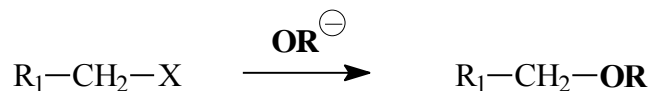
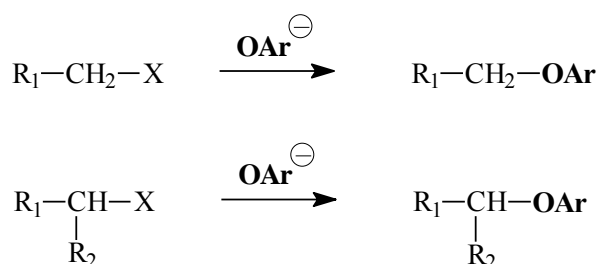


1. Substytucja nukleofilowa we fluorowcopochodnych

1a) Etery dialkilowe można otrzymywać w reakcji pierwszorzędowych fluorowcopochodnych z ALKOHOLANAMI. Jest to **reakcja Williamsona**.

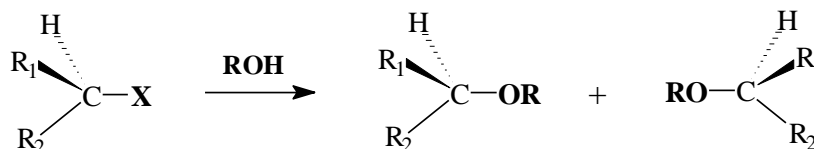


Etery alkilowo-arylowe można otrzymać w analogicznej reakcji pierwszo- i drugorzędowych fluorowcopochodnych z FENOLANAMI



Obie reakcje są reakcjami **substytucji S_N2**.

1b) Etery dialkilowe otrzymuje się także w reakcji drugo- i trzeciorzędowych fluorowcopochodnych oraz pierwszorzędowych fluorowcopochodnych typu allilowego lub benzyłowego z ALKOHOLAMI. Jest to niestereospecyficzna substytucja S_N1



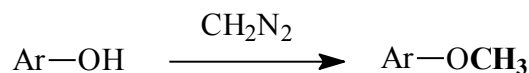
Analogiczna reakcja z fenolami nie przebiega z uwagi na znacznie mniejszą nukleofilowość fenoli w porównaniu z alkoholami.

2. Otrzymywanie eterów metylowych

2a) Etery metylowe można otrzymywać w reakcji alkoholi lub fenoli z siarczanem dimetylu w środowisku zasadowym.



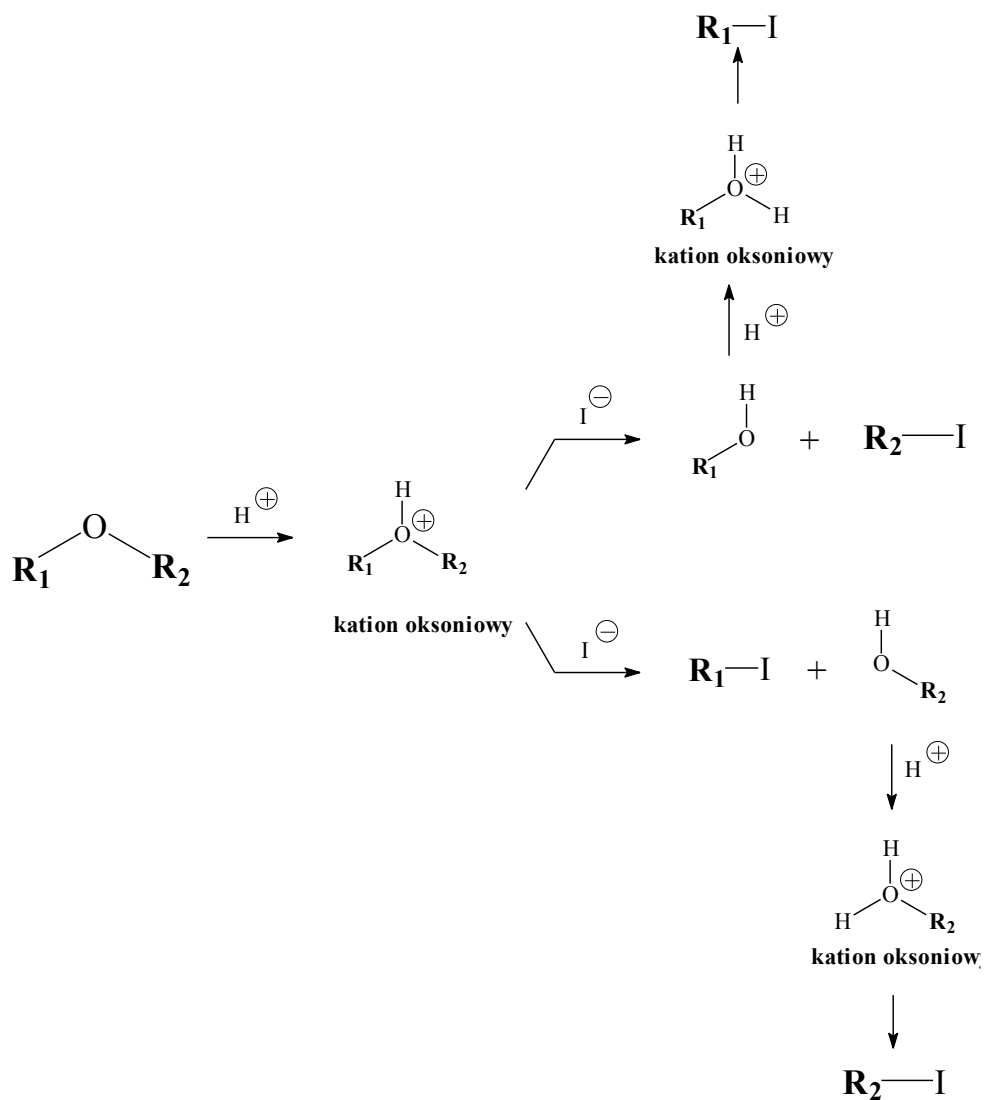
2b) Etery metylowo-arylowe można także otrzymywać w reakcji fenoli z DIAZOMETANEM



