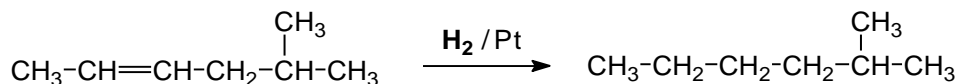




Synteza

1. Katalityczna redukcja węglowodorów zawierających wiązania wielokrotne

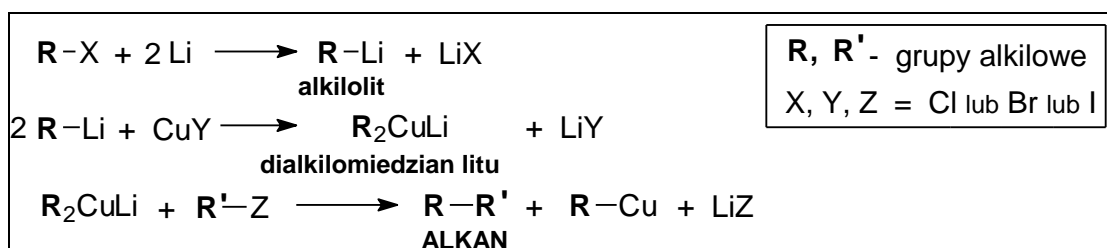


W reakcji tej **łańcuch węglowy pozostaje zachowany** (nie ulega zmianie jego długość ani liczba rozgałęzień).

Jako **katalizatory** najczęściej stosowane są: **Pt, Pd, Ni**. Metale te muszą znajdować się w stanie silnie rozdrobnionym (tzw. **czerń platynowa** i **czerń palladowa**). W tym celu redukuje się np. tlenki **platyny** lub **palladu** wodorem, bądź też sole tych metali za pomocą borowodorku sodu (NaBH₄). Aktywną postać **niklu** (tzw. **nikiel Raneya**) uzyskuje się stapiając go z glinem i rozpuszczając następnie glin w wodnym roztworze NaOH.

2. Synteza z zastosowaniem ZWIĄZKÓW MIEDZIOORGANICZNYCH

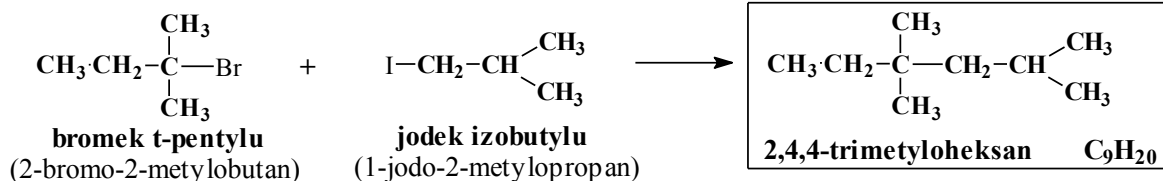
Metoda ta została opracowana pod koniec lat 60-tych przez Coreya i Housego. Pozwala ona na **łączenie RÓŻNYCH łańcuchów węglowych** (różnych grup alkilowych) i przeprowadzanie **MNIEJSZYCH** cząsteczek w **WIĘKSZE**.



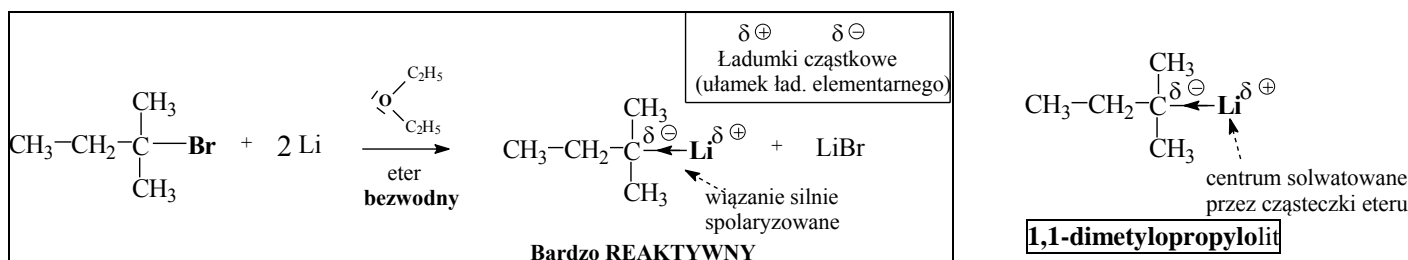
Aby reakcja przebiegała z dobrą wydajnością, **R'** musi być grupą **PIERWSZORZĘDOWA**

