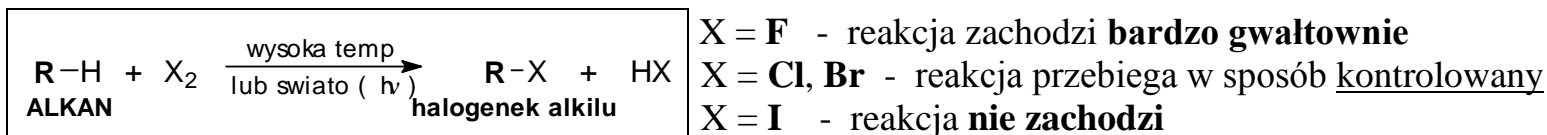


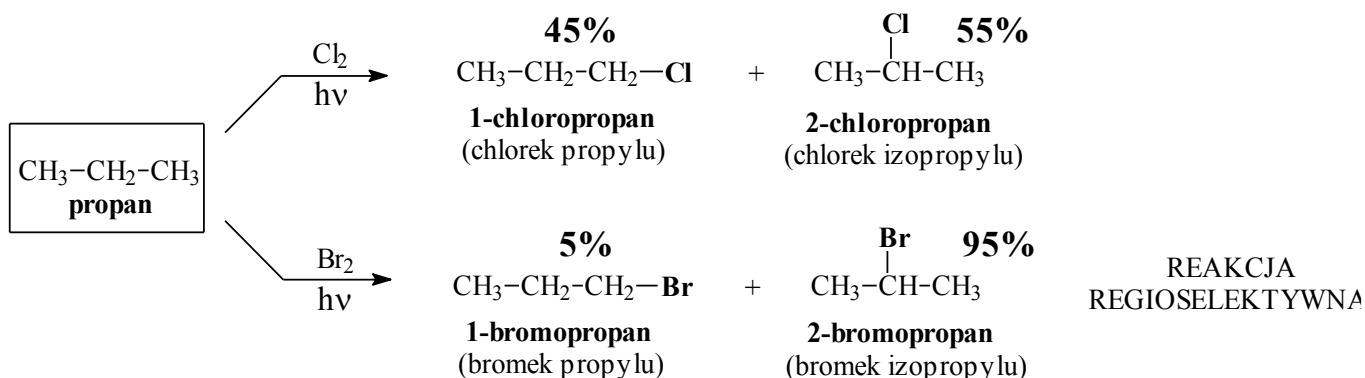
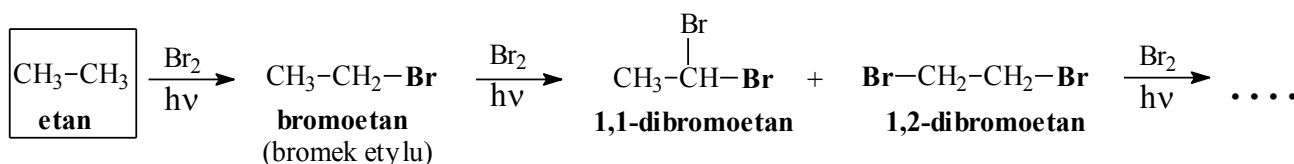
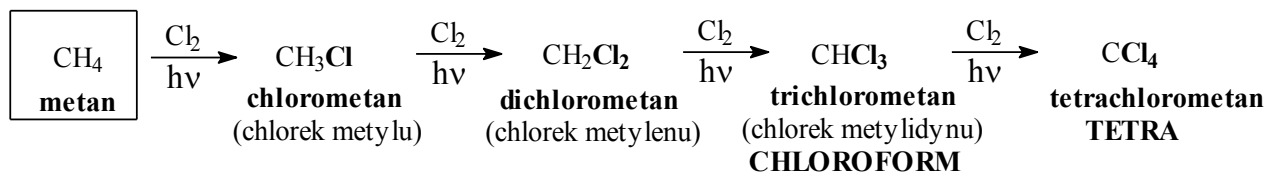


Własności chemiczne

1. Reakcja z FLUOROWCAMI (fluorowanie wolnorodnikowe)



Przykłady:



DEFINICJA

Reakcję nazywamy REGIOSELEKTYWNA, jeżeli jeden z możliwych jej produktów powstaje w dużej przewadze.

Reakcja **bromowania** propanu jest **regioselektywna**, natomiast reakcja chlorowania propanu wykazuje niski stopień regioselektywności

Stosunek stałych szybkości wymiany **POJEDYNCZEGO** atomu wodoru w zależności od **rzędowości** atomu węgla: (czynnik KINETYCZNY)

Dla reakcji chlorowania: $k_{\text{I rz}} : k_{\text{II rz}} : k_{\text{III rz}} = 1 : 3,8 : 5$

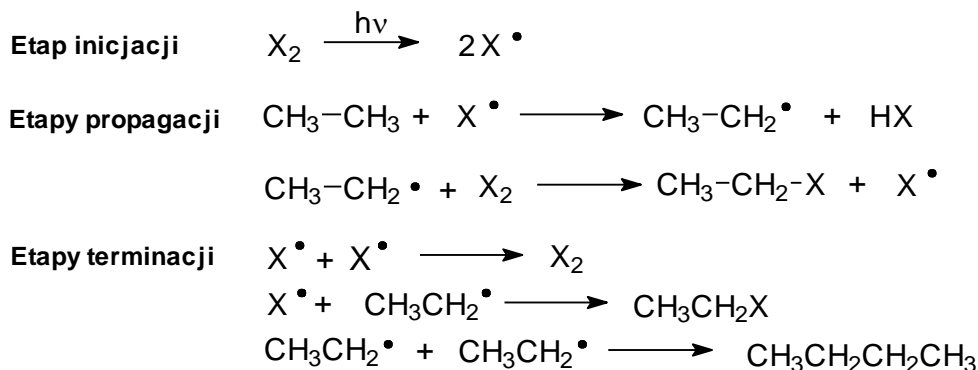
Dla reakcji bromowania: $k_{\text{I rz}} : k_{\text{II rz}} : k_{\text{III rz}} = 1 : 80 : 1600$

Stosunek tworzących się produktów zależy także od liczby równocennych atomów wodoru, w wyniku podstawienia których tworzy się konkretny rozważany produkt (czynnik PRAWOPODOBIENSTWA)

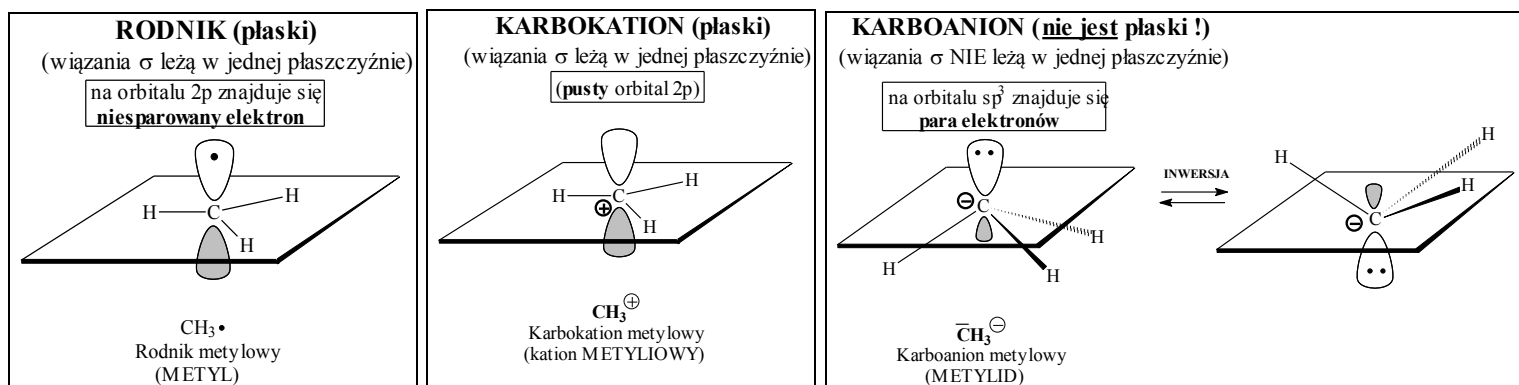
MECHANIZM (Halogenowanie wolnorodnikowe)

(na przykładzie reakcji halogenowania ETANU)

X = Cl lub Br

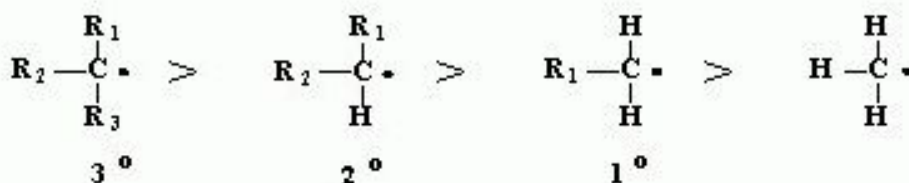


Budowa **RODNIKA** metylowego CH_3^\bullet (porównanie z budową **KARBOKATIONU** metylowego CH_3^+ i **KARBOANIONU** metylowego CH_3^-)



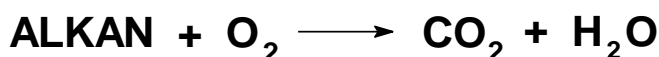
Trwałość wolnych rodników wzrasta ze wzrostem rzędowości (wiąże się to z faktem zmniejszania się energii dysocjacji wiązania C-H ze wzrostem rzędowości atomu węgla)

Wiązanie	Energia dysocjacji [kJ/mol]
$CH_3 - H$	435
$CH_3CH_2 - H$	410
$\begin{array}{c} H \\ \\ CR_2CHCH_3 \end{array}$	398
$\begin{array}{c} H \\ \\ CR_3CCH_3 \\ \\ CR_3 \end{array}$	381



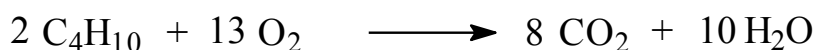
UWAGA: Rodniki oraz karboaniony NIE ULEGAJĄ reakcjom PRZEGRUPOWANIA (w przeciwieństwie do karbokationów).