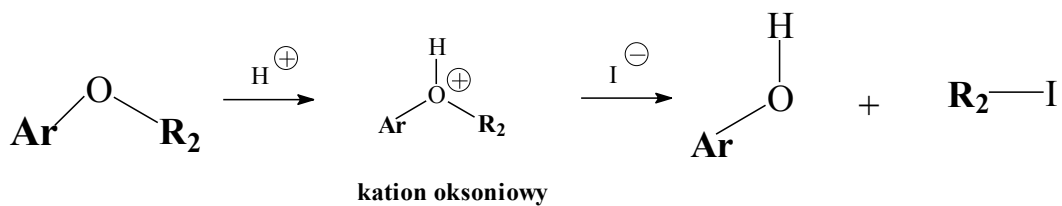


Rozpad pod wpływem jodowodoru

Etery DIALKILOWE

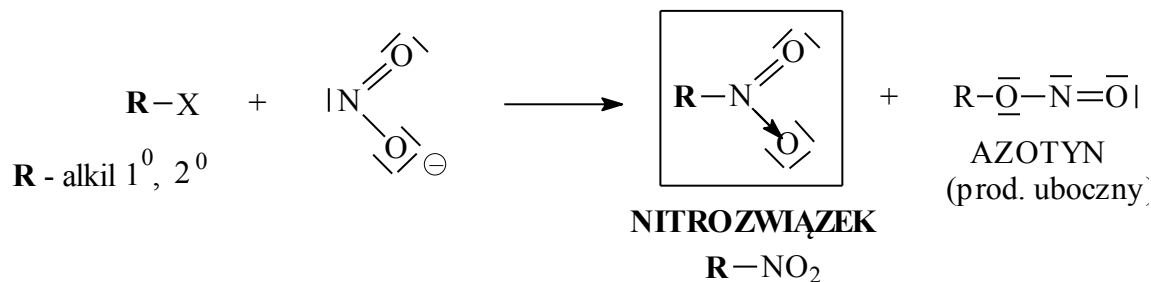


Etery ALKILOWO-ARYLOWE



1. Substytucja nukleofilowa we fluorowcopochodnych

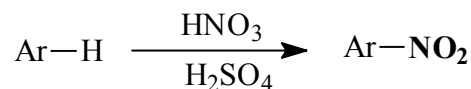
Nitrozwiazki ALIFATYCZNE (pierwszo- i drugorzędowe) otrzymuje się z odpowiednich fluorowcopochodnych w reakcji z azotynami litowców lub azotynem srebra. W reakcji tej – oprócz nitrozwiazków – tworzą się jako produkty uboczne, azotyny organiczne.



Trzeciorzędowe nitrozwiazki alifatyczne otrzymuje się przez utlenianie odpowiednich amin pierwszorzędowych

2. Reakcja nitrowania węglowodorów aromatycznych

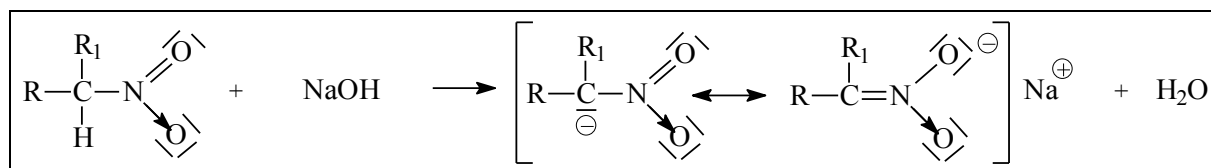
Nitrozwiazki AROMATYCZNE otrzymuje się w reakcji elektrofilowego nitrowania węglowodorów aromatycznych lub ich pochodnych.