PRZYKŁAD

Synteza izomeru nonanu:



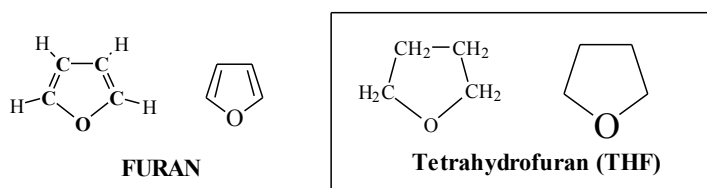
Etap I – otrzymywanie alkilolitu



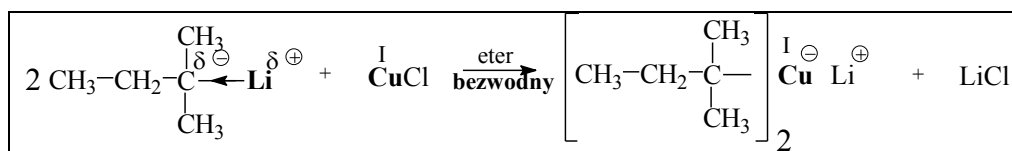
Związki litoorganiczne są bardzo wrażliwe na obecność wilgoci lub tlenu (niektóre z nich – np. *t*-butylolit – samorzutnie zapalają się na powietrzu) i dlatego wymagają specjalnego przechowywania. Reakcje z nimi przeprowadza się w ściśle bezwodnym środowisku w atmosferze gazu obojętnego – np. azotu lub argonu. Są **rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach**

organicznych – np. w węglowodorach lub eterach. Niektóre związki litoorganiczne (np. roztwory *n*-butylolitu lub *t*-butylolitu w heksanie) są odczynnikami handlowymi.

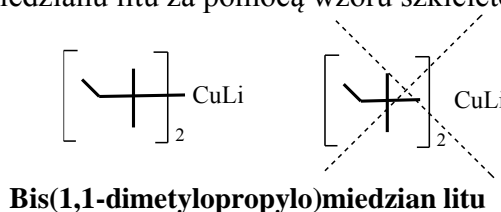
Bardzo popularnym ETEREM używanym w tego typu reakcjach jest **tetrahydrofuran (THF)**



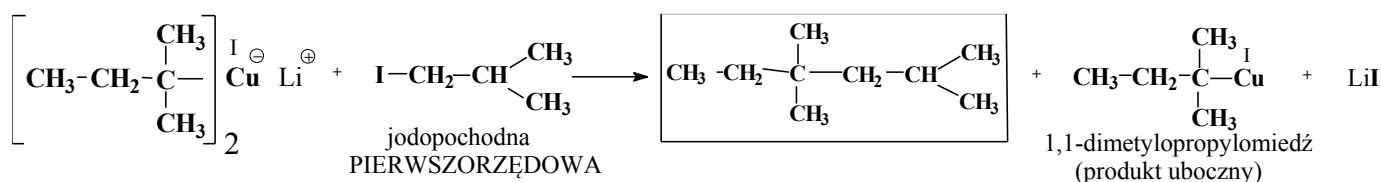
Etap II – otrzymywanie dialkilmiedzianu litu



Zapis cząsteczki dialkilmiedzianu litu za pomocą wzoru szkieletowego:



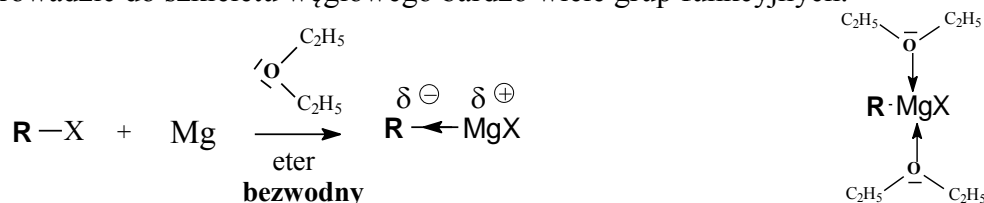
Etap III – otrzymywanie ALKANU



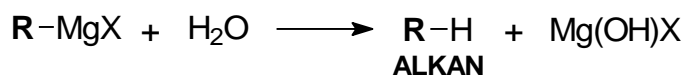
3. Rozkład związków MAGNEZOORGANICZNYCH (związków Grignarda)

Fluorowcopochodne reagują także z metalicznym magnezem (podobnie, jak z litem) w bezwodnym eterze tworząc tzw. ZWIĄZKI MAGNEZOORGANICZNE (tzw. Związki Grignarda). Po reakcji otrzymuje się **ROZTWÓR związku magnezoorganicznego w eterze** i roztwór ten używa się do następnej reakcji.

Związki magnezoorganiczne zostały odkryte ok. 100 lat temu przez francuskiego chemika – F. Grignarda. Są bardzo ważnymi substratami w syntezie organicznej, ponieważ można za ich pomocą wprowadzić do szkieletu węglowego bardzo wiele grup funkcyjnych.

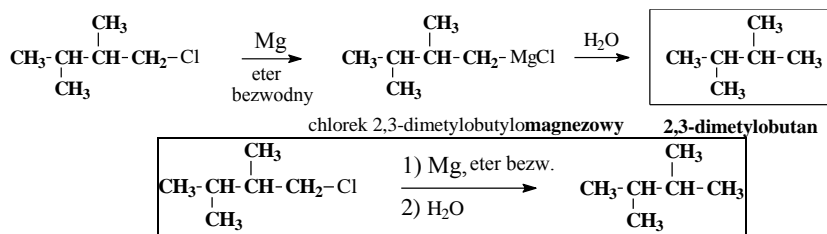


Związki Grignarda są bardzo reaktywne. Pod wpływem bardzo słabych kwasów (np. wody) ulegają natychmiast rozkładowi z utworzeniem WĘGLOWODORU.



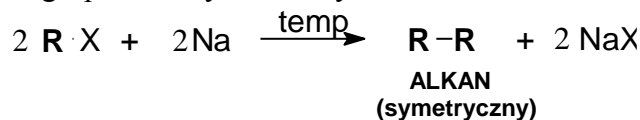
Metoda ta pozwala przekształcić fluorowcopochodne w odpowiednie węglowodory z zachowaniem szkieletu węglowego.

PRZYKŁAD: Dwa alternatywne zapisy, pełny i skrócony:

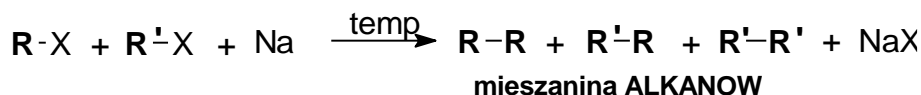


4. Synteza Wurtza

W reakcji tej ogrzewa się fluorowcopochodną z sodem otrzymując symetryczny ALKAN stanowiący połączenie dwu grup alkilowych obecnych w substracie.

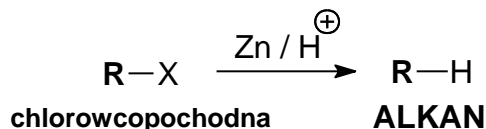


Jest to kolejna metoda pozwalająca na **łączenie łańcuchów węglowych**. Stosuje się ją jednak tylko do syntezy alkanów symetrycznych, ponieważ ogrzewanie z sodem dwóch fluorowcopochodnych prowadzi do powstawania mieszaniny alkanów.