2. Reakcje spalania



Reakcja ta ma przebieg rodnikowy

Przykład:





REAKCJE Z CHLOREM I BROMEM

skład mieszaniny poreakcyjnej

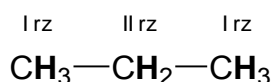
Obliczenia składu mieszaniny poreakcyjnej przy założeniu, że powstają tylko **MONOFLUOROWCOPOCHODNE**

CHLOROWANIE (na przykładzie propanu)

W cząsteczce **PROPANU** występują DWIE GRUPY równocennych atomów wodoru:

GRUPA I : 6 atomów wodoru przy dwóch **I-rzędowych** atomach węgla

GRUPA II : 2 atomy wodoru przy **II-rzędowym** atomie węgla



Zatem powstaną dwie **MONOCHLOROPOCHODNE** o następującej budowie:



Stosunek ilościowy produktów (molowy i zarazem wagowy, gdyż produkty są izomerami):

$$[\text{A}] : [\text{B}] = (6 \cdot 1) : (2 \cdot 3,8) = 6 : 7,6 \quad (\text{korzystamy z faktu, że: } k_{\text{I rz}} : k_{\text{II rz}} = 1 : 3,8)$$

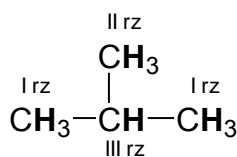
Zatem w produktach reakcji będzie $(6 \cdot 100\%) / 13,6 = 44\%$ produktu **A**
 i $(2 \cdot 3,8 \cdot 100\%) / 13,6 = 56\%$ produktu **B**

BROMOWANIE (na przykładzie izobutanu)

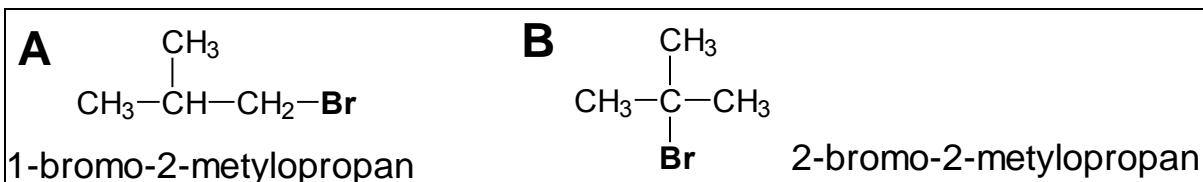
W cząsteczce **IZOBUTANU** występują DWIE GRUPY równocennych atomów wodoru:

GRUPA I : 9 atomów wodoru przy trzech **I-rzędowych** atomach węgla

GRUPA II : 1 atom wodoru przy **III-rzędowym** atomie węgla



Zatem powstaną dwie **MONOBROMOPOCHODNE** o następującej budowie:



Stosunek ilościowy produktów (molowy i zarazem wagowy gdyż produkty są izomerami):

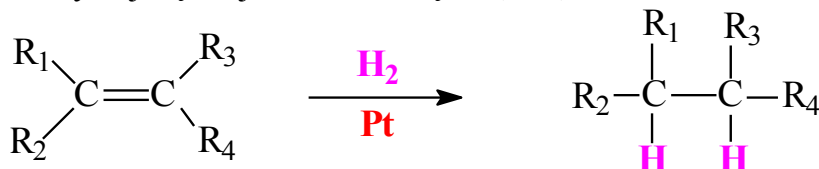
$$[\text{A}] : [\text{B}] = (9 \cdot 1) : (1 \cdot 1600) = 9 : 1600 \quad (k_{\text{I rz}} : k_{\text{III rz}} = 1 : 1600)$$

Zatem w produktach reakcji będzie: $(9 \cdot 100\%) / 1609 = 0,6\%$ produktu **A**
 $(1600 \cdot 100\%) / 1609 = 99,4\%$ produktu **B**

Alkeny

Własności chemiczne

1) **Redukcja katalityczna** wiązania π (redukcja alkenów do alkanów). Jako katalizatory najczęściej stosowane są: **Pt, Pd, Ni**.



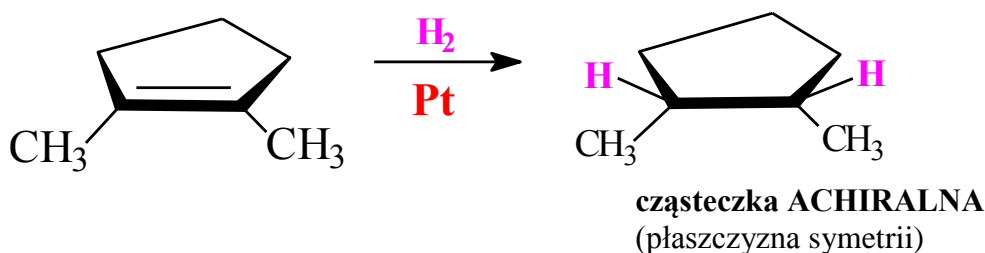
Definicje: Reakcję nazywamy **STEREOSPECYFICZNA** jeżeli z **różnych** stereoizomerycznych substratów tworzą się w niej **różne** stereoizomeryczne produkty.

Reakcję nazywamy **STEREOSELEKTYWNA** gdy **wybrane** (lecz nie wszystkie możliwe) stereoizomeryczne produkty tworzą się w niej w przewadze

Reakcja katalitycznej redukcji alkenów jest **STEREOSPECYFICZNA** oraz **STEREOSELEKTYWNA** (addycja „cis”):
(dwa atomy **H** przyłączają się do **PŁASKIEJ** cząsteczki alkenu **OD TEJ SAMEJ STRONY**)

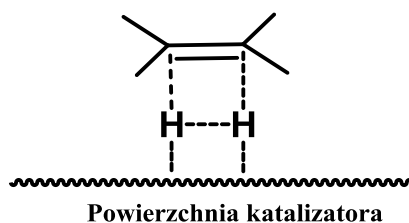
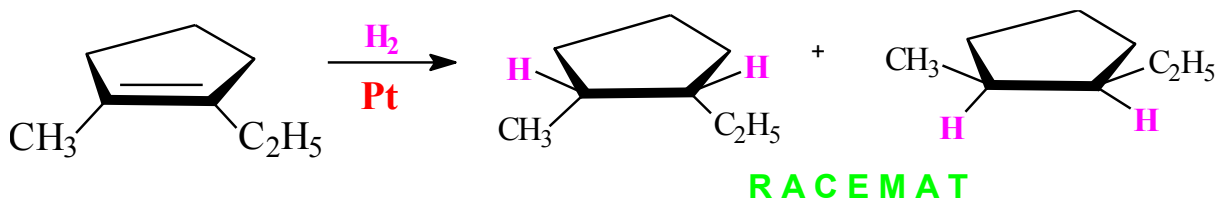
A) w reakcji **1,2-dimetylocyklopentenu** z wodorem wobec **Pt** tworzy się

optycznie NIECZYNNY cis - 1,2-dimetylocyklopentan



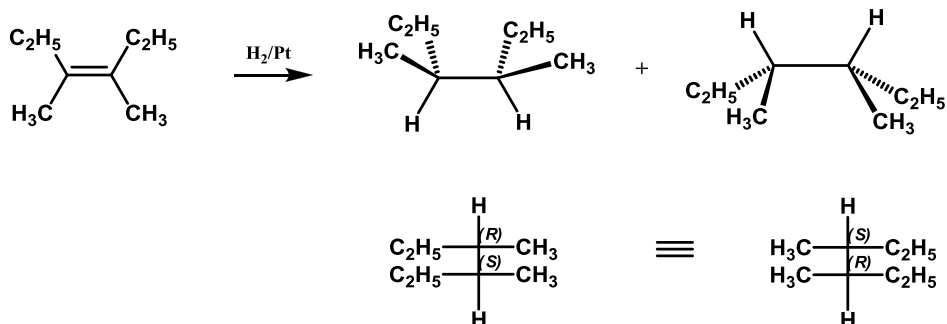
B) w reakcji **1-etylo-2-metylocyklopentenu** z wodorem wobec **Pt** tworzy się

RACEMICZNY cis - 1-etylo-2-metylocyklopentan



C) w reakcji katalitycznej redukcji (**Z**)-3,4-dimetyloheks-3-enu tworzy się

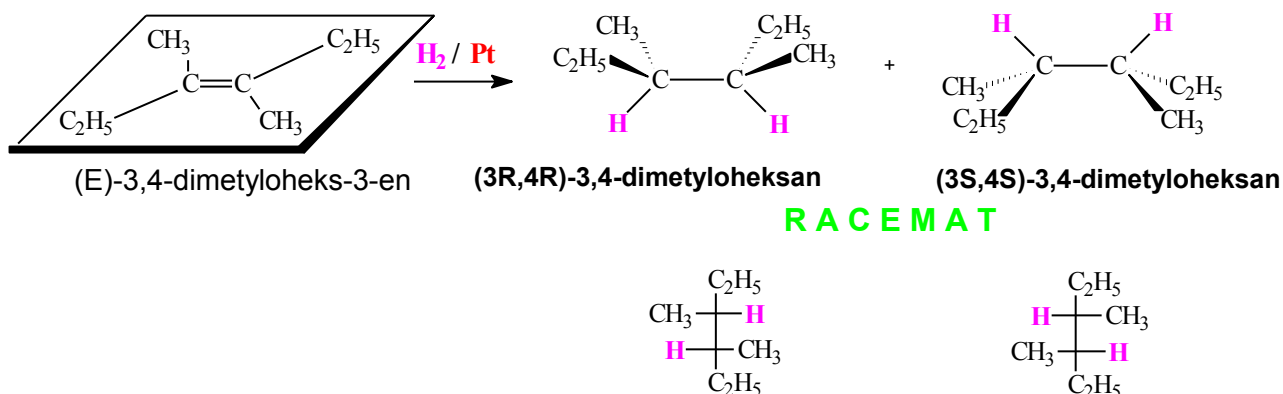
optycznie NIECZYNNY mezo-3,4-dimetyloheksan



cząsteczka **ACHIRALNA** (płaszczyzna symetrii)

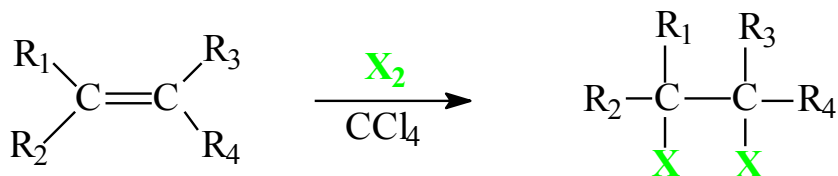
D) w reakcji katalitycznej redukcji (**E**)-3,4-dimetyloheks-3-enu tworzy się

MIESZANINA RACEMICZNA złożona z
(**3R,4R**) - dimetyloheksanu oraz (**3S,4S**)-3,4-dimetyloheksanu

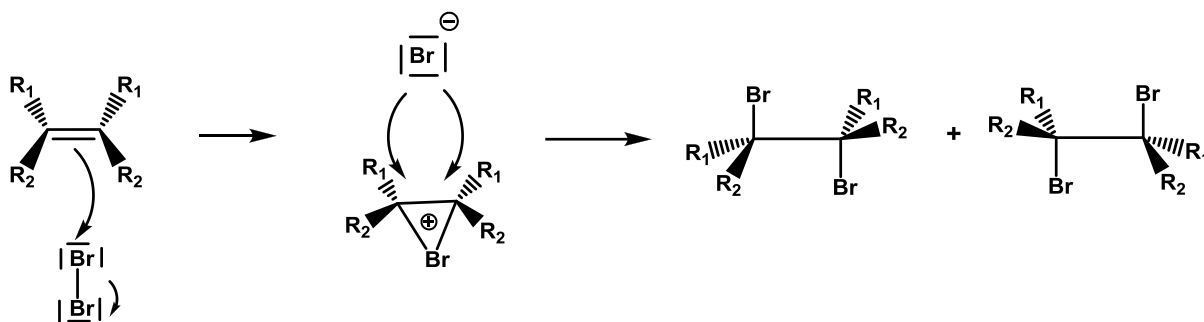


2) Reakcje addycji elektrofilowej do wiązania π reakcja ma **MECHANIZM JONOWY**. Czynnikiem atakującym **ELEKTROFIL** (cząsteczka zawierająca całkowity lub cząstkowy ładunek dodatni) jest para elektronowa tworząca wiązanie π

