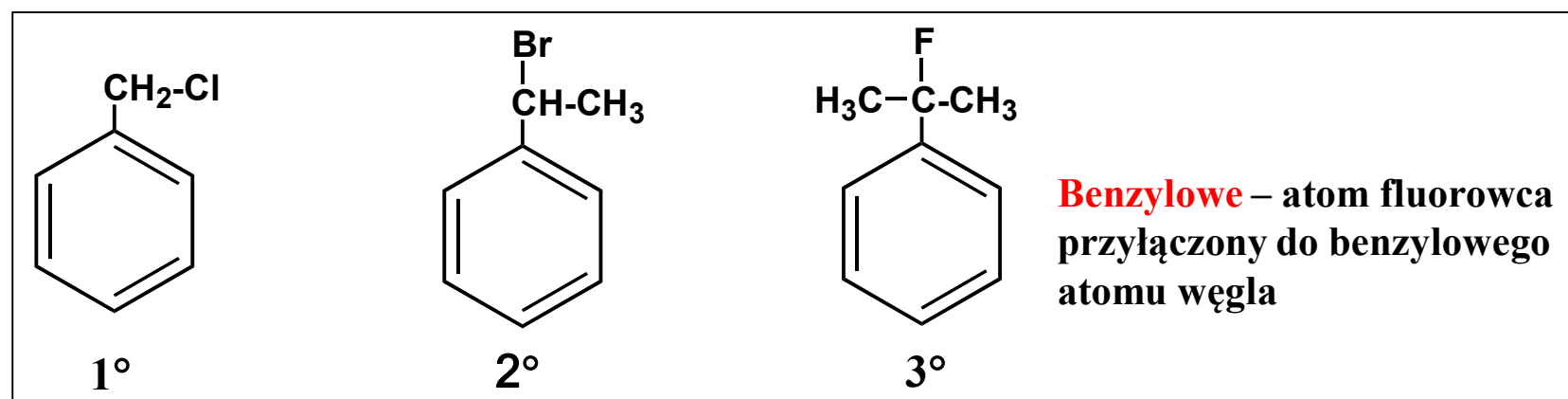
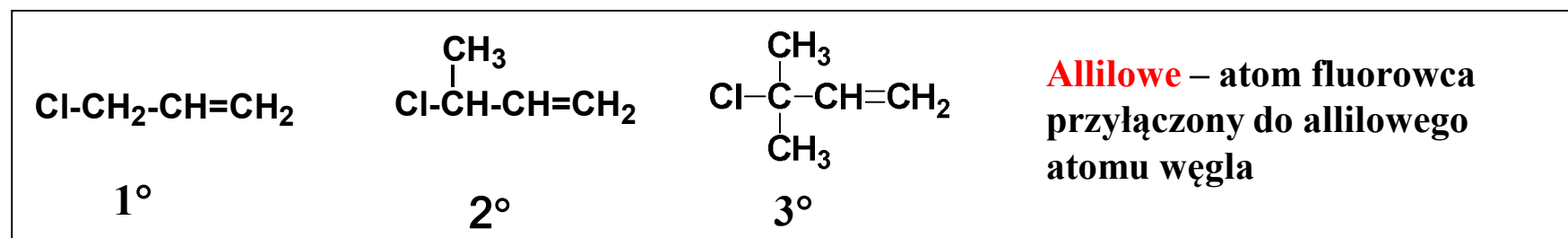
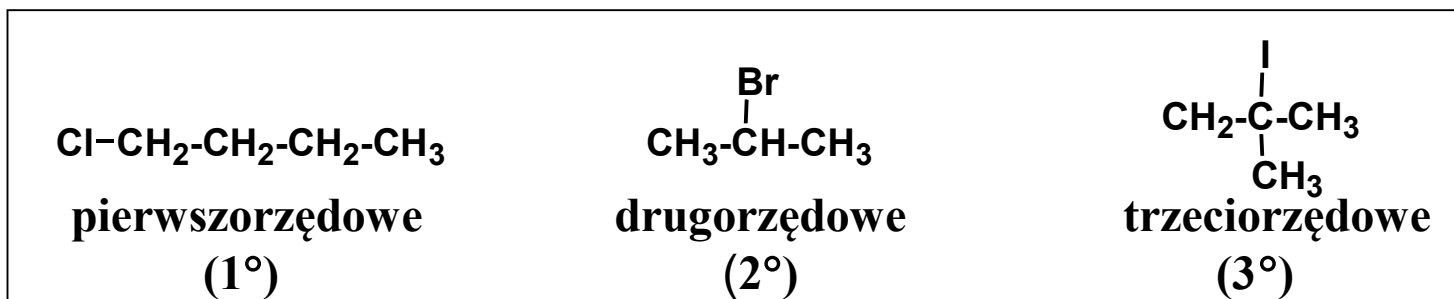


FLUOROWCOPOCHODNE

Halogenki alkilowe-

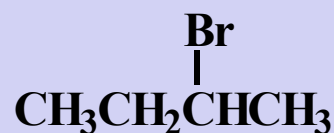


NOMENKLATURA HALOGENKÓW ALKILOWYCH

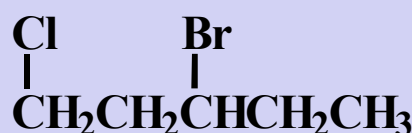
Halogenki alkilowe można nazywać stosując dwa rodzaje nomenklatury:

- a) nomenklaturę podstawnikową, która ma zastosowanie ogólne i jest zalecana
- b) nomenklaturę grupowo-funkcyjną, która jest dość powszechnie stosowana w przypadku pochodnych alifatycznych o niezbyt złożonej budowie.

➤ Nazwy podstawnikowe związków zawierających fluorowce tworzy się przez dodanie do nazwy szkieletu węglowego przedrostka: fluoro-, chloro-, bromo- lub jodo- i oznaczeniu jego położenia odpowiednim lokantem; zachowuje się przy tym poprzednio omówione reguły (kolejność alfabetyczną, najniższy zestaw lokantów, itd.).