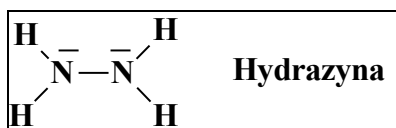
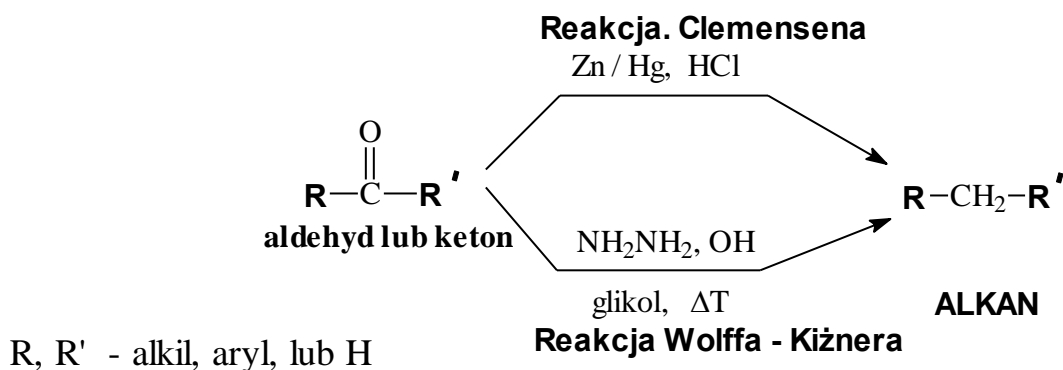
5. Redukcja chlorowcopochodnych cynkiem w środowisku kwaśnym

Podobnie, jak metoda 3, pozwala ona na usunięcie fluorowca z cząsteczki i przeprowadzenie fluorowcopochodnej w ALKAN. Polega ona na ogrzewaniu fluorowcopochodnej z cynkiem i kwasem solnym (reakcja redukcji). Zachowuje szkielet węglowy.



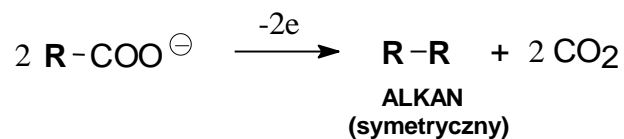
6. Redukcja aldehydów lub ketonów

Jest to reakcja redukcji grupy karbonylowej (CO) do grupy metylenowej (CH₂). Może być prowadzona w środowisku kwaśnym (reakcja Clemensena lub zasadowym (reakcja Wolfa-Kiznera). W reakcji tej szkielet węglowy zostaje zachowany.



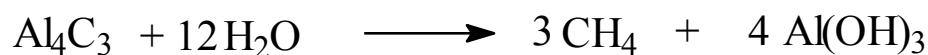
7. Metoda elektrochemiczna (elektroliza soli kwasów karboksylowych – dekarboksylacja anodowa)

W wyniku elektrolizy soli kwasów karboksylowych (np. R-COONa) otrzymuje się ALKAN stanowiący połączenie dwóch grup alkilowych cząsteczki kwasu (R-R).



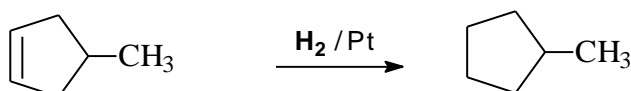
Metodą tą można otrzymywać **symetryczne ALKANY**.

8. METAN można otrzymać w reakcji węgliku glinu z wodą



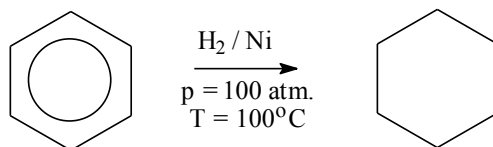
A. SYNTEZY Z WYKORZYSTANIEM ZWIĄZKÓW CYKLICZNYCH

1. a) **Redukcja katalityczna** (pod CIŚNIENIEM NORMALNYM) węglowodorów nie-aromatycznych zawierających wiązania wielokrotne