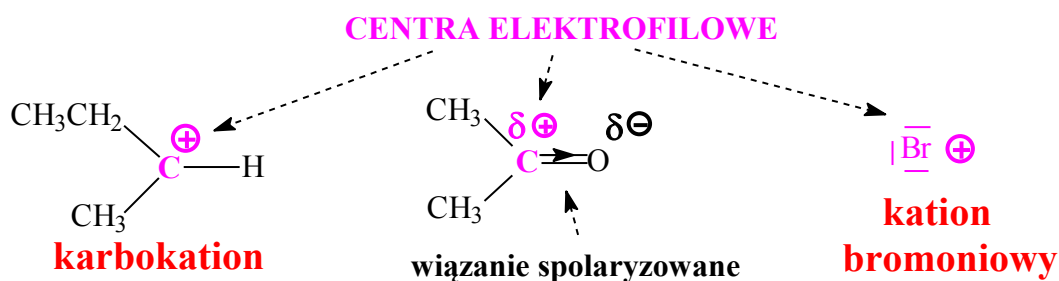
2a. ADDYCJA FLUOROWCA (HALOGENU) - chloru, bromu lub jodu - w **środowisku niewodnym** (np. w CCl_4 jako rozpuszczalniku). Tworzą się odpowiednie **DIFLUOROWCOPOCHODNE WICYNALNE** (zawierające atomy fluorowca przy **sąsiednich atomach węgla**). Reakcja przebiega **bardzo szybko** w **POKOJOWEJ temperaturze** (bez naświetlania)



Reakcja addycji fluorowca jest **STEREOSPECYFICZNA**
 oraz **STEREOSELEKTYWNA** (addycja „trans”)
 (dwa atomy X przyłączają się do PŁASKIEJ cząsteczki alkenu **OD PRZECIWNÝCH STRON**)



Przykłady elektrofilów



ALKENY odbarwiają roztwór bromu w CCl_4

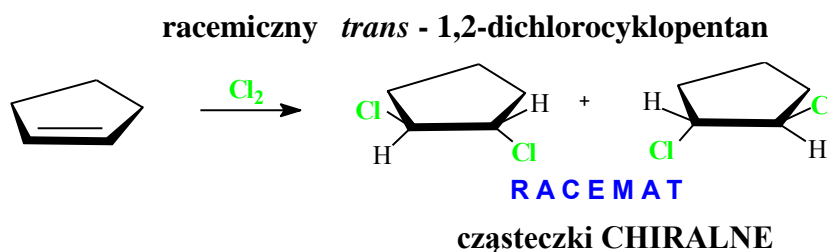
Reakcja **odbarwiania** roztworu BROMU z CCl_4 (lub w chloroformie) jest wykorzystywana w **chemii analitycznej** (jako tzw. **reakcja próbówkowa**) do szybkiego odróżniania węglowodorów NIENASYCONÝCH od węglowodorów nasyconych. Efektym wizualnym w tej reakcji jest **ZANIK BARWY ROZTWORU**. Przykładowo dwa związki:



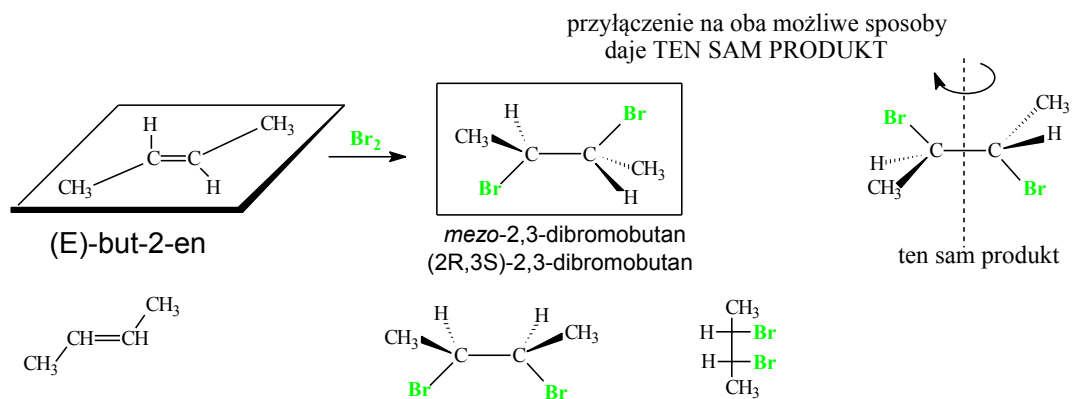
różnią się tym, że **pierwszy z nich odbarwia roztwór BROMU**, zaś **drugi nie daje tego efektu**.

Przykłady:

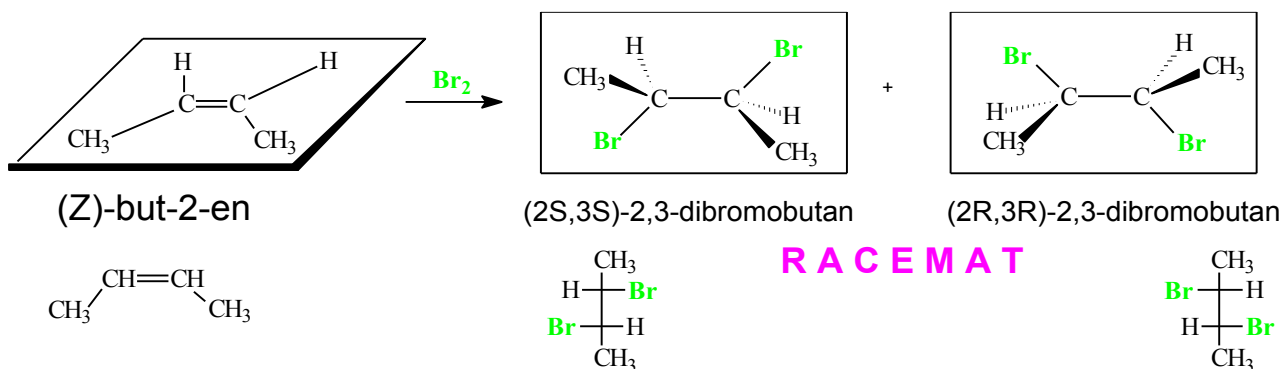
A) w reakcji **cyklopentenu z chlorem** tworzy się



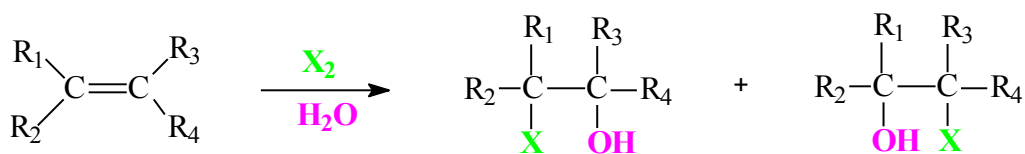
B) w reakcji **(E)-but-2-enu** z bromem tworzy się **mezo-2,3-dibromobutan**



C) w reakcji **(Z)-but-2-enu** z bromem tworzy się **racemiczny 2,3-dibromobutan**

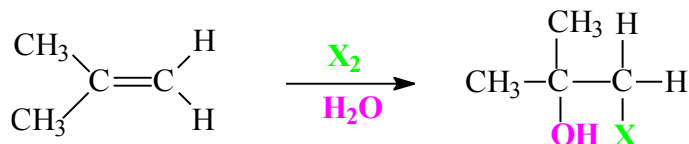


2b. ADDYCJA FLUOROWCA (HALOGENU) w środowisku wodnym. Tworzą się **FLUOROWCOHYDRYNY (HALOGENOHYDRYNY)**



Gdy atomy węgla sp^2 różnią się rzędowością
reakcja jest REGIOSELEKTYWNA.

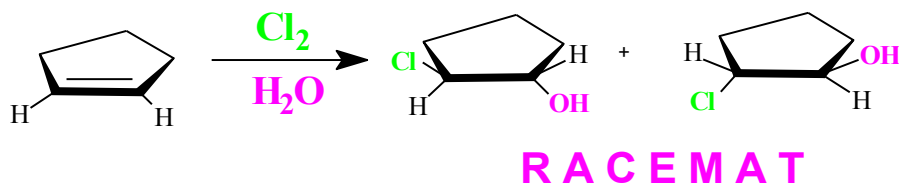
W przewodzie tworzy się regioizomer z grupą - OH przy atomie węgla o wyższej rzędowości.



Reakcja jest STEREOSPECYFICZNA i STEREOSELEKTYWNA
(addycja „trans”)

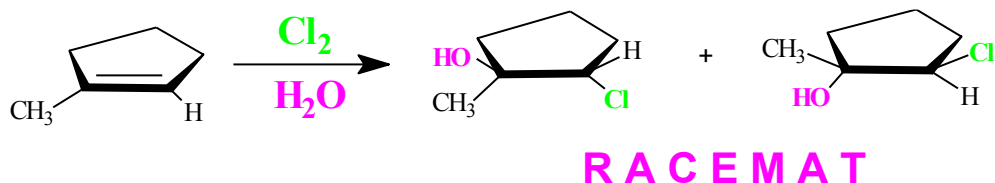
A) W reakcji **cyklopentenu** z **chlorem** w środowisku **wodnym** tworzy się racemiczny **trans - 2-chlorocyklopentanol**

(**BRAK REGIOSELEKTYWNOŚCI**, tworzą się **tylko 2 produkty**, ponieważ **substrat jest symetryczny**)



B) w reakcji **1-metylocyklopentenu** z **chlorem** w środowisku **wodnym** tworzy się racemiczny **2-chloro-1-metylocyklopent** w którym atom **chloru** i grupa **OH** są w położeniu **trans**

(REAKCJA **JEST** REGIOSELEKTYWNA ponieważ 2 atomy węgla sp^2 różnią się rzędowością)



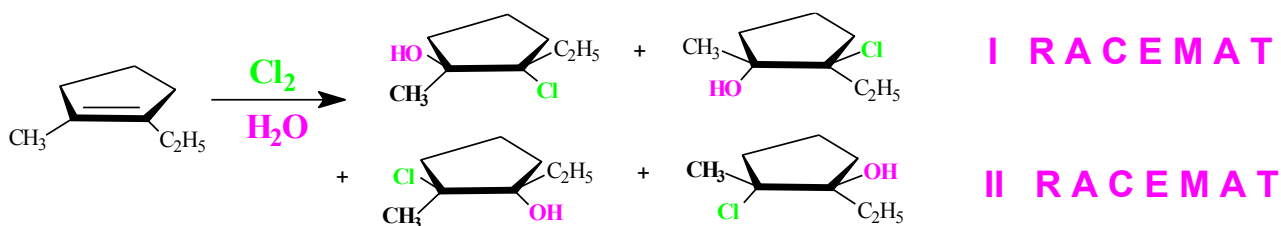
C) w reakcji **1-etylo-2-metylocyklopentenu** z **chlorem** w środowisku **wodnym** tworzą się **2 racematy** (czyli 4 produkty):

racemiczny **2-chloro-2-etylo-1-metylocyklopentanol**
(w którym atom **chloru** i grupa **OH** są w położeniu **trans**)

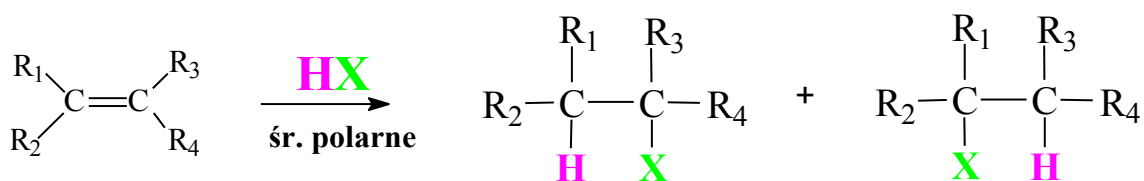
oraz

racemiczny **2-chloro-1-etylo-2-metylocyklopentanol**
(w którym atom **chloru** i grupa **OH** są także w położeniu **trans**)

BRAK REGIOSELEKTYWNOŚCI gdyż oba atomy węgla sp^2 nie różnią się rzędowością

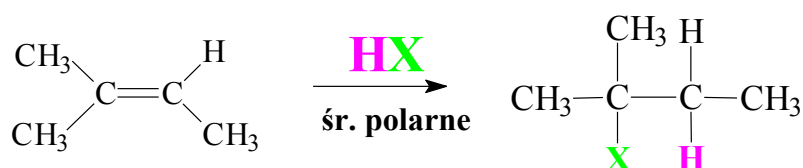


2c. **ADDYCJA FLUOROWCOWODORU w środowisku polarnym.** W reakcji tworzą się **MONOfuorowc pochodne**



Gdy atomy węgla sp^2 różnią się rzędowością reakcja jest REGIOSELEKTYWNA. W przewadze tworzy się regioizomer, w **którym atom fluorowca przyłączony jest do atomu węgla o WYŻSZEJ rzędowości**. (inaczej: *atom wodoru przyłącza się do bardziej uwodornionego atomu węgla* czyli: do o mniej podstawionego atomu węgla sp^2).