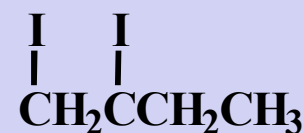
2-bromobutan



3-bromo-1-chloropentan



2,3-dibromobutan

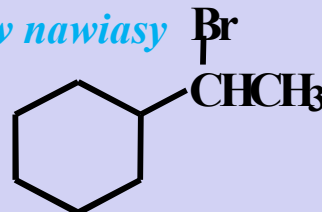


1,2-dijodobutan

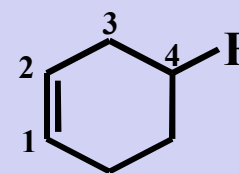
nazwę złożonego podstawnika ujmuje się w nawiasy



5-chloro-3-metylopent-1-en



(1-brometylo)cycloheksan



4-fluorocycloheks-1-en

najniższy lokant ma wiązanie podwójne

NOMENKLATURA HALOGENKÓW ALKILOWYCH

- Nazwy grupowo-funkcyjne składają się z dwóch słów; pierwsze słowo to „fluorek”, „chlorek”, „bromek” lub „jodek”, a następnie wymienia się nazwę grupy organicznej.

CH_3Cl
chlorek metylu

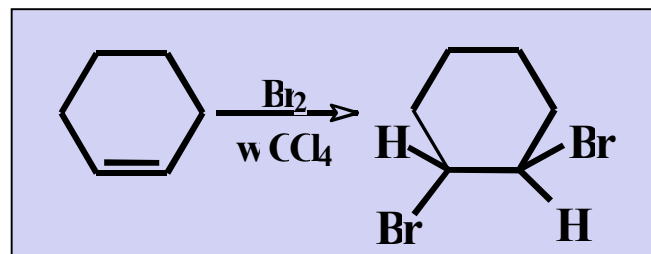
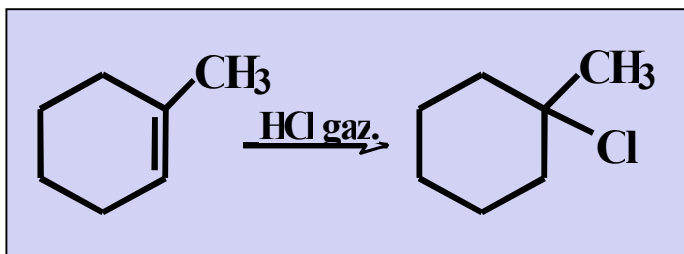
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
bromek propylu

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHBr} \end{array}$
bromek izopropylu
bromek 1-metyloetylu

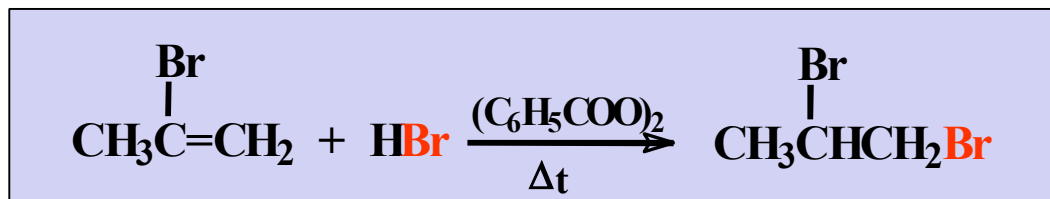
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{Cl} \end{array}$
chlorek izobutylu
chlorek 2-metylopropylu

OTRZYMYWANIE FLUOROWCOPOCHODNYCH

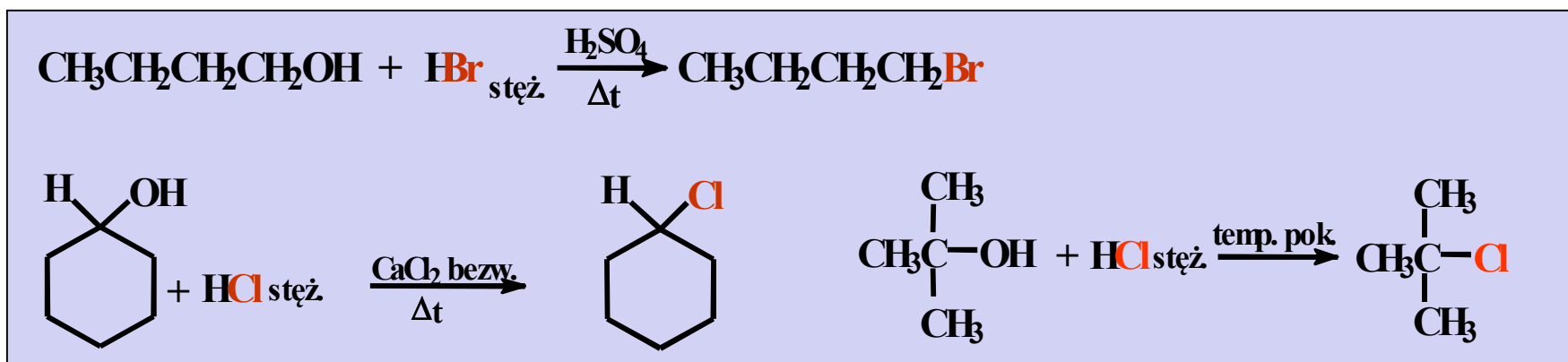
- ✓ ELEKTROFILOWA ADDYCJA HALOGENOWODORU (HX) LUB HALOGENU (X₂), ZGODNIE Z REGUŁĄ MARKOWNIKOWA



- ✓ RODNIKOWA ADDYCJA BROMOWODORU DO ALKENÓW W OBECNOŚCI NADTLENKÓW (NIEZGODNIE Z REGUŁĄ MARKOWNIKOWA)

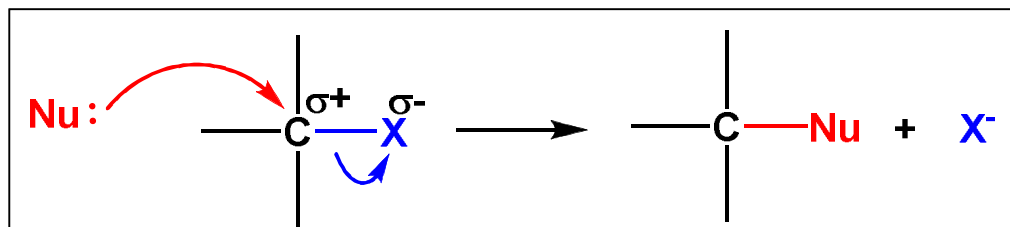


- ✓ REAKCJE ALKOHOLI Z HALOGENOWODORAMI (HX); X = Cl, Br, I



REAKTYWNOŚĆ FLUOROPOCHODNYCH

REAKCJA SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ (schemat ogólny)