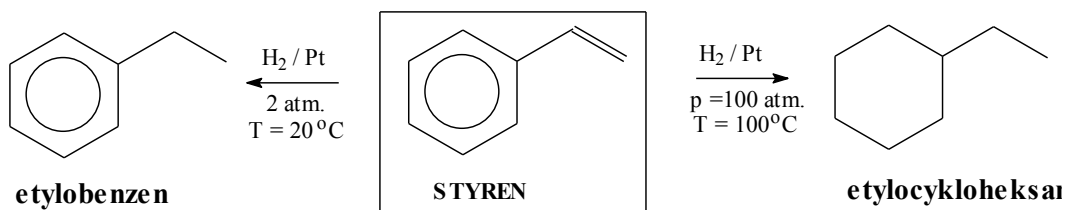
Jako katalizatory najczęściej stosowane są: **Pt, Pd, Ni**

b) **Redukcja katalityczna związków aromatycznych** wodorem POD WYSOKIM CIŚNIENIEM (do cykloheksanu). Jako katalizatory najczęściej stosowane są również: **Pt, Pd, Ni**



benzen

cykloheksan



etylobenzen

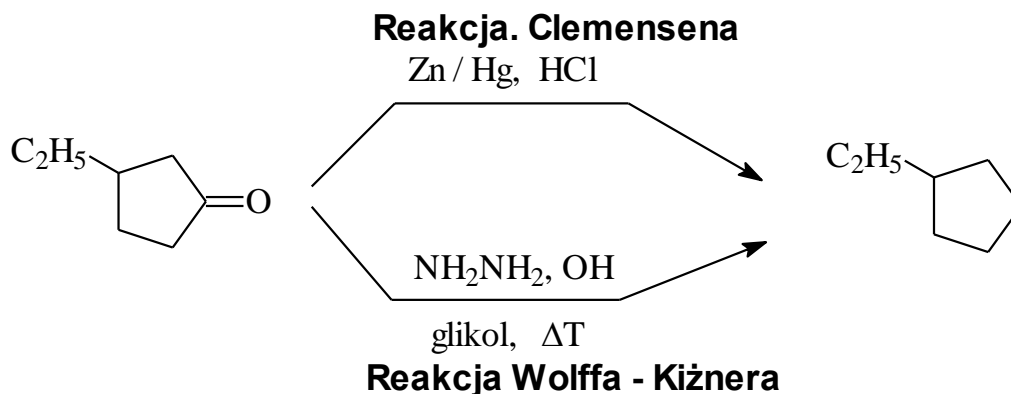
STYREN

etylocykloheksan

2. Rozkład związków MAGNEZOORGANICZNYCH (związków Grignarda)

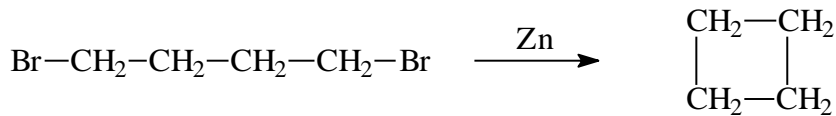


3. Redukcja aldehydów lub ketonów

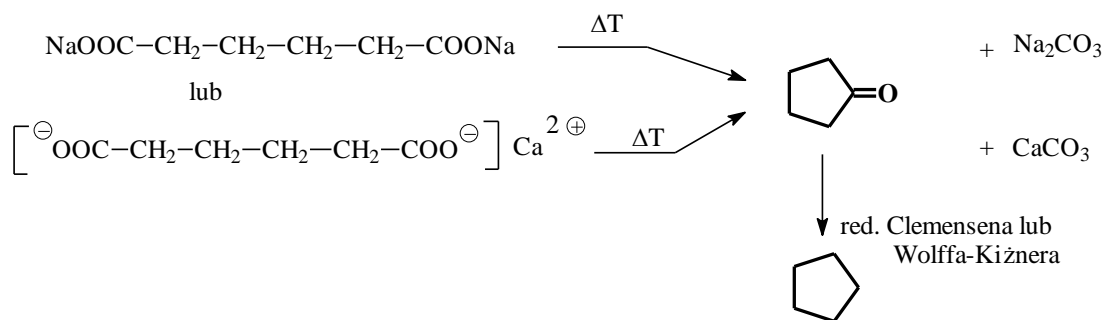