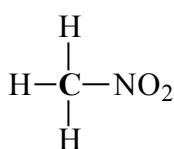
Własności chemiczne

1. C–H kwasowość (kwasowość atomów wodoru przy węglu α)

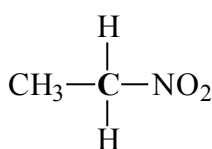
Nitrozwiązki ALIFATYCZNE zawierające atomy wodoru przy węglu α (atom węgla związany z atomem azotu grupy nitrowej). wykazują własności kwasowe. (C–H kwasowość – kwasowość wiązania C–H). Przejawem tych własności jest fakt rozpuszczalności nitrozwiązków I-rz i II-rz. w **roztworze NaOH**.



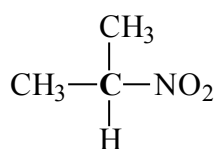
pK_a większości nitrozwiązków nitrowych mieści się w zakresie 7 – 11. :



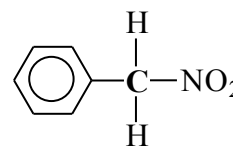
nitrometan
 $pK_a = 10,2$



nitroetan
 $pK_a = 8,5$

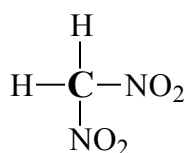


2-nitropropan
 $pK_a = 7,8$

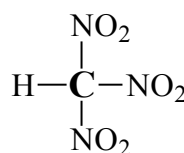


fenylnitrometan
 $pK_a = 8,2$

Jeżeli przy tym samym atomie węgla występują dwie albo trzy grupy nitrowe kwasowość wodoru związanego z tym atomem węgla odpowiednio wzrasta



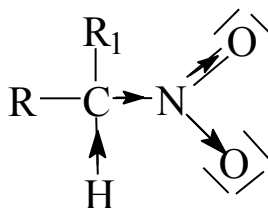
dinitrometan
 $pK_a = 3,6$



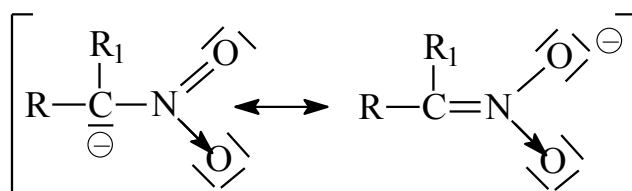
trinitrometan
 $pK_a = 1$

C–H kwasowość nitrozwiązków I-rz i II-rz można wyjaśniać dwojako:

a) Większą polaryzacją wiązania C-H w nitrozwiązkach spowodowaną indukcyjnym wpływem grupy nitrowej.

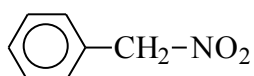


b) Rezonansową stabilizacją anionu wynikającą z możliwości delokalizacji ładunku ujemnego na grupę nitrową

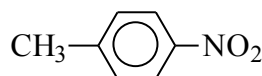


NITROZWIĄZKI rozpuszczają się w wodnym roztworze NaOH
(są zatem **mocniejszymi kwasami od wody i alkoholi**)

Reakcja rozpuszczalności w stężonym, wodnym roztworze NaOH może być wykorzystywana w chemii analitycznej (jako tzw. **reakcja próbówkowa**) do szybkiego odróżniania nitrozwiązków I- i II-rzędowych od nitrozwiązków III-rzędowych. Efektom wizualnym w tej reakcji jest rozpuszczanie się związku organicznego w fazie wodnej (roztwór NaOH). Przykładowo: dwa izomery:



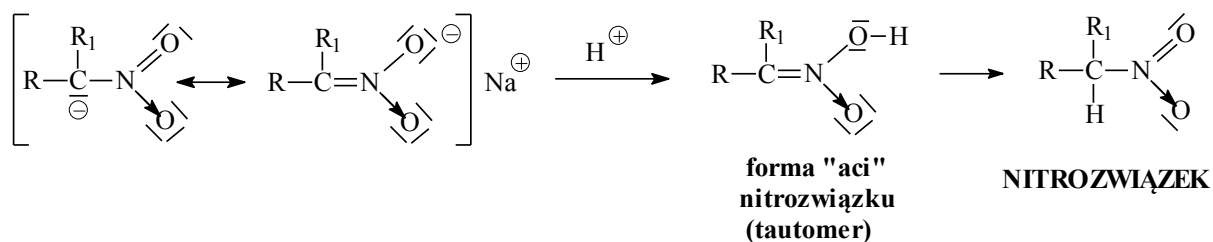
fenylnitrometan



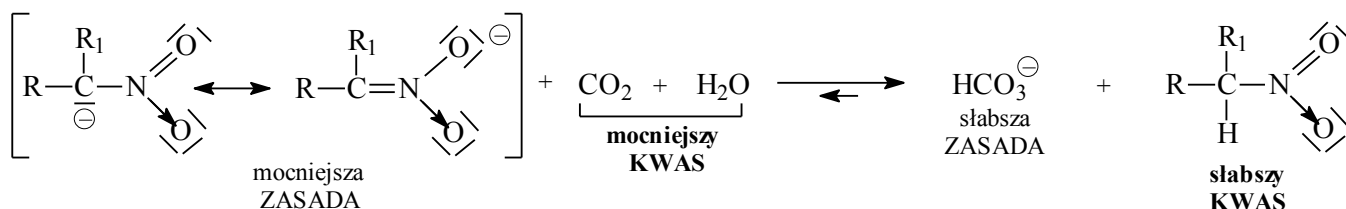
p-nitrotoluen

różnią się tym, że pierwszy z nich rozpuszcza się w wodnym roztworze NaOH, zaś drugi z nich pozostaje w tym roztworze nierozpuszczalny.

Po zakwaszeniu soli nitrozwiązku często wytrąca się tautomer nitrozwiązku (tzw. FORMA „aci”), który dopiero po pewnym czasie izomeryzuje tworząc wyjściowy nitrozwiązek.



Nitrozwiązki są natomiast słabszymi kwasami od kwasu węglowego – kwas węglowy wypiera nitrozwiązki z ich soli. Jeżeli zatem przepuści się strumień CO₂ przez klarowny roztwór soli nitrozwiązku w wodzie, wówczas wystąpi zmętnienie spowodowane wydzielaniem się nierozpuszczalnego w wodzie nitrozwiązku lub wypadaniem formy *aci*.

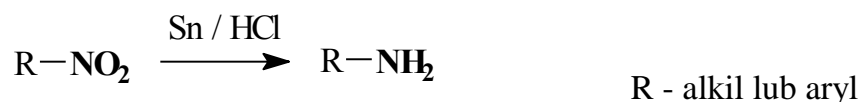


2. Redukcja związków nitrowych

Nitrozwiązki można redukować do amin I-rzędowych za pomocą:

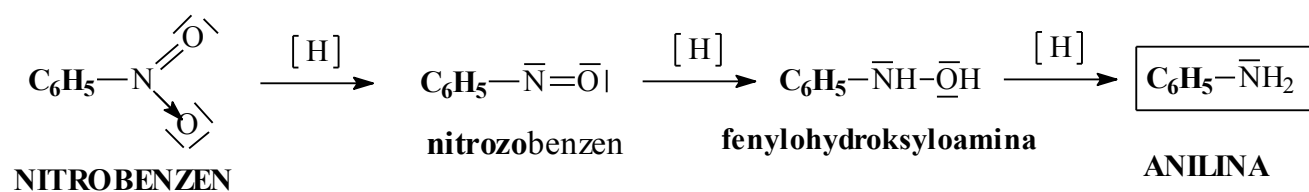
- wodoru wobec katalizatora (np. Pt, Pd, Ni)
- metali (np. Sn, Zn, Fe) i kwasu solnego
- LiAlH_4 (tylko nitrozwiązki **alifatyczne**)
- wielosiarczoków

W praktyce laboratoryjnej najczęściej stosuje się redukcję za pomocą metali i kwasu solnego:

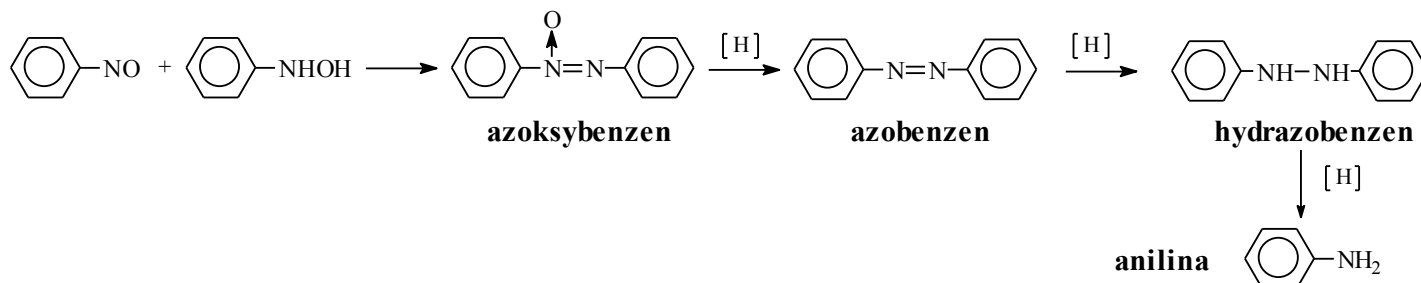


Redukcja biegnie poprzez następujące związki pośrednie (nitrozwiązek oraz pochodną hydroksyloaminy):