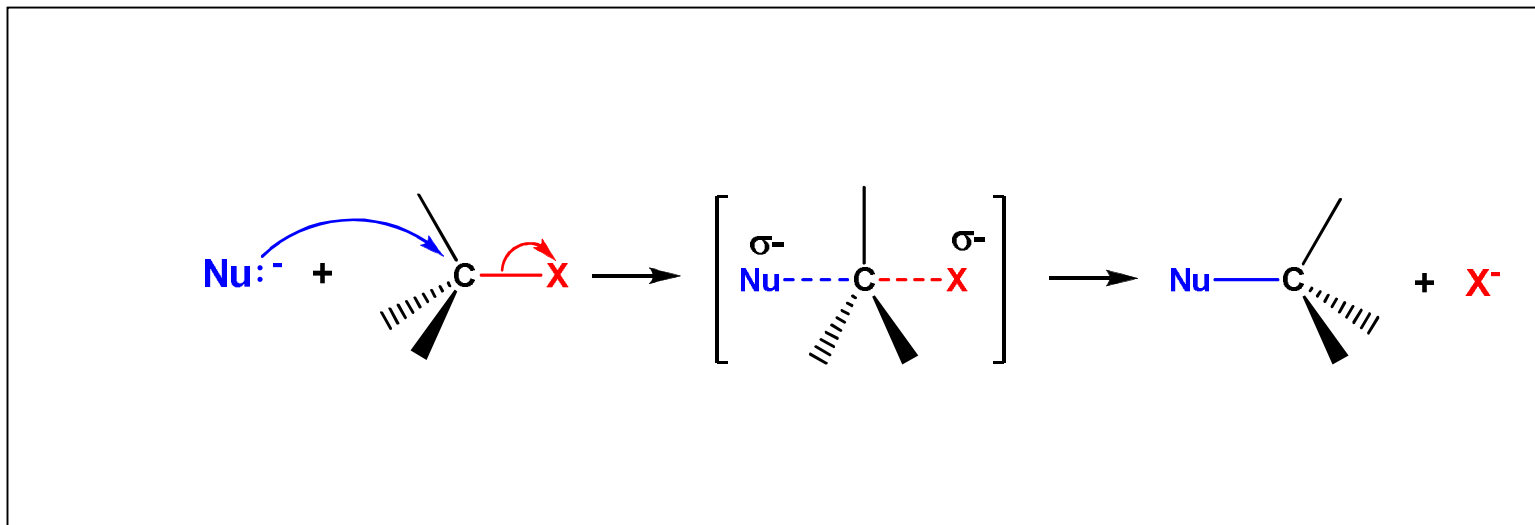


Nu: = nukleofil;

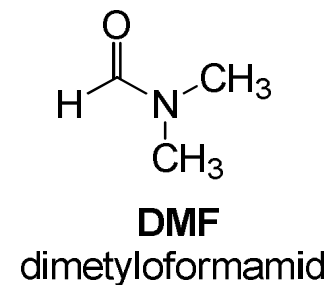
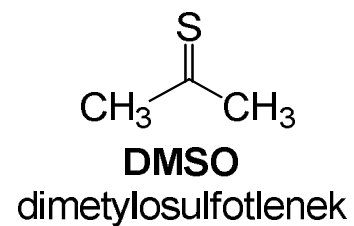
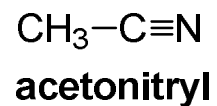
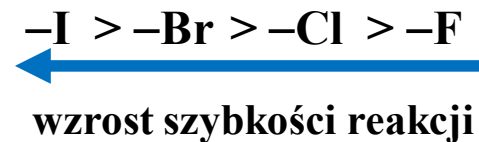
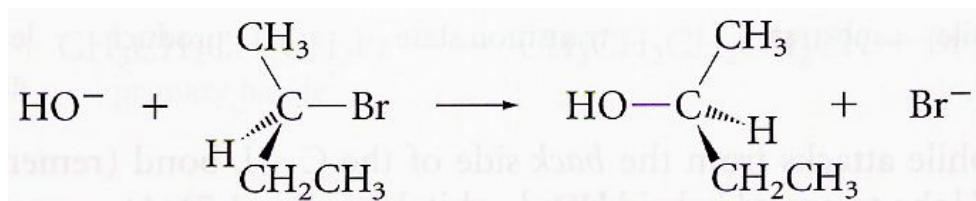
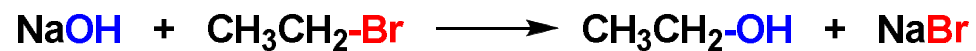
REAKCJA SUBSTYTUCJI NUKLEOFILOWEJ S_N2

Zarówno reakcja substytucji nukleofilowej jak i eliminacji mogą przebiegać według różnych mechanizmów.