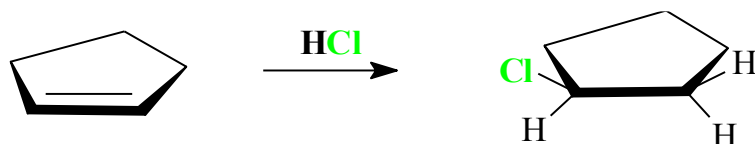
Reguła ta nazywa się **regułą MARKOWNIKOWA**



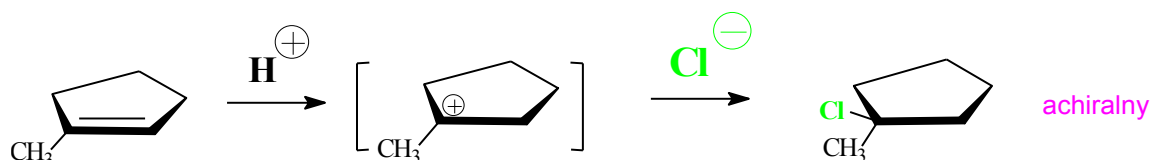
Reakcja **NIE JEST STEREOSPECYFICZNA ani STEREOSELEKTYWNA** ponieważ biegnie poprzez stadium **płaskiego karbokationu**, który może być atakowany przez **anion fluorowca** z jednakowym prawdopodobieństwem z obu stron

Przykłady:

A) w reakcji **cyklopentenu** z kwasem solnym tworzy się **chlorocyklopentan**

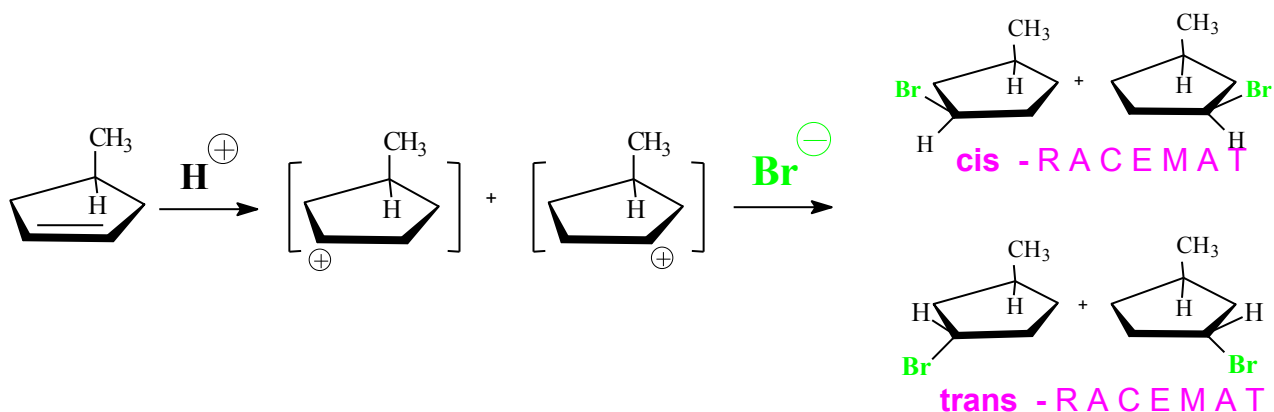


B) addycja elektrofilowa chlorowodoru do **1-metylocyklopentenu** daje **achiralną monochloropochodną** (reg. Markownikowa)

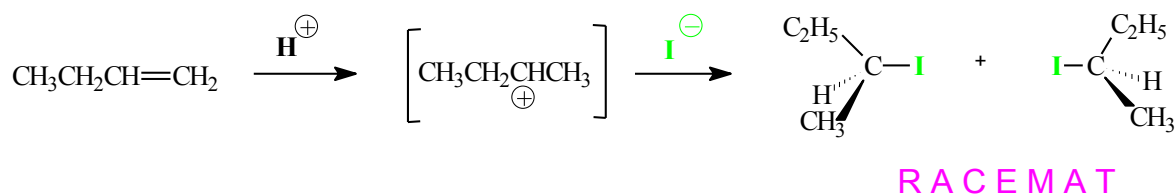


C) addycja bromowodoru do achiralnego **4-metylocyklopentenu** daje **mieszaninę czterech stereoizomerów**.

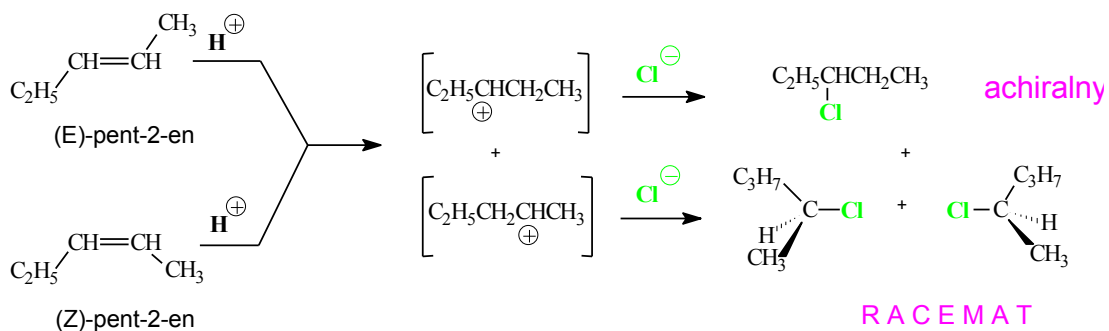
(2 RACEMATY)



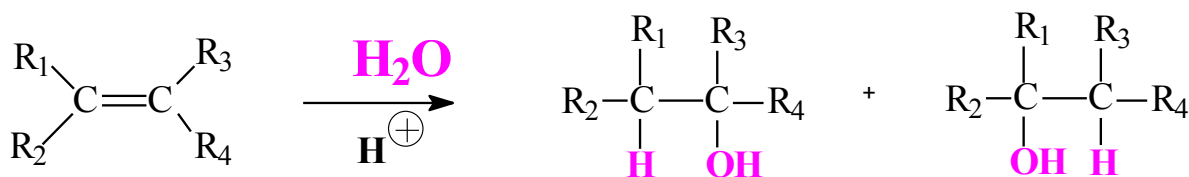
D) addycja jodowodoru do **but-1-enu** daje **racemiczny jodek sec-butyłu** (reguła Markownikowa)



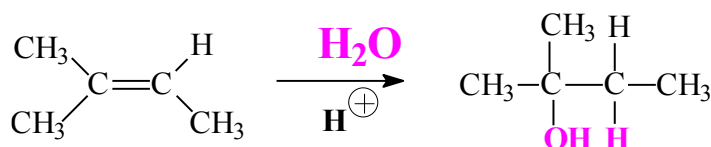
E) addycja chlorowodoru zarówno do (**E**) jak i (**Z**) - **pent-2-enu** prowadzi do mieszaniny tych samych trzech produktów: **achiralnego 3-chloropentanu** i **racemicznego 2-chloropentanu**



2d. **ADDYCJA WODY w środowisku kwaśnym.** Tworzą się alkohole



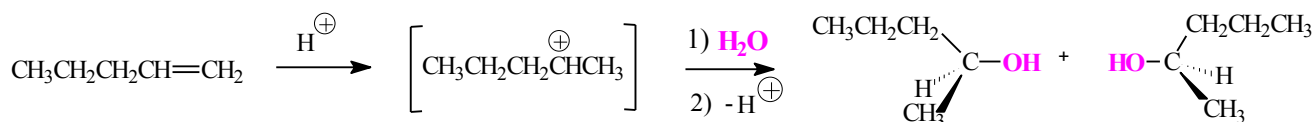
Gdy atomy węgla sp^2 różnią się rzędowością reakcja jest REGIOSELEKTYWNA. W przewadze tworzy się regioizomer, w którym grupa hydroksylowa przyłączona jest do atomu węgla o WYŻSZEJ rzędowości. (reg. MARKOWNIKOWA)



Reakcja **NIE JEST STEREOSPECYFICZNA** ani STEREOSELEKTYWNA ponieważ biegnie poprzez stadium **płaskiego karbokationu**, który może być atakowany przez **cząsteczkę wody** z jednakowym prawdopodobieństwem z obu stron

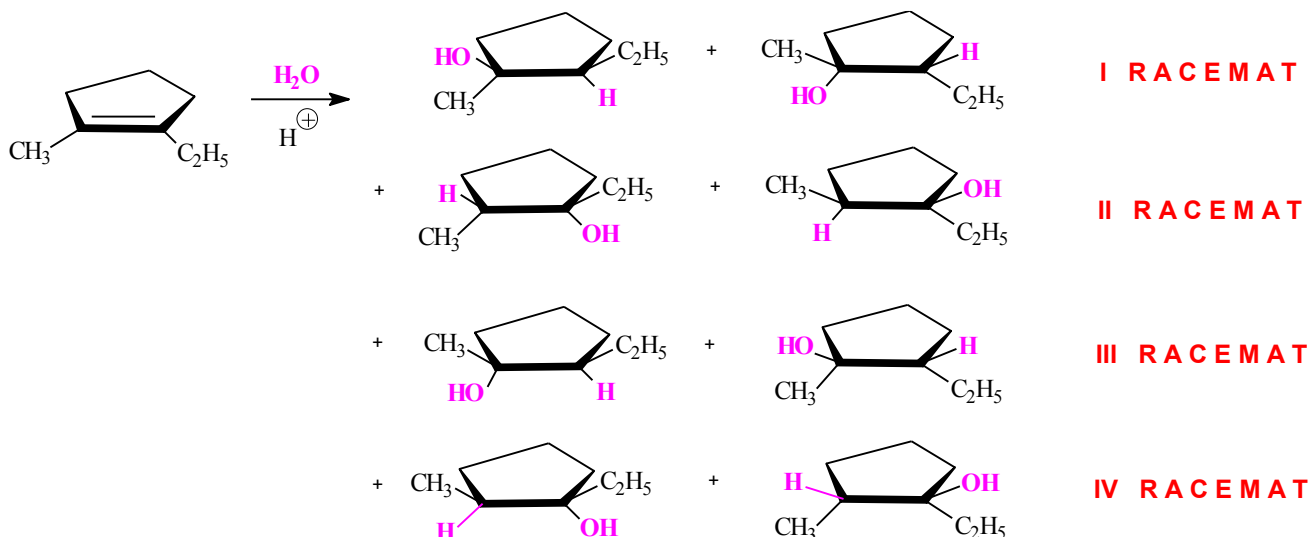
Przykłady:

A) addycja **wody** (wobec H^+) do **pent-1-enu** daje **racemiczny** pentan-2-ol (reguła Markownikowa)



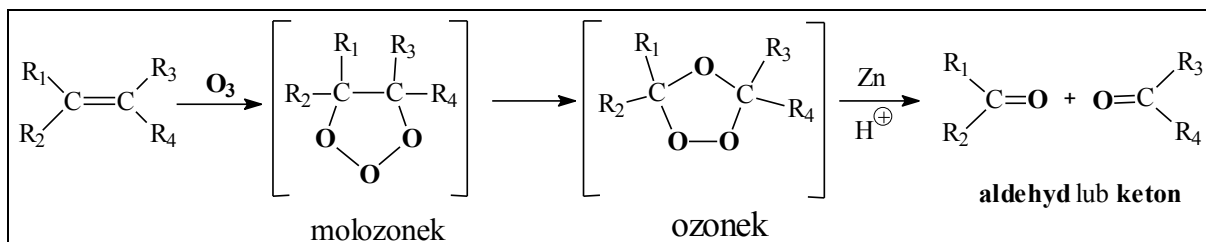
B) addycja **wody** (wobec H^+) do **1-etylo-2-metylocyklopentenu** prowadzi do **mieszanki ośmiu produktów**.