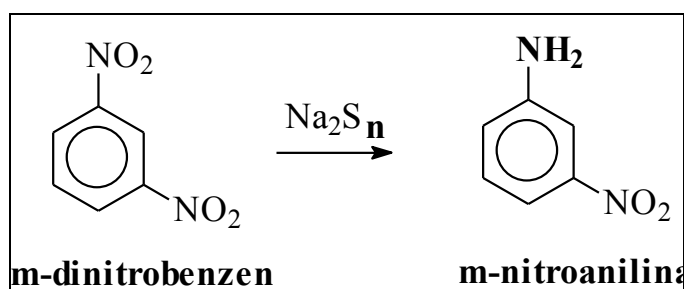
W przypadku redukcji NITROBENZENU reakcja przebiega następująco



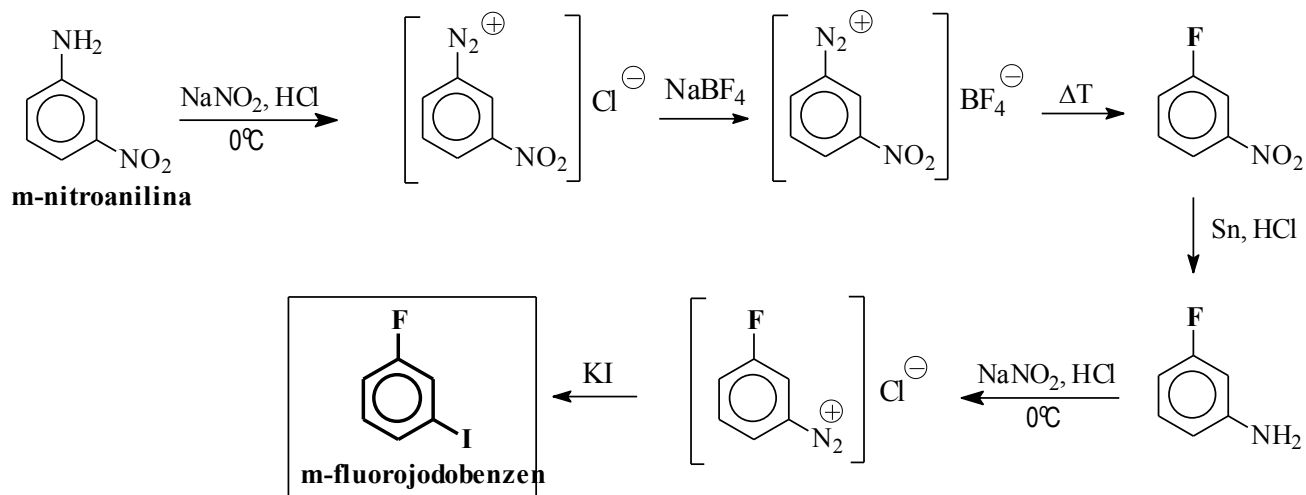
Gdy redukcja przebiega w środowisku zasadowym, pośrednie produkty reakcji mogą kondensować ze sobą tworząc kolejno: **azoksybenzen**, **azobenzen** a następnie **hydrazobenzen**, który z kolei ulega redukcji do **aniliny**.

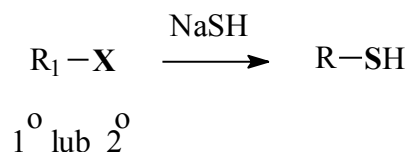


Gdy nitrozwiązek zawiera DWIE grupy nitrowe jedną z nich można redukować SELEKTYWNIE za pomocą wielosiarczku sodu.

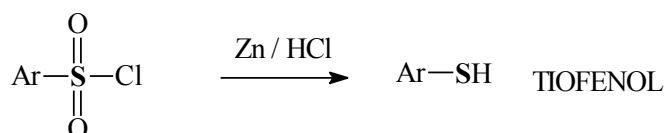


Reakcja ta jest ważna z punktu widzenia syntezy organicznej ponieważ grupę aminową można wymieniać (poprzez sole DIAZONIOWE) na wiele innych grup funkcyjnych. Tak więc w m-nitroaniline można wymienić grupę aminową na inną, a następnie zredukować grupę nitrową i ponownie wymienić otrzymaną grupę aminową (w ten sposób można otrzymywać cały szereg m-dipodstawionych pochodnych benzenu niemożliwych do otrzymania na innej drodze – np. **m-fluorjodobenzen**)

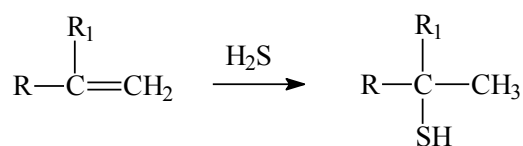
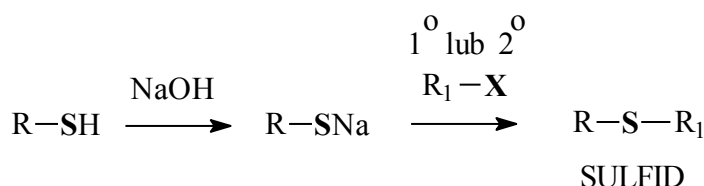