B SYNTEZY Z WYKORZYSTANIEM ZWIĄZKÓW ACYKLICZNYCH

4. Reakcja dibromobochodnych z cynkiem

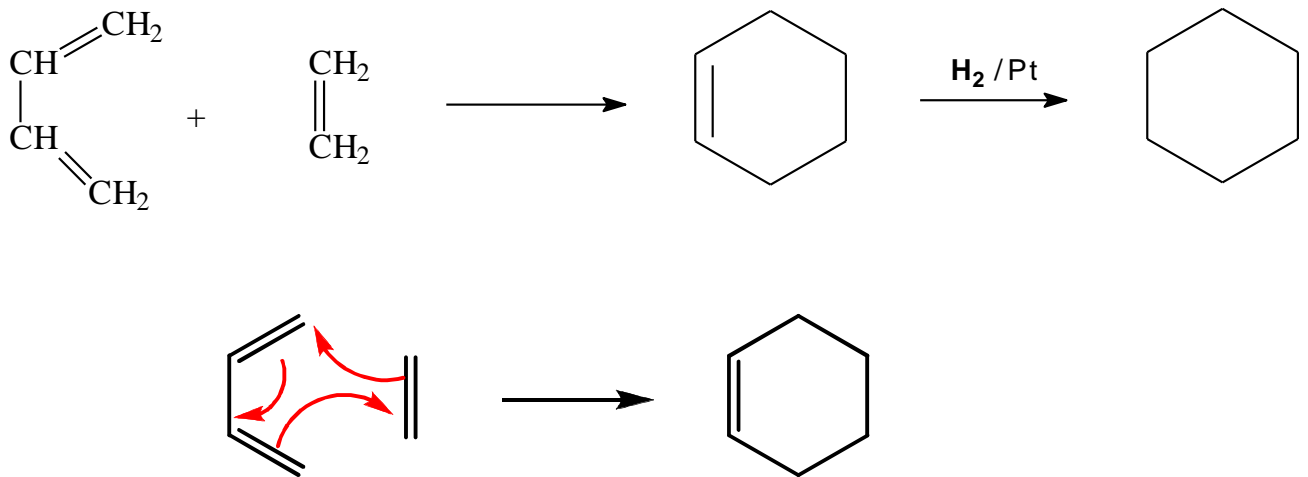


5. Piroliza soli kwasów dikarboksylowych



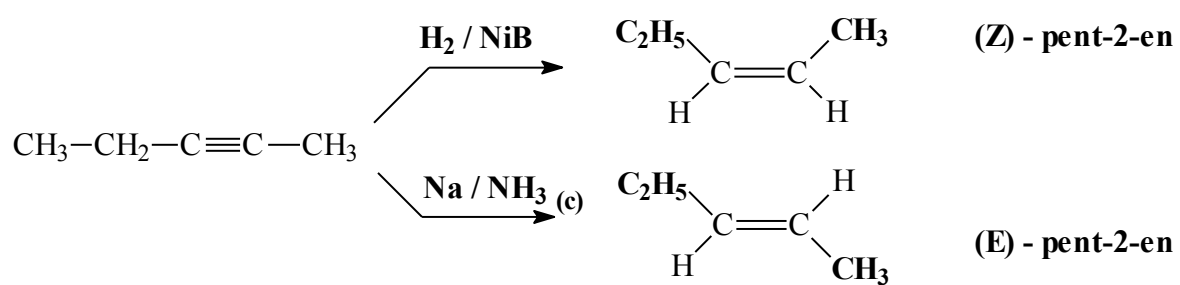
6. Synteza dienowa

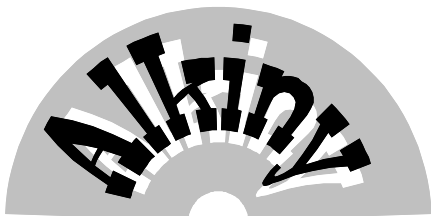
Jest to reakcja między sprzężonym dienem oraz podwójnym (lub potrójnym) wiązaniem



Reakcja między węglowodorami przebiega w wysokiej temperaturze. Jeżeli jednak w cząsteczkach obecne są podstawniki, reakcja przebiega w znacznie niższej temperaturze (nawet w temp. pokojowej) i z wysokimi wydajnościami.