(**BRAK REGIOSELEKTYWNOŚCI I STEREOSPECYFICZNOŚCI**)

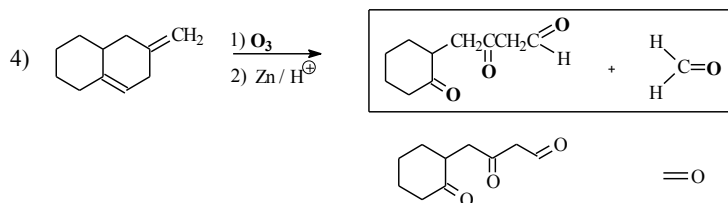
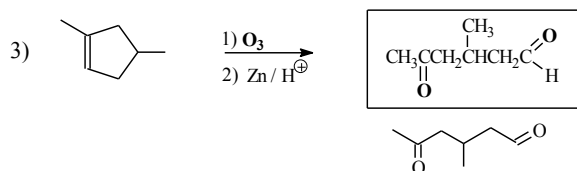
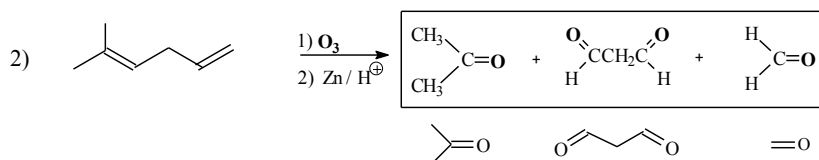
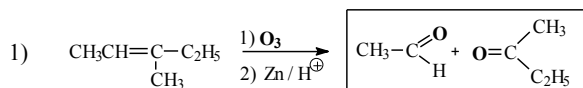


3) REAKCJE UTLENIANIA

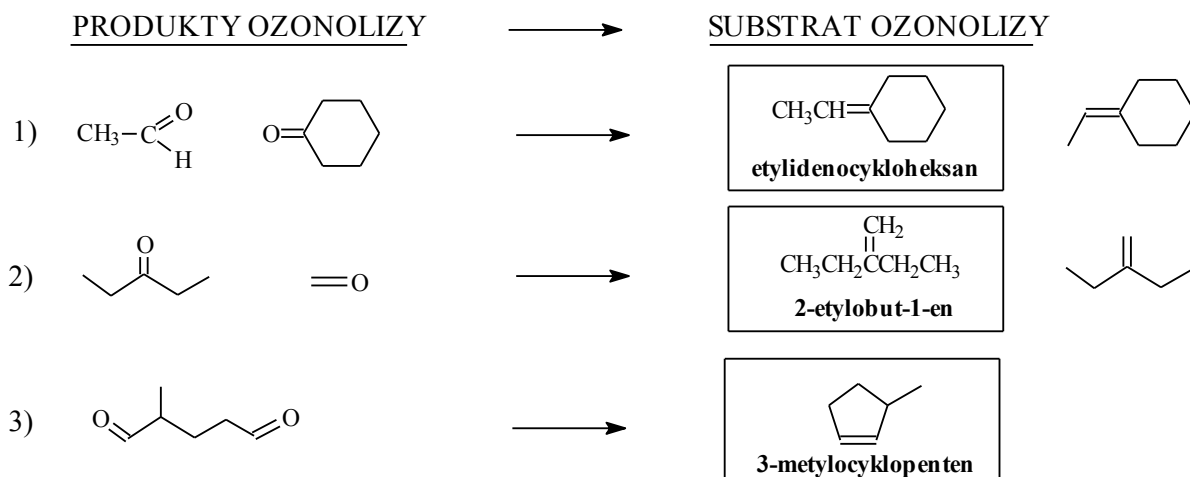
3a. REAKCJA OZONOLIZY polega na reakcji alkenu z ozonem i następczej redukcji ozonku cynkiem w środowisku kwaśnym do aldehydów lub ketonów



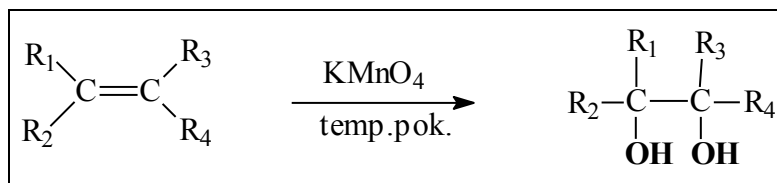
Przykłady:



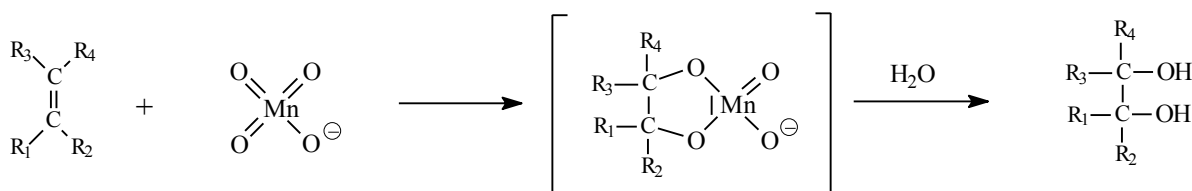
Reakcja ozonolizy pozwala ustalać budowę alkenu drogą identyfikacji utworzonych w tej reakcji aldehydów lub ketonów.



3b. Reakcja z wodnym roztworem KMnO_4 w temp. pokojowej. Tworzą się **wicynalne diole** (związki zawierające dwie grupy hydroksylowe przy sąsiednich atomach węgla)

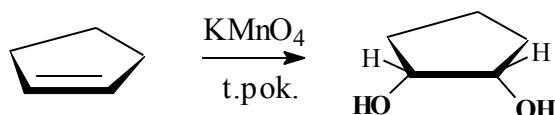


Reakcja jest **STEREOSPECYFICZNA** (addycja „cis”)

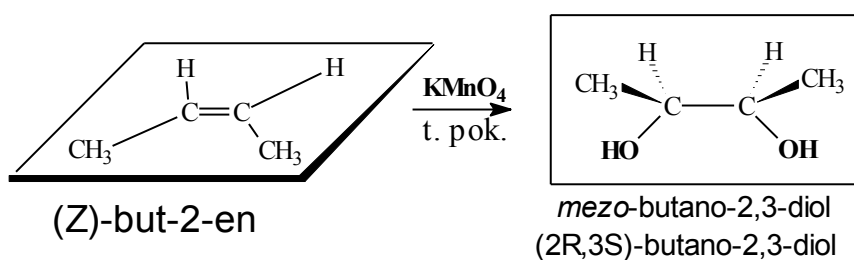


Przykłady:

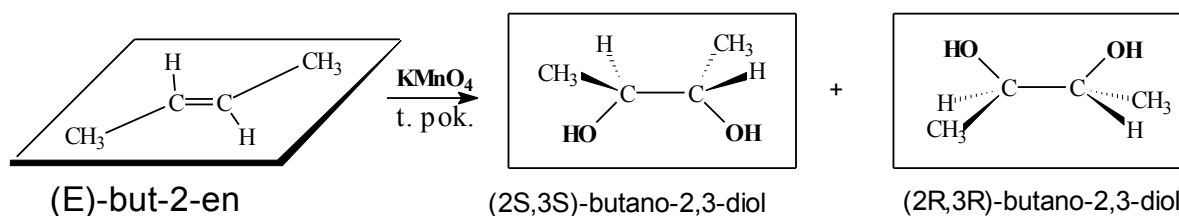
A) w reakcji cyklopentenu z wodnym roztworem KMnO_4 tworzy się optycznie nieczynny cis - 1,2-cyklopentanodiol



B) (*) w reakcji (Z)-but-2-enu z wodnym roztworem KMnO_4 tworzy się *mezo*-butano-2,3-diol



C) (*) w reakcji (E)-but-2-enu z wodnym roztworem KMnO_4 tworzy się racemiczny butano-2,3-diol

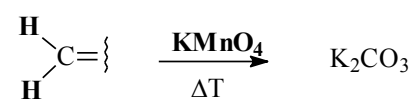
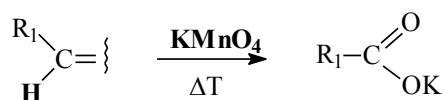
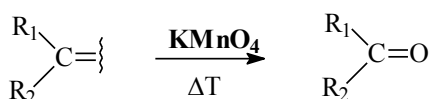


3c. **REAKCJA Z WODNYM ROZTWOREM KMnO_4 W TEMPERATURZE WRZENIA.** Reakcja przebiega z całkowitym rozerwaniem podwójnego wiązania. Można ją przeprowadzać w środowisku obojętnym (w tym przypadku środowisko reakcji zmienia się najczęściej w miarę postępu reakcji na zasadowe) lub w kwaśnym. Anion MnO_4^- redukuje się w środowisku obojętnym (zasadowym) do MnO_2 , zaś w środowisku kwaśnym do jonu Mn^{2+} .