**TIOLE****1. Reakcja fluorowcopochodnych pierwszo- I drugorzędowych z wodorosiarczkami metali alkalicznych (substytucja nukleofilowa S_N2)****2. Redukcja sulfochlorków**

Sulfochlorki aromatyczne ulegają redukcji cynkiem w kwasie solnym z utworzeniem TIOLI

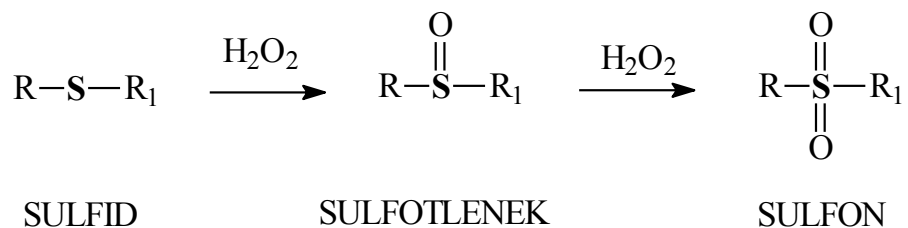
**3. Addycja siarkowodoru do alkenów zawierających IV-rz atom węgla sp²**

Addycja przebiega zgodnie z regułą Markownikowa I otrzymuje się tiole III-rzędowe

**SULFIDY****W reakcji tiolanów z fluorowcopochodnymi**

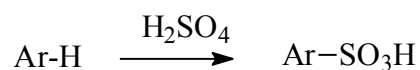
SULFOTLENKI i SULFONY

W reakcji utleniania sulfidów

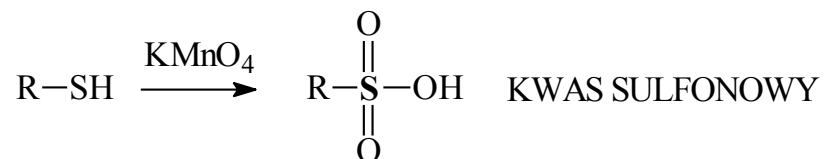


KWASY SULFONOWE

1. Sulfonowanie ARENÓW



2. Utlenianie tioli

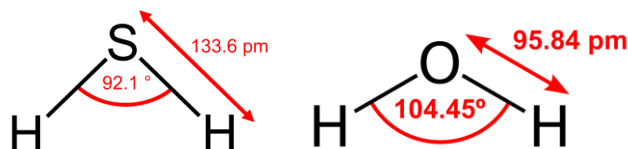




TIOLE

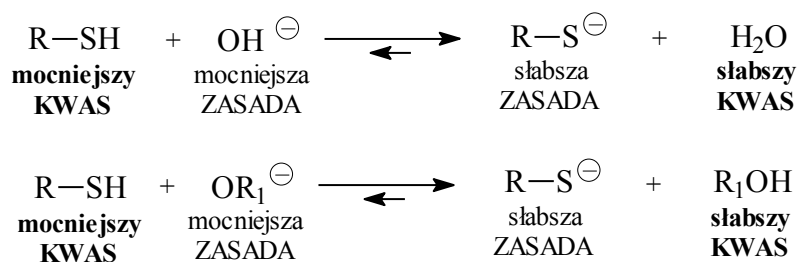
1. Kwasowość tioli alifatycznych jest WIEKSZA od kwasowości alkoholi a kwasowość tiofenoli jest WIEKSZA niż kwasowość fenoli

Wyjaśnia się to większą długością i mniejszą energią wiązania S–H w stosunku do wiązania O–H. Wiązanie S–H jest słabsze, ponieważ jest tworzone przez orbitale trzeciej powłoki elektronowej



R	Wartości pK _a	
	tiol R-SH	alkohol (fenol) R-OH
H	7,0	15,7
metyl	10,3	15,5
etyl	10,6	16
propyl	10,6	16,1
butyl	10,6	16,3
<i>t</i> -butyl	11,1	18
fenyl	6,6	9,95

Ta duża różnica kwasowości **tioli i alkoholi** oraz **tioli i wody** oznacza, że **równowagi**:



są zdecydowanie przesunięte w prawo (mocniejszy kwas wypiera słabszy i mocniejsza zasada wypiera słabszą). Chemiczna konsekwencja tego faktu jest następująca:

TIOLE rozpuszczają się w wodnym roztworze NaOH oraz wypierają alkohole z ich soli (alkoholanów)