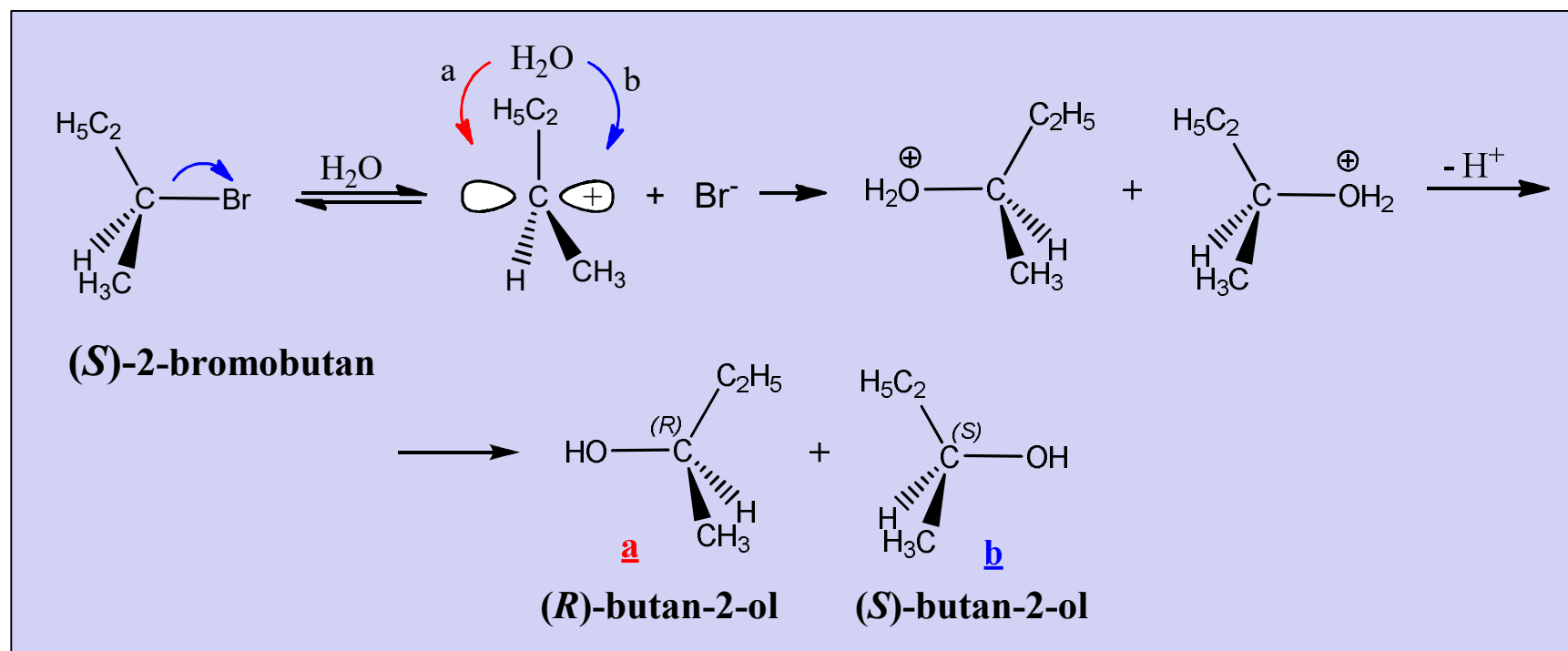
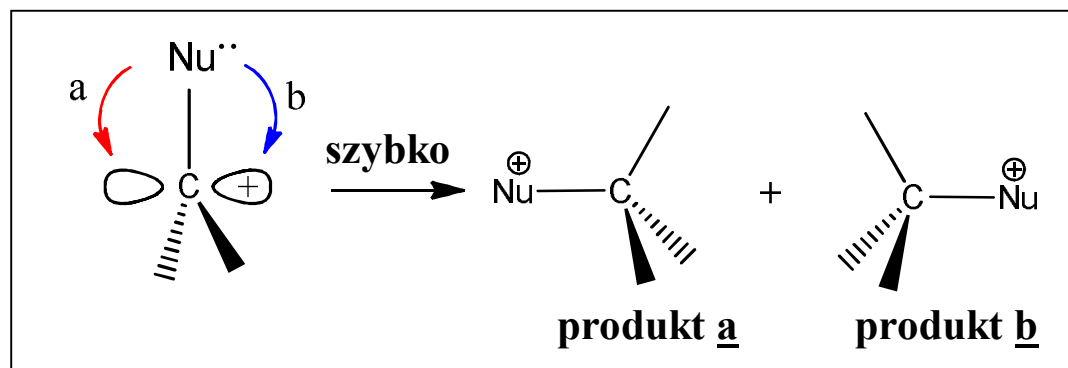
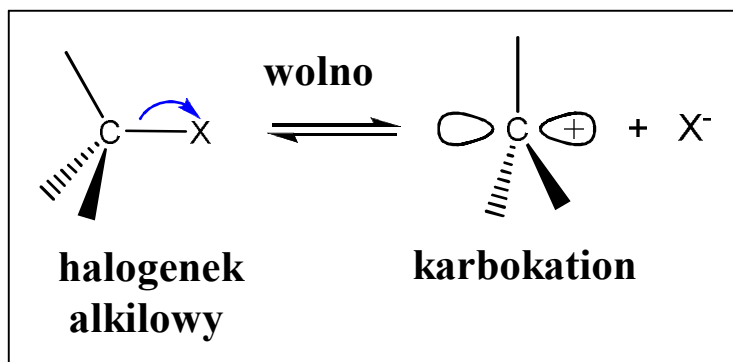
Mechanizm substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej (symbol S_N2)



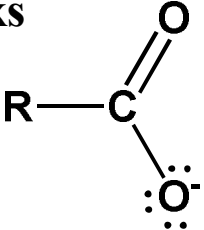
CECHY CHARAKTERYSTYCZNE REAKCJI S_N2:



REAKCJA SUBSTYTUCJI NUKLEOFIWEJ S_N1

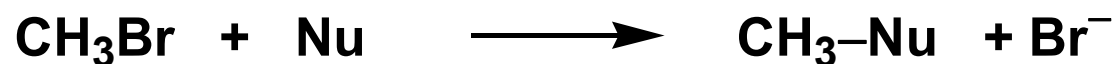


NUKLEOFILE – KLASYFIKACJA

<u>Nukleofile tlenowe</u>		<u>Nukleofile azotowe</u>		<u>Nukleofile węglowe</u>	
wodorotlenki $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}^-$	woda H_2O	amoniak $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	$\text{R}^1\text{-NH}_2$ aminy 1°	cyjanki $\ddot{\text{N}}\equiv\ddot{\text{C}}^-$	$\text{R}^1\text{-CN}$ nityle
alkoholany $\text{R}-\ddot{\text{O}}:^-$	$\text{R}^1\text{-OH}$ alkohole		$\text{R}^1\text{-NHR}$ aminy 2°	acetylenki $\text{R}-\text{C}\equiv\ddot{\text{C}}^-$	$\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{CH}$ alkiny
	$\text{R}^1\text{-O-R}$ etry		$\text{R}^1\text{-NR}_2\text{R}_3$ aminy 3°	<u>Nukleofile halogenkowe</u>	
sole kwasów karboks 	$\text{R}^1\text{-O-C(O)R}$ estry		4° sole amoniowe $\text{R}^1-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}_3$	jodki $\text{:}\ddot{\text{I}}:^-$	$\text{R}^1\text{-I}$ jodki alkilowe

NUKLEOFILE

Nie można podać uniwersalnego szeregu reaktywności nukleofili. Można tylko porównywać względne szybkości reakcji tego samego halogenku alkilowego w różnych nukleofilami w tych samych warunkach:



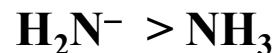
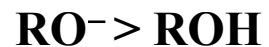
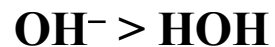
Nu	HS ⁻	CN ⁻	I ⁻	CH ₃ O ⁻	OH ⁻	NH ₃	H ₂ O
Względna szybkość reakcji	125000	125000	100000	25000	16000	700	1

spadek szybkości reakcji

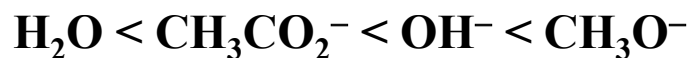


Ogólnie o nukleofilach:

- ✓ Aniony są bardziej nukleofilowe niż ich sprzężone kwasy.