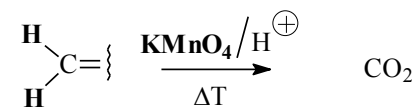
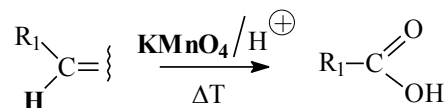
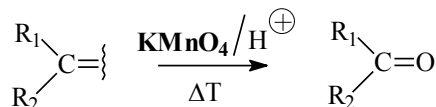
Atom węgla sp^2 może utleniać się w tej reakcji do anionu węglanowego (w środowisku kwaśnym do dwutlenku węgla), grupy karboksylanowej (karboksylowej w środowisku kwaśnym) lub karbonylowej w zależności od liczby związanych z nim atomów wodoru:

W środowisku obojętnym

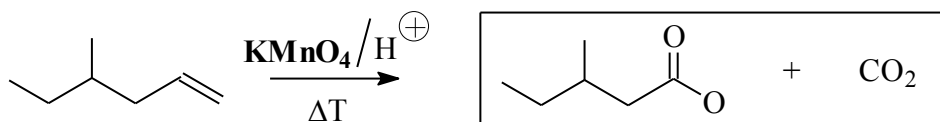
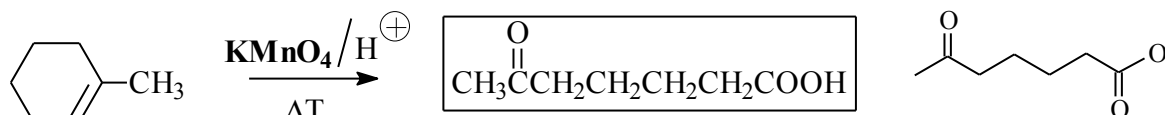
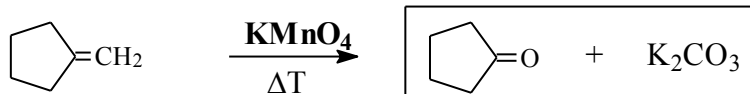
(na początku reakcji)



W środowisku kwaśnym



Przykłady:



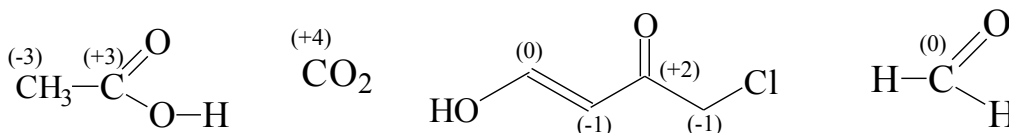
DOBIERANIE WSPÓLCZYNNIKÓW W REAKCJACH REDOKS:

Dobór współczynników w reakcjach redoks w chemii organicznej bazuje na pojęciu **liczby utlenienia atomu węgla**. Liczbę tę oblicza się jako sumę udziałów wnoszonych przez poszczególne wiązania tworzone przez ten atom. Wiązanie atomu węgla z atomem bardziej elektroujemnym wnosi udział **(-1)**, wiązanie z drugim atomem węgla wnosi udział **(0)** zaś wiązanie z atomem bardziej elektroujemnym od atomu węgla wnosi udział **(+1)**. Najczęściej występujące w związkach organicznych atomy wnoszą następujące udziały:

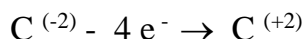
<u>atom</u>	<u>H</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>S</u>	<u>P</u>	<u>Cl</u>	<u>Br</u>
<u>I</u>								
<u>udział</u>	-1	0				+1		

W przypadku wiązań wielokrotnych tworzonych przez rozpatrywany atom węgla wiązanie **n-krotne** traktuje się tak, jak **n wiązań pojedynczych**

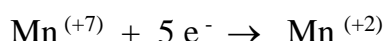
Przykłady: Liczby utlenienia atomów węgla są podane w nawiasach



WSPÓLCZYNNIKI w organicznych reakcjach redoks dobiera się - podobnie, jak w chemii nieorganicznej - w oparciu o bilans elektronów dla tzw. „równań połówkowych”. W przypadku, gdy np. atom węgla utleniając się zmienia liczbę utlenienia np. z (-2) na (+2), równanie połówkowe zapisuje się następująco:



Dla reagentów nieorganicznych używa się znanego pojęcia stopnia utlenienia traktując go jako równorzędny z liczbą utlenienia. Gdy np. atom manganu redukując się zmienia stopień utlenienia z (+7) na (+2), równanie połówkowe zapisuje się następująco:



Następnie bilansuje się elektrony uzyskując (po ew. skróceniu) współczynniki przy utleniaczu i reduktorze. Pozostałe współczynniki dobiera się bilansując poszczególne atomy. Możliwe są tu różne sposoby. Jeden z nich składa się z następujących etapów:

- 1) bilans atomów **metali** nie zmieniających stopnia utlenienia
- 2) bilans atomów **niemetali** innych niż węgiel, wodór i tlen (nie zmieniających stopnia utlenienia)
- 3) bilans **tlenu** (lub wodoru). W bilansie tym ustala się pozycję i liczbę cząsteczek wody
- 4) bilans **wodoru** (tlenu) - jako bilans sprawdzający

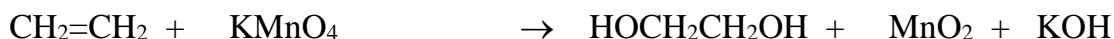
Przykłady:

A) Reakcja utlenienia etylenu (etenu) za pomocą KMnO_4 w temp. pokojowej.

Etap I. Ustalenie substratów i produktów reakcji

Produktem organicznym tej reakcji jest **etanodiol** (glikol etylenowy:- $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Ponieważ reakcja zaczyna się w środowisku obojętnym więc jon MnO_4^- redukuje się do **ditlenku manganu** a ponadto należy złożyć zmianę pH na zasadowe w miarę postępu reakcji czyli - jako jeden z produktów reakcji przyjąć **wodorotlenek potasu** (jedynie w

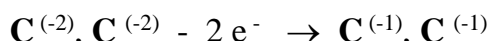
wyjątkowych przypadkach w trakcie przebiegu reakcji środowisko nie zmienia się i pozostaje obojętne). Można zatem napisać wstępnie następujące równanie bez współczynników:



W reakcjach redoks reagentami są też na ogół cząsteczki WODY. Najczęściej są one PRODUKTAMI ale mogą być także SUBSTRATAMI reakcji. Ich pozycja w równaniu jest na razie nieznana i wyniknie z bilansu przedostatniego pierwiastka (tlenu lub wodoru)

Etap II. Bilans elektronowy

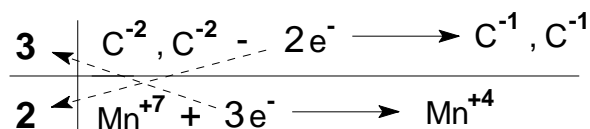
Liczby utlenienia atomów węgla w etenie wynoszą (-2), zaś w glikolu etylenowym - (-1). Zatem reakcja półkowa dla atomów węgla ma postać:



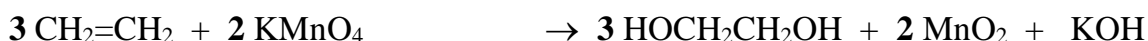
Równanie półkowe dla manganu ma postać:



Zapisujemy oba równania jedno pod drugim i mnożymy tak aby uzyskać równe liczby elektronów.

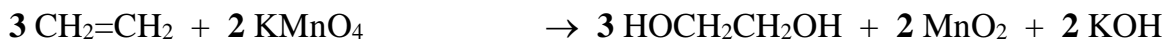


Na tym etapie w równaniu można wpisać następujące współczynniki:

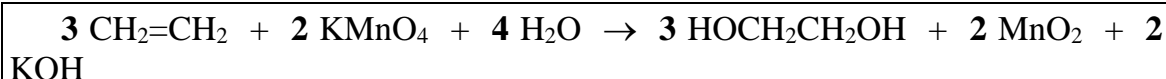


Etap III. Dobór pozostałych współczynników:

Zgodnie z procedurą podaną powyżej (w ramce) bilansuje się atomy potasu. Przy KOH należy dopisać współczynnik 2



Następnie wykonuje się bilans tlenu lub wodoru. W przypadku wyboru bilansu tlenu stwierdza się, że po lewej stronie jest 8 atomów tego pierwiastka, natomiast po prawej stronie - 12. Wynika stąd wniosek, że **po lewej stronie** należy dopisać **4 cząsteczki wody**. Równanie przyjmuje więc ostateczną postać:



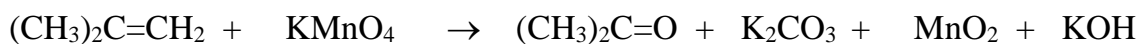
Ponieważ przedostatnim bilansem był bilans tlenu, więc bilans wodoru jest w tym wypadku bilansem sprawdzającym. Po lewej stronie równania jest 20 atomów wodoru i po prawej stronie - również 20. **Zatem zgodność ostatniego bilansu potwierdza prawidłowość doboru współczynników.**

- B) Reakcja utlenienia 2-metylopropenu za pomocą KMnO_4 w temp. wrzenia w środowisku obojętnym (mówiąc o utlenianiu w środowisku obojętnym przyjmujemy, że początkowo jest ono obojętne ale w trakcie postępu reakcji może się zmienić na zasadowe).
- C)

Etap I. Ustalenie substratów i produktów reakcji



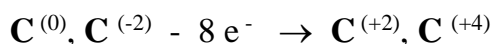
Produktami utleniania w tej reakcji są **aceton** i **węglan potasu**. Ponieważ reakcja zaczyna się w środowisku obojętnym więc jon MnO_4^- redukuje się do **ditlenku manganu** a ponadto należy założyć zmianę pH na zasadowe w miarę postępu reakcji czyli - jako jeden z produktów reakcji przyjąć **wodorotlenek potasu**. Można zatem napisać wstępnie następujące równanie bez współczynników:



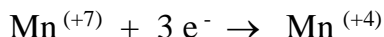
Pozycja wody w równaniu jest na razie nieznana i wyniknie z bilansu przedostatniego pierwiastka (tlenu lub wodoru)

Etap II. Bilans elektronowy

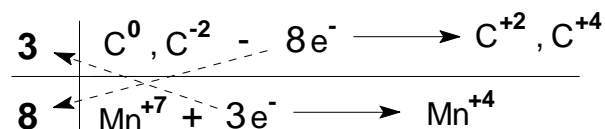
Określamy liczby utlenienia tylko tych atomów węgla, dla których te liczby w trakcie reakcji ulegają zmianie. Są to atomy węgla sp^2 . (dla grup metylowych nie ma potrzeby określania liczby utlenienia atomów węgla, ponieważ grupy te znajdują się również w produktach i żadna z nich w trakcie reakcji nie ulega zmianie). Liczby utlenienia atomów węgla sp^2 w 2-metylopropenie wynoszą (-2) i (0), zaś w K_2CO_3 - (+4) a w acetonie liczba utlenienia węgla sp^2 wynosi (+2). Zatem reakcja półkowa dla atomów węgla ma postać:



Równanie półkowe dla manganu ma postać:



Zapisujemy oba równania jedno pod drugim i mnożymy tak aby uzyskać równe liczby elektronów.