Reakcja rozpuszczalności w wodnym roztworze NaOH może być wykorzystywana jako tzw. **reakcja próbawkowa** do szybkiego odróżniania alkoholi od tioli. Efekt wizualnym w tej reakcji jest rozpuszczanie się związku organicznego w fazie wodnej (roztwór NaOH). Przykładowo: dwa izomery:

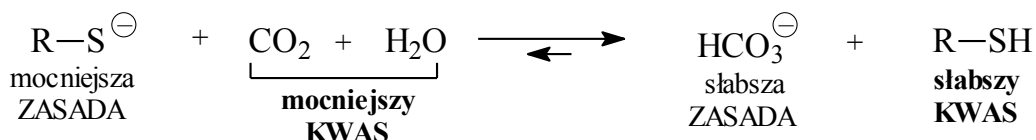


3-metoksypropano-1-tiol 3-(metylotio)propan-1-ol

Różnią się tym, że pierwszy z nich rozpuszcza się w wodnym roztworze NaOH, zaś drugi z nich pozostaje nierozpuszczalny.

Uwaga! Nie ma potrzeby stosowania tej metody do odróżniania prostych tioli od prostych alkoholi z uwagi na drastyczną różnicę w zapachu obydwu związków.

Tiole są natomiast słabszymi kwasami od kwasu węglowego – kwas węglowy wypiera tiole z ich soli. Jeżeli zatem przepuści się strumień CO₂ przez klarowny roztwór alkilotiolanu sodu w wodzie, wówczas wystąpi zmętnienie spowodowane wydzieleniem się nierozpuszczalnego w wodzie tiolu.



TIOLE jako mocniejsze kwasy od alkoholi ulegają tym wszystkim kwasowym reakcjom, którym ulegają ALKOHOLE – reagują zatem z sodem z wydzieleniem wodoru, rozkładają acetylenki, wodorek sodu, amidek sodu oraz związki lito- i magnezoorganiczne

2. Zasadowość

Tiole są znacznie słabszymi zasadami od alkoholi i pozostają nierozpuszczalne w wodnym roztworze kwasu (nie ulegają protonowaniu)

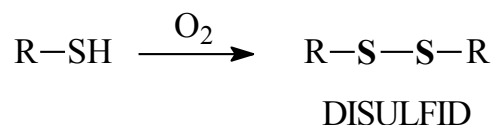
3. Reakcje z kwasami halogenowodorowymi, chlorkiem tionylu, halogenkami fosforu oraz z bromem lub jodem w obecności fosforu nie przebiegają, z powodu bardzo niskiej zasadowości tioli (tiole nie ulegają protonowaniu).

4. Utlenianie

W reakcjach utleniania tiole zachowują się różnie w zależności (między innymi) od czynnika utleniającego

4a Utlenianie za pomocą łagodnych utleniaczy (np. tlen atmosferyczny)

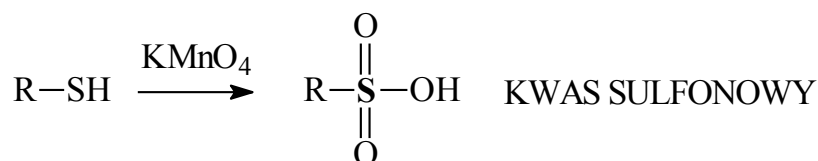
W reakcjach tych powstaje MOSTEK DISIARCZKOWY. Tworzą się DISULFIDY



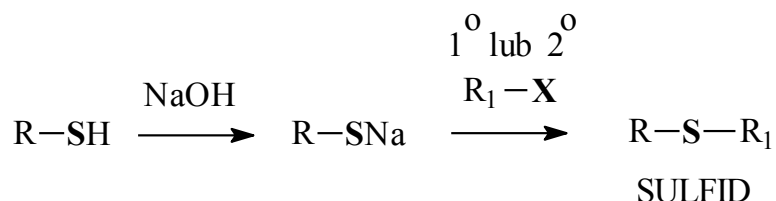
Reakcje te mają ważne znaczenie biologiczne

4b Utlenianie za pomocą mocnych utleniaczy

W reakcjach tych tworzą się KWASY SULFONOWE



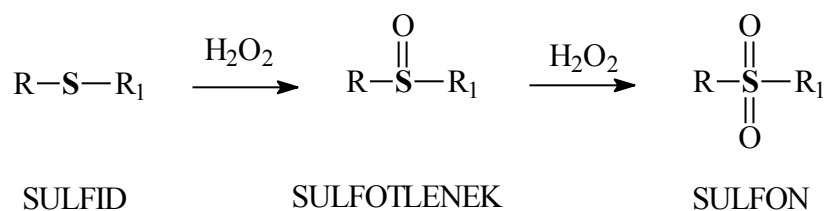
5. Tworzenie SULFIDÓW (w reakcji tiolanów z fluorowcopochodnymi)