- ✓ Nukleofilowość nukleofili tego samego pierwiastka jest zgodna z jego zasadowością.

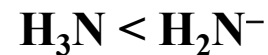


wzrost mocy zasady
wzrost mocy nuklofila

ponieważ:

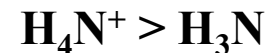


spadek mocy sprzężonego kwasu



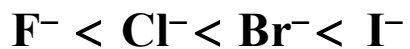
wzrost mocy zasady
wzrost mocy nuklofila

ponieważ:



spadek mocy sprzężonego kwasu

- ✓ W grupie układu okresowego nukleofilowość nukleofili rośnie od góry do dołu.



wzrost mocy nukleofila

(w rozpuszczalnikach protonowych,
tj. posiadających grupy OH)

Ogólnie o nukleofilach:

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{C}^- \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} > \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N}^- \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} > \text{R}-\text{O}^- > \text{F}^-$	$\text{H}_3\text{N}: > \text{H}_2\ddot{\text{O}}: > \text{HF}:$
<p>wzrost mocy zasady wzrost mocy nuklofila</p>	<p>wzrost mocy nukleofila</p>
<p>ponieważ:</p>	<p>ponieważ:</p>
$\text{R}_3\text{C}-\text{H} < \text{R}_2\text{N}-\text{H} < \text{RO}-\text{H} < \text{HF}$ <p>spadek mocy sprzężonego kwasu</p>	$\text{NH}_4^+ < \text{H}_3\text{O}^+$ <p>spadek mocy sprzężonego kwasu</p>

$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{Et} \\ \\ \text{H}_9\text{C}_4-\text{C}^- \text{Na}^+ \\ \\ \text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	<p>Szybkość ataku w benzenie bez dodatku CH₃O-CH₂CH₂-OCH₃ < z dodatkiem CH₃O-CH₂CH₂-OCH₃</p>
--	--

Zasadowość:	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
Nukleofilowość:	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^- < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$

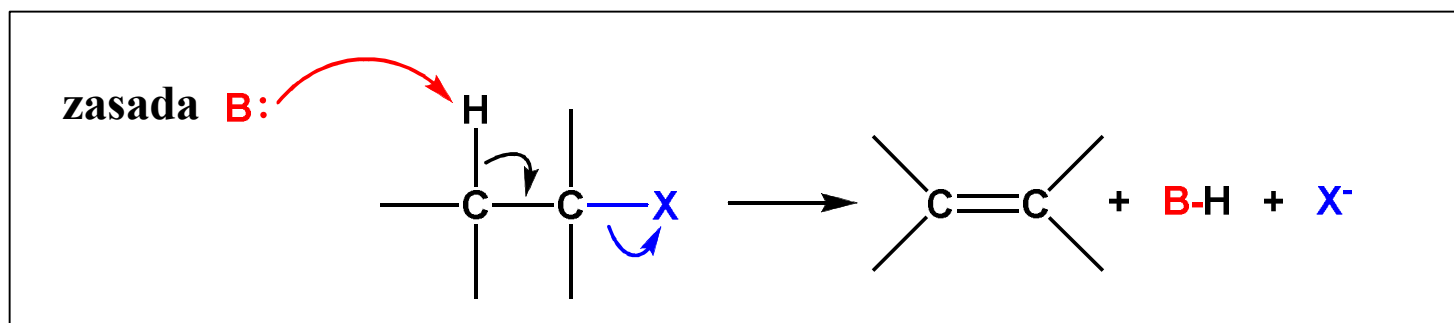
✓ **Nukleofile często wykazują właściwości zasadowe**

REAKTYWNOŚĆ FLUOROPOCHODNYCH

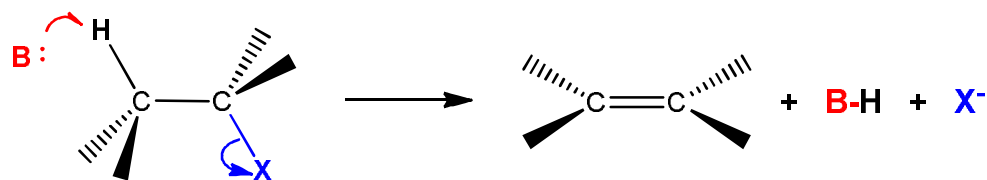
REAKCJA ELIMINACJI (schemat ogólny)

Reakcja eliminacji zawsze towarzyszy reakcji substytucji nukleofilowej.