Na tym etapie w równaniu można wpisać następujące współczynniki:

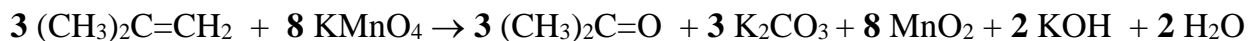


Etap III. Dobór pozostałych współczynników:

Zgodnie z procedurą podaną powyżej (w ramce) bilansuje się atomy potasu. Przy KOH należy dopisać współczynnik 2



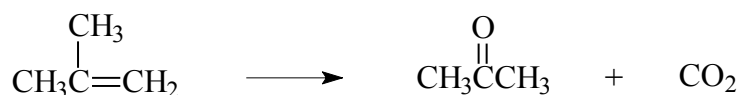
Następnie wykonuje się bilans tlenu lub wodoru. W przypadku wyboru bilansu wodoru, atomów wodoru w grupach metylowych można w bilansie nie uwzględniać, ponieważ grupy metylowe zostały już zbilansowane. Pozostałych atomów wodoru po lewej stronie jest 6, zatem **po prawej stronie** należy dopisać **2 cząsteczki wody** (pozostałe 2 atomy wodoru występują w cząsteczkach KOH). Równanie przyjmuje więc ostateczną postać:



Ponieważ przedostatnim bilansem był bilans wodoru, więc bilans tlenu jest w tym wypadku bilansem sprawdzającym. Po lewej stronie równania jest 32 atomy tlenu i po prawej stronie - również 32. **Zatem zgodność ostatniego bilansu potwierdza prawidłowość doboru współczynników.**

- D) Reakcja utlenienia 2-metylopropenu za pomocą KMnO_4 w temp. wrzenia w środowisku kwaśnym (kwas siarkowy)

Etap I. Ustalenie substratów i produktów reakcji



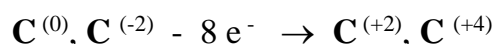
Produktami utleniania w tej reakcji są **aceton** i **dutlenek węgla**. Mangan redukuje się to stopnia (+2) zatem jednym z produktów będzie **siarczan manganu(II)**. Jon potasowy zostanie zrównoważony przez jony siarczanowe (powstanie **siarczan potasu**). Można zatem napisać wstępnie następujące równanie bez współczynników:



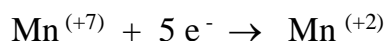
Pozycja wody w równaniu jest na razie nieznana i wyniknie z bilansu przedostatniego pierwiastka (tlenu lub wodoru)

Etap II. Bilans elektronowy

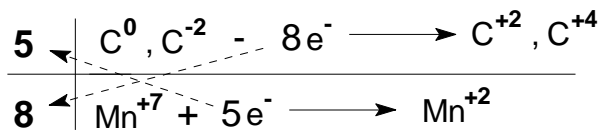
Podobnie jak poprzednio określamy liczby utlenienia tylko atomów węgla sp^2 . Liczby utlenienia atomów węgla sp^2 w 2-metylopropenie wynoszą (-2) i (0), zaś w CO_2 - (+4) a w acetonie liczba utlenienia węgla sp^2 wynosi (+2). Zatem reakcja połówkowa dla atomów węgla ma postać taką samą, jak w poprzednim przykładzie:



Równanie połówkowe dla manganu ma postać:



Zapisujemy oba równania jedno pod drugim i mnożymy tak aby uzyskać równe liczby elektronów.

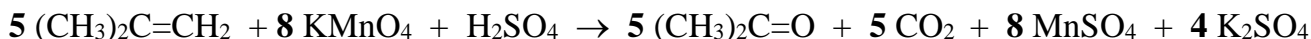


Na tym etapie w równaniu można wpisać następujące współczynniki:

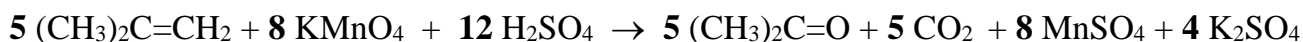


Etap III. Dobór pozostałych współczynników:

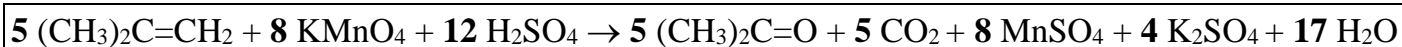
Zgodnie z procedurą podaną powyżej (w ramce) bilansuje się atomy potasu. Przy K_2SO_4 należy dopisać współczynnik 4



Kolejno należy wykonać bilans siarki. Wynika z niego, że po lewej stronie przed wzorem kwasu siarkowego trzeba wpisać współczynnik 12.



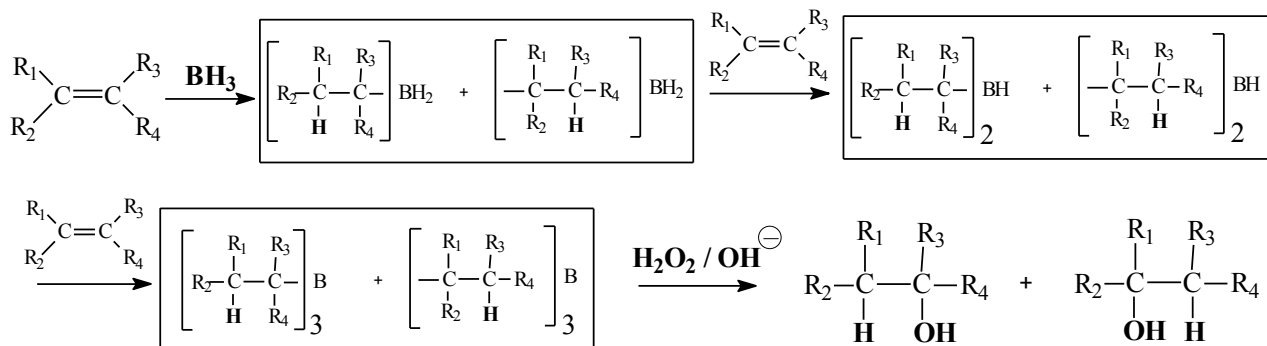
Następnie wykonuje się bilans tlenu lub wodoru. W przypadku wyboru bilansu wodoru, atomów wodoru w grupach metylowych można w bilansie nie uwzględniać, ponieważ grupy metylowe zostały już zbilansowane. Pozostałych atomów wodoru po lewej stronie jest 34, zatem **po prawej stronie** należy dopisać **17 czasteczek wody**. Równanie przyjmuje więc ostateczną postać:



Ponieważ przedostatnim bilansem był bilans wodoru, więc bilans tlenu jest w tym wypadku bilansem sprawdzającym. Tlenu grup siarczanowych można nie brać pod uwagę, ponieważ został on zbilansowany osobno w bilansie siarki. Po lewej stronie równania jest 32 pozostałe atomy tlenu i po prawej stronie - również 32. **Zatem zgodność ostatniego bilansu potwierdza prawidłowość doboru współczynników.**

4) Inne reakcje alkenów

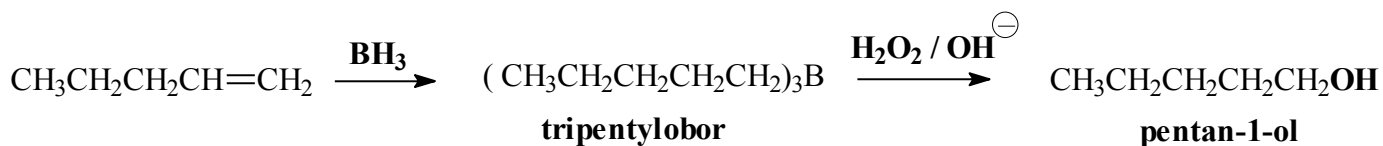
4a. REAKCJA HYDROBOROWANIA. Jest to proces dwuetapowy. W pierwszym etapie na alken działa się **borowodorem**, w wyniku czego tworzy się trialkilbor. W drugim etapie na trialkilbor działa się **nadtlenkiem wodoru w środowisku zasadowym**, w wyniku czego otrzymuje się alkohol



Gdy atomy węgla sp^2 różnią się rzędowością reakcja jest REGIOSELEKTYWNA. W przewodzie tworzy się regioizomer, w **którym grupa hydroksylowa przyłączona jest do atomu węgla o niższej rzędowości**. (czyli: *atom wodoru przyłącza się do mniej uwodornionego atomu węgla*). - reguła „przeciwna” do reguły MARKOWNIKOWA

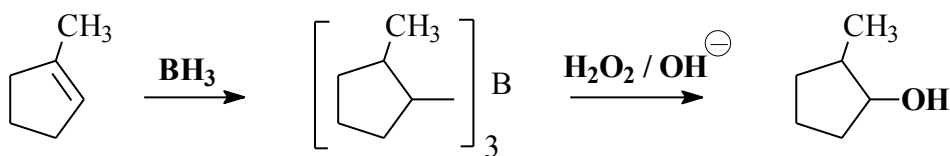
Przykłady:

A) hydroborowanie pent-1-enu daje pentan-1-ol

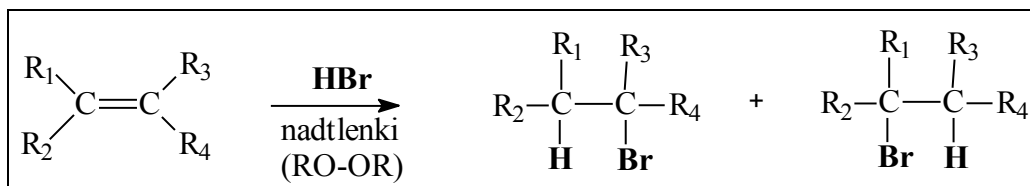


B) hydroborowanie 1-metylocyklopentenu daje 2-metylocyklopentanol

C)



4b. Reakcja z HBr wobec nadtlenuków. Jest to RODNIKOWA ADDYCJA BROMOWODORU DO ALKENÓW. W reakcji tworzą się monobromopochodne.



Nadtlenki są inicjatorami reakcji rodnikowej:

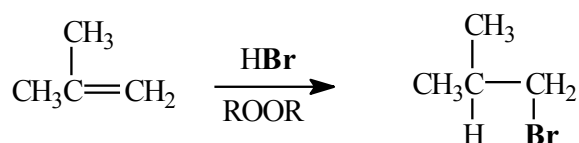


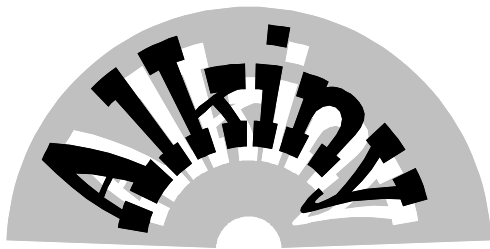
Gdy atomy węgla sp^2 różnią się rzędowością reakcja jest REGIOSELEKTYWNA. W przewodzie tworzy się regioizomer, w **którym atom bromu przyłączony jest do atomu węgla o niższej rzędowości**. (czyli: *atom wodoru przyłącza się do mniej uwodornionego atomu węgla*). - reguła „przeciwna” do reguły MARKOWNIKOWA

Reakcja **NIE JEST STEREOSELEKTYWNA**

Przykłady:

A) w reakcji HBr z izobutenem w przewodzie tworzy się 1-bromo-2-metylopropan

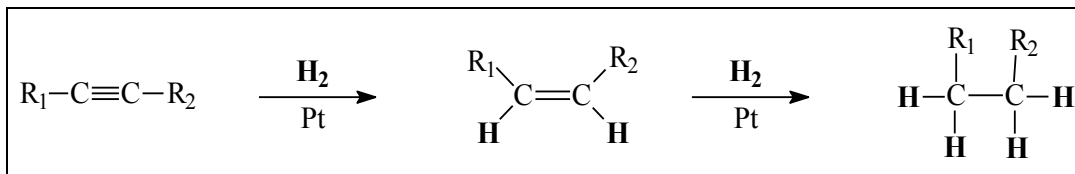




Własności chemiczne

1) **Redukcja** wiązań π (redukcja ALKINÓW do alkenów i alkanów). Jako katalizatory najczęściej stosowane są: **Pt, Pd, Ni**.

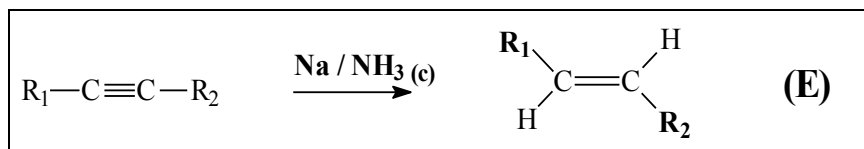
1a. **Redukcja katalityczna wodorem wobec Pt lub Pd lub Ni** - jest procesem dwuetapowym i NIE DAJE się zatrzymać na stadium alkenu. Otrzymuje się mieszaninę alkenu i alkanu.