4. Redukcja alkinów

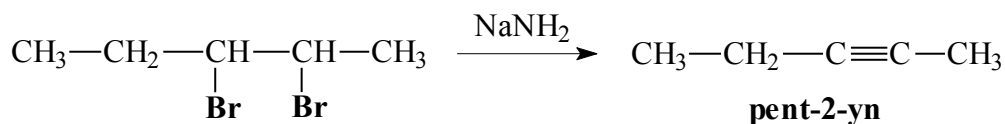
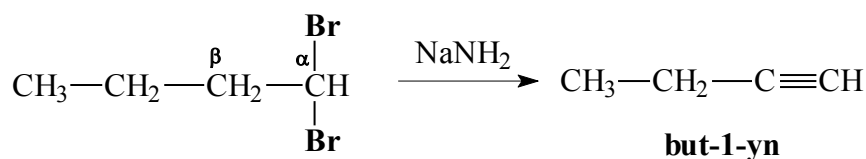




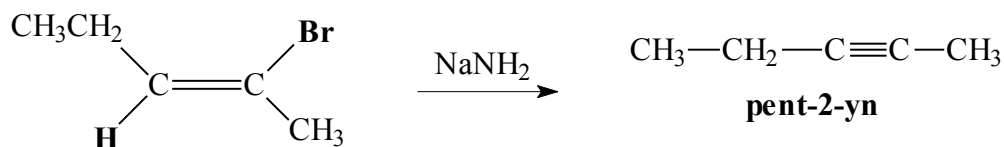
Synteza

1. Eliminacja difluorowcopochodnych wicynalnych lub geminalnych (zawierających atomy fluorowca i wodoru przy sąsiednich atomach węgla) za pomocą czynników zasadowych (uniwersalny reagent - amidek sodu lub alkoholowy roztwór KOH)

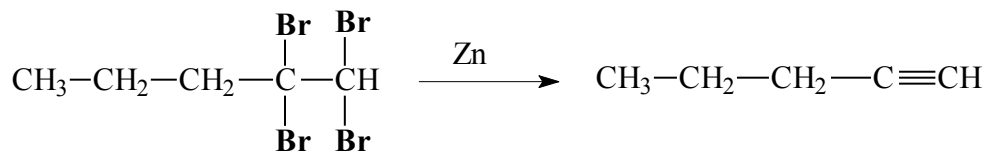
Szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem rzędowości węgla α . Przebiega ona BEZ PRZEGRUPOWANIA



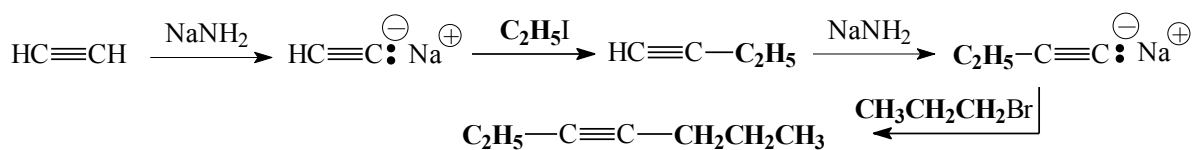
2. Eliminacja fluorowcopochodnych typu winylowego o konfiguracji Z



3. Eliminacja tetrafluorowcopochodnych za pomocą cynku



4. Alkilowanie acetyleny lub alkinów terminalnych



W reakcjach tych można używać wyłącznie fluorowcopochodnych **I-rzędowych**.