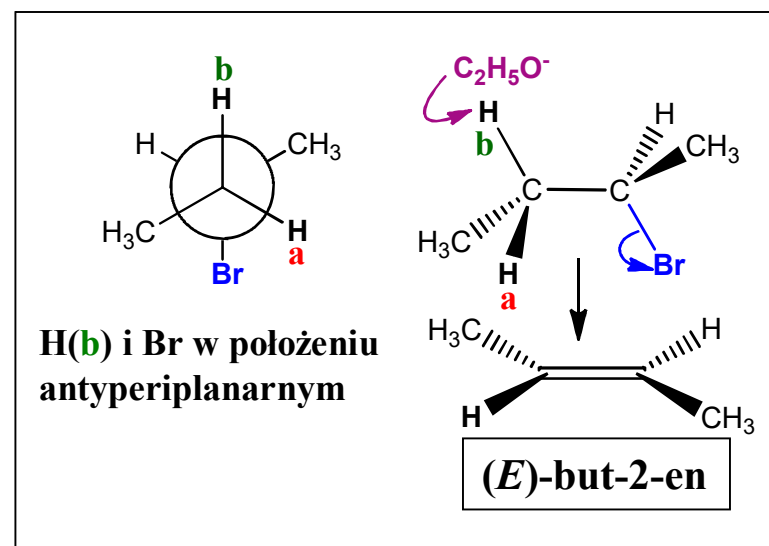
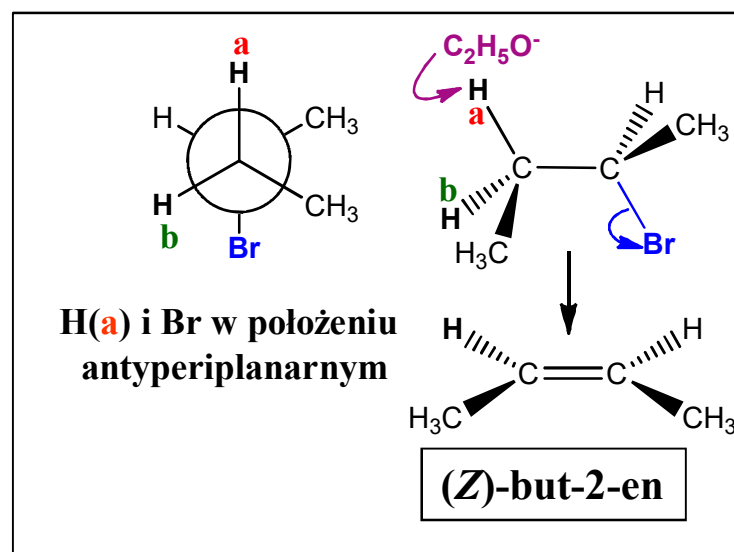
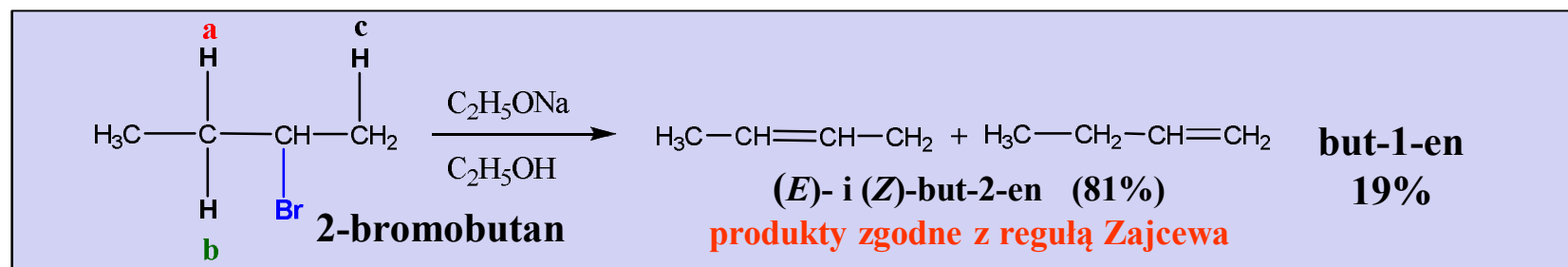
Dzięki zastosowaniu odpowiednich warunków reakcji, można spowodować, że przeważa tylko jedna z tych reakcji.



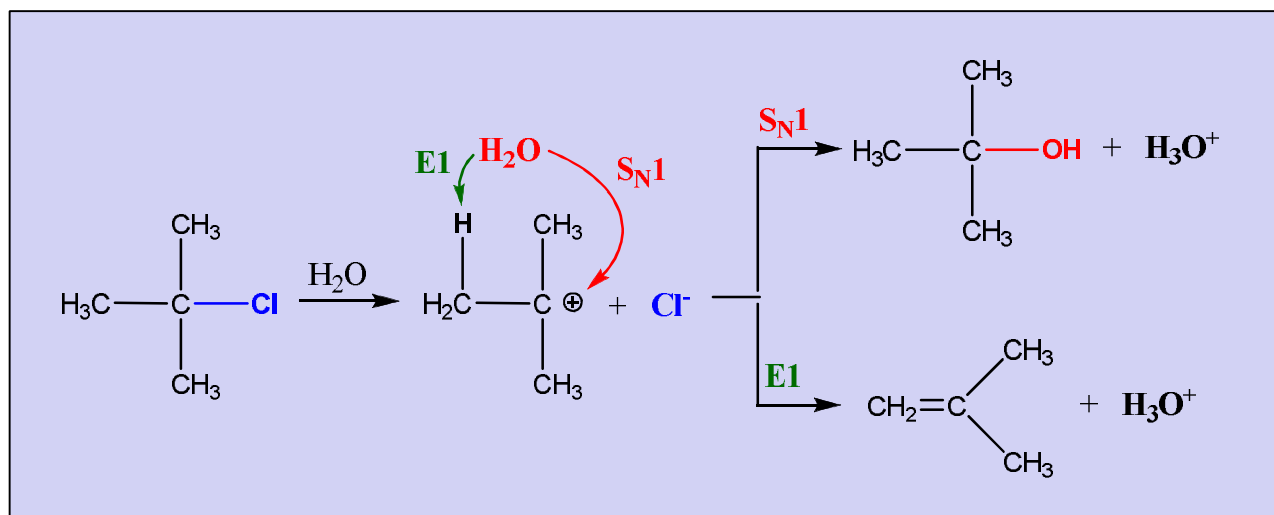
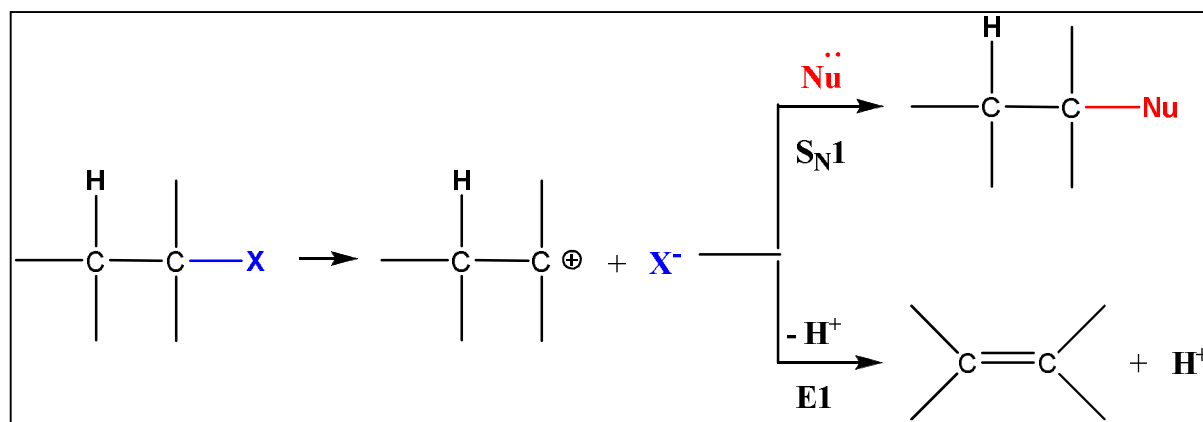
ELIMINACJA DWUCZĄSTECZKOWEJ E2