1b. **Redukcja katalityczna wodorem wobec NiB** – zatrzymuje się na stadium ALKENU. Otrzymuje się **produkt (ALKEN) o konfiguracji Z**

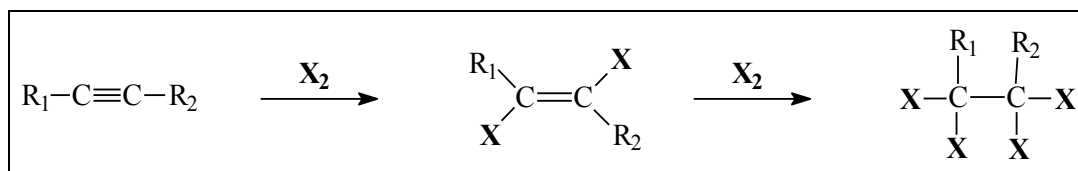


1c. **Redukcja sodem w ciekłym amoniaku** (czynnikami redukującym są elektrony solwatowane cząsteczkami amoniaku) - zatrzymuje się na stadium ALKENU. Otrzymuje się **produkt (ALKEN) o konfiguracji E**

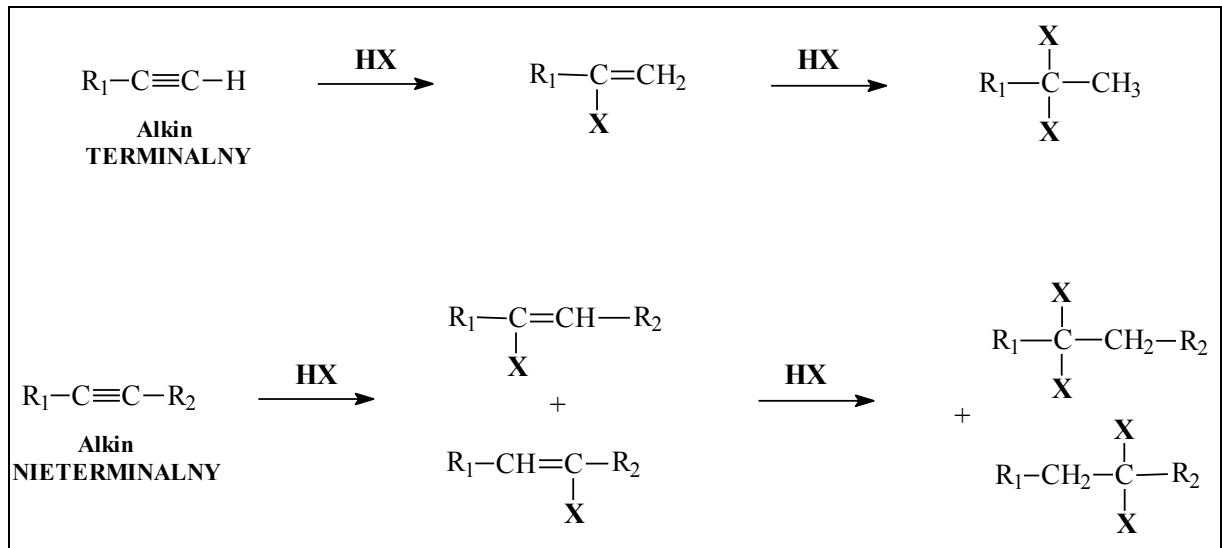


2) **Reakcje addycji elektrofilowej do wiązania π** Reakcja ma MECHANIZM JONOWY - analogiczny, jak w przypadku ALKENÓW

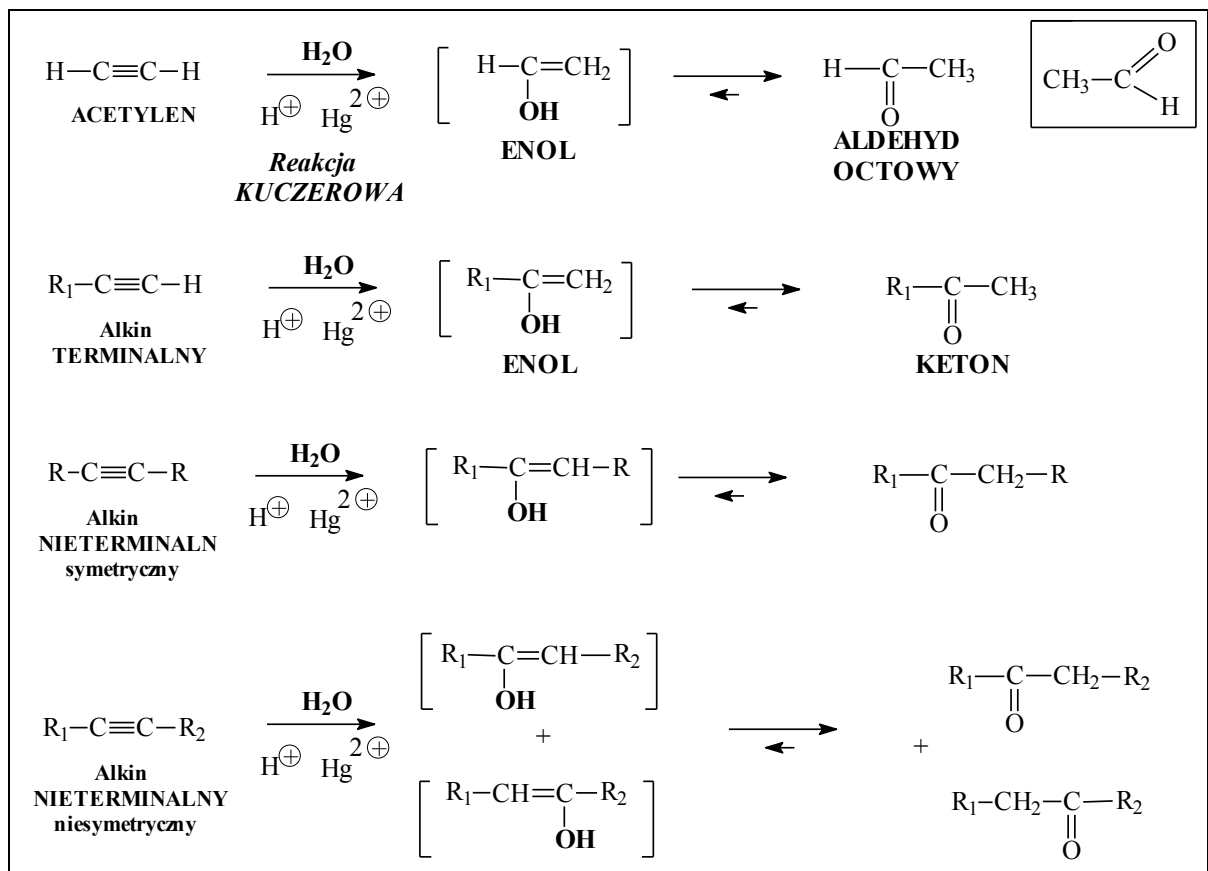
2a. **ADDYCJA FLUOROWCA (HALOGENU)** - chloru, bromu lub jodu. Jest to proces dwuetapowy, który NIE DAJE się zatrzymać na etapie addycji jednej cząsteczki fluorowca. Tworzą się najpierw odpowiednie wicynalne DIFLUOROALKENY, w których atomy fluorowca położone są w pozycji trans (zgodnie ze stereoselektywnością addycji elektrofilowej), a następnie – w wyniku addycji drugiej cząsteczki fluorowca – tworzy się TETRAFLUOROWCOPOCHODNA



2b. **ADDYCJA FLUOROWCOWODORU**. Jest to także proces dwuetapowy, który NIE DAJE się zatrzymać na etapie addycji jednej cząsteczki fluorowcowodoru. Tworzą się najpierw odpowiednie FLUOROALKENY, w których atom wodoru przyłączony jest - o ile taka możliwość istnieje - do niższej rzędowego atomu węgla (zgodnie z regułą MARKOWNIKOWA), a następnie – w wyniku addycji drugiej cząsteczki fluorowcowodoru – tworzy się DIFLUOROWCOPOCHODNA **GEMINALNA**.



2c. **ADDYCJA WODY w środowisku kwaśnym, w obecności jonów Hg^{2+} - Reakcja KUCZEROWA.** Przejściowo tworzy się tu ENOL (alkohol zawierający grupę OH przy węglu sp^2), który tautomeryzuje do ALDEHYDU lub KETONU. W przypadku **acetylenu** tworzy się aldehyd octowy. W przypadku **alkinów terminalnych** tworzy się metyloketon. W przypadku **alkinów nieterminalnych SYMETRYCZNYCH** – tworzy się jeden produkt, zaś w przypadku **NIASYMETRYCZNYCH** – dwa produkty

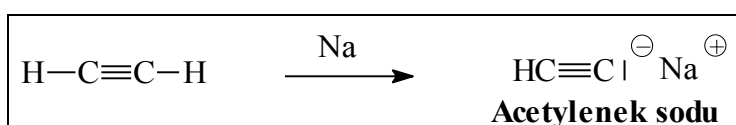


Definicja: TAUTOMERIA nazywamy zjawisko współistnienia dwu różnych struktur w stanie „szybkiej równowagi” (tzn. szybko przechodzących w siebie nawzajem)

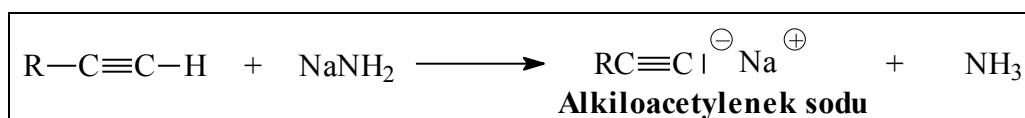
Bardzo ważnym przypadkiem tautomerii jest **TAUTOMERIA KETONOWO-ENOLOWA**. W przypadku prostych aldehydów i ketonów, forma enolowa występuje w znikomej ilości (poniżej 1%). Znaczące ilości formy enolowej obserwuje się w przypadku, gdy aldehyd lub keton zawierają w pozycji α grupę elektronoakceptorową (np. 2,4-pentanodion zawiera ok. 80% formy enolowej)

3) Kwasowość alkinów TERMINALNYCH Atom wodoru przy węglu sp wykazuje słabe własności kwasowe ujawniające się w następujących reakcjach

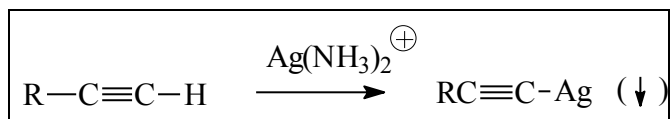
3a. **Reakcja z sodem w wysokiej temperaturze** – reakcja ta przebiega w temp. Ok. 200 °C. Tworzą się sole zwane ACETYLENKAMI



3b. **Reakcja z amidkiem sodowym.** – Anion amidkowy odrywa proton od węgla sp i – podobnie, jak w poprzedniej reakcji – tworzą się acetylenki sodu.



3c. **Tworzenie acetylenków kowalencyjnych.** – Reakcja z amoniakalnym roztworem azotanu srebra. W reakcji tej strącają się białe osady acetylenków srebra. .



3d. **Reakcja ze związkami magnezoorganicznymi.** – Tworzy się nowy związek magnezoorganiczny i wydziela się ALKAN. .