SULFIDY

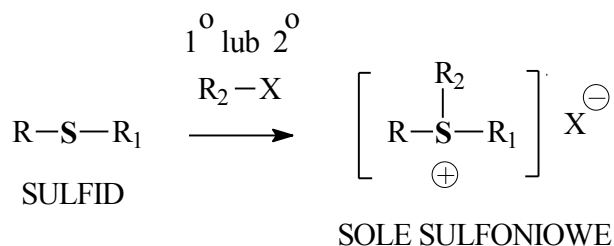
1. Utlenianie

Sulfidy pod wpływem utleniaczy przechodzą w SULFOTLENKI a następnie w SULFONY



2. Tworzenie soli sulfonowych

Sulfidy reagują z fluorowcopochodnymi tworząc SOLE SULFONIOWE



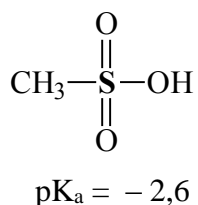
KWASY SULFONOWE

Wszystkie kwasy sulfonowe są bardzo dobrze ROZPUSZCZALNE w wodzie

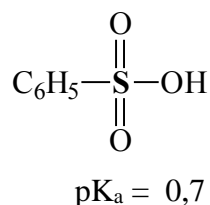
1. Kwasowość tioli alifatycznych jest WIEKSZA od kwasowości alkoholi a kwasowość tiofenoli jest WIEKSZA niż kwasowość fenoli

Kwasy sulfonowe są BARDZO MOCNYMI KWASAMI (kwasowość porównywalna z kwasowością kwasów mineralnych). Można ją uzasadniać silną polaryzacją wiązania tlen-wodór (w grupie sulfonowej) lub dużą trwałością tworzącego się mezomerycznego anionu. pK_a kwasów sulfonowych lokuje się w granicach: od 1 do -3.

Kwas METANOSULFONOWY

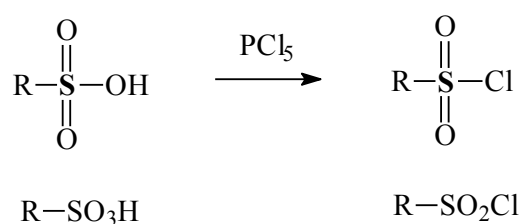


Kwas BENZENOSULFONOWY



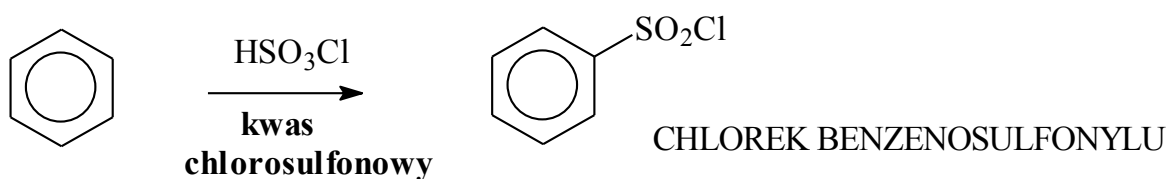
2. Tworzenie sulfochlorków

Kwasu sulfonowe w reakcji z PCl_5 tworzą SULFOCHLORKI



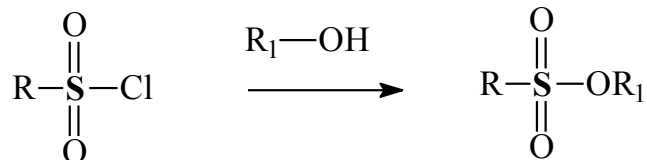
Chlorek alkano- lub arenosulfonylu

Chlorki kwasów arenosulfonowych można także otrzymywać bezpośrednio z arenów w reakcji CHLOROSULFONOWANIA



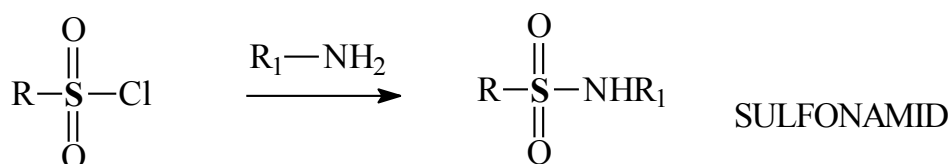
3. Tworzenie ESTRÓW (sulfonianów)

Estry kwasów sulfonowych otrzymuje się w reakcji benzenosulfochlorków z alkoholami (w obecności aminy trzeciorzędowej, która wiąże wydzielający się chlorowódór)



4. Tworzenie SULFONAMIDÓW

Sulfochlorki reagują bardzo łatwo z amoniakiem oraz aminami ($\text{I}r_2$ lub $\text{II}r_2$) tworząc SULFONAMIDY



Sulfonamidy są ważnymi lekami przeciwbakteryjnymi

5. Redukcja sulfochlorków aromatycznych do TIOLI

Sulfochlorki aromatyczne ulegają redukcji cynkiem w kwasie solnym z utworzeniem TIOLI