Reakcja jednoetapowa. Szybkość powstawania alkenu zależy od stężenia halogenku alkilowego i od stężenia zasady.



ELIMINACJA DWUCZĄSTECZKOWEJ E1

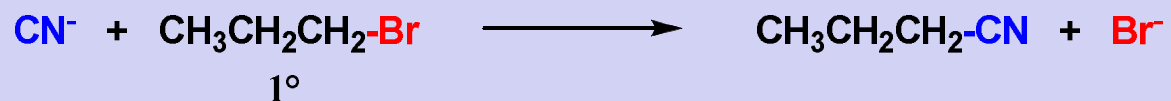


REAKTYWNOŚĆ FLUOROPOCHODNYCH

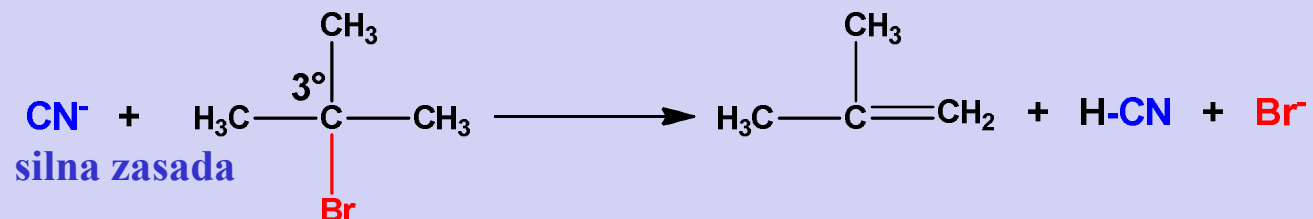
Przebieg reakcji halogenków alkilowych z różnymi nukleofilami zależy od:

- budowy organicznego fragmentu halogenku alkilowego,
- rodzaju nukleofila,
- użytego rozpuszczalnika,
- temperatury reakcji,
- innych warunków.

Przebieg reakcji w zależności od budowy organicznego fragmentu halogenku alkilowego - reakcja halogenku 1° lub 3° z nukleofilem obdarzonym ładunkiem (np. CN⁻)

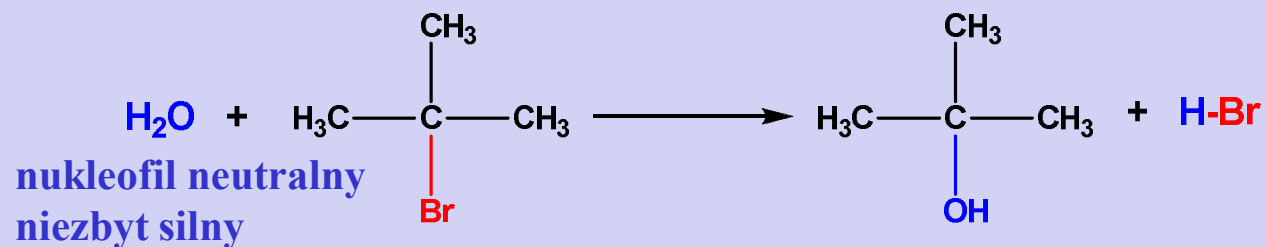


produkt substytucji

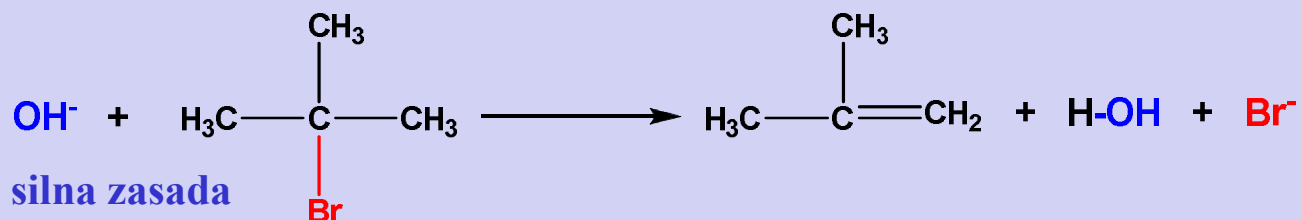


produkt eliminacji

Przebieg reakcji w zależności od rodzaju nukleofila – reakcja halogenku 3° z nukleofilem obdarzonym ładunkiem (OH⁻) lub z nukleofilem pozbawionym ładunku (H₂O)

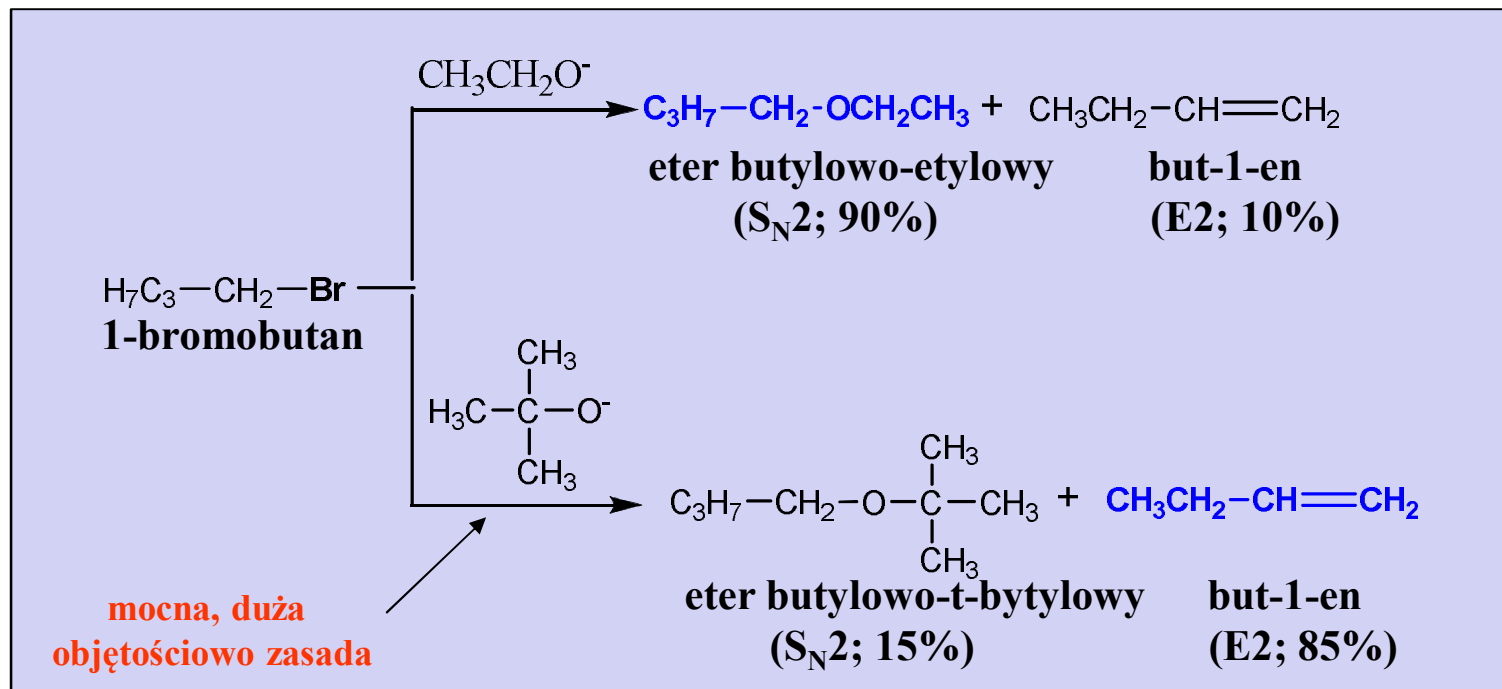


produkt substytucji

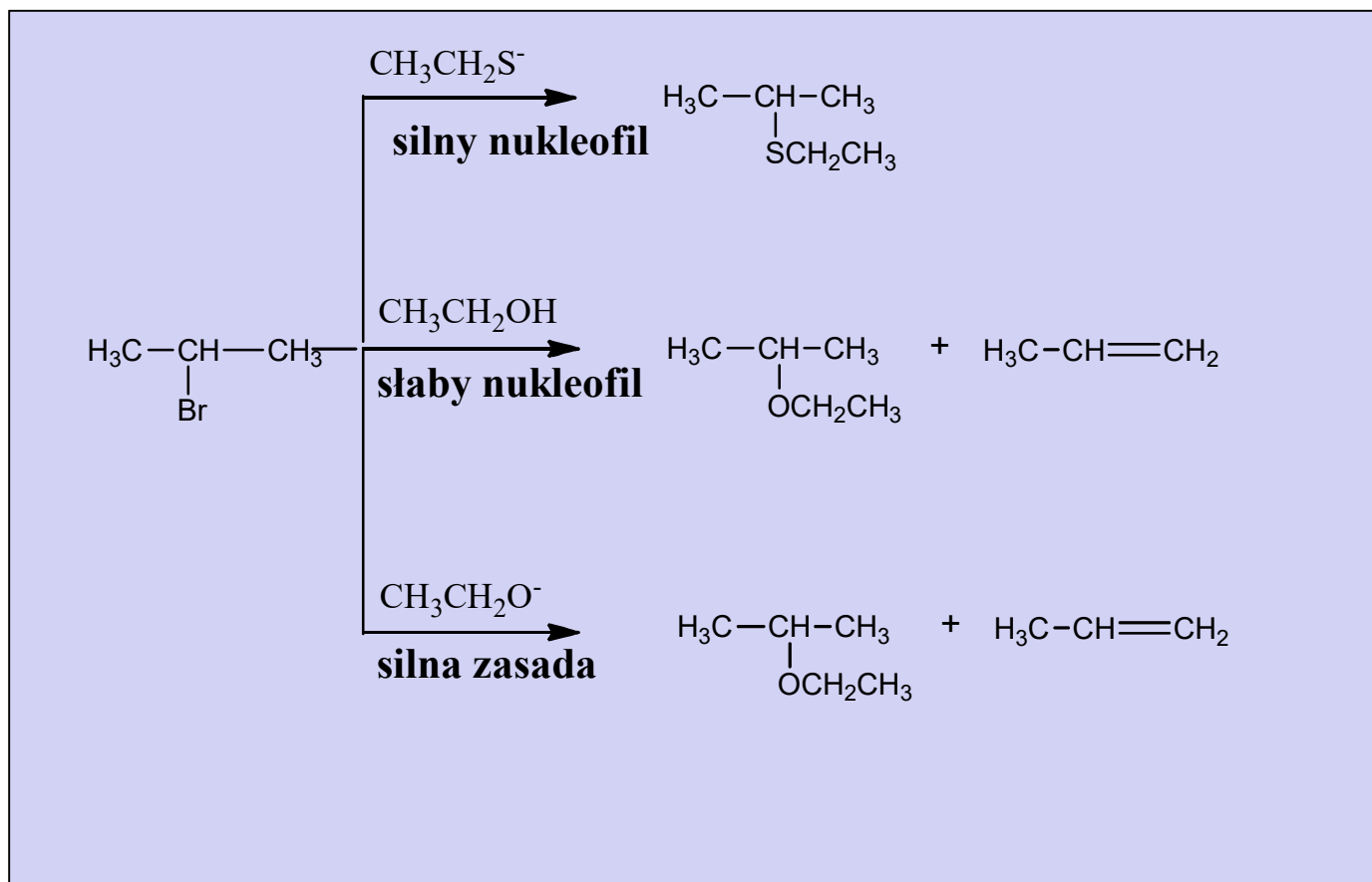


produkt eliminacji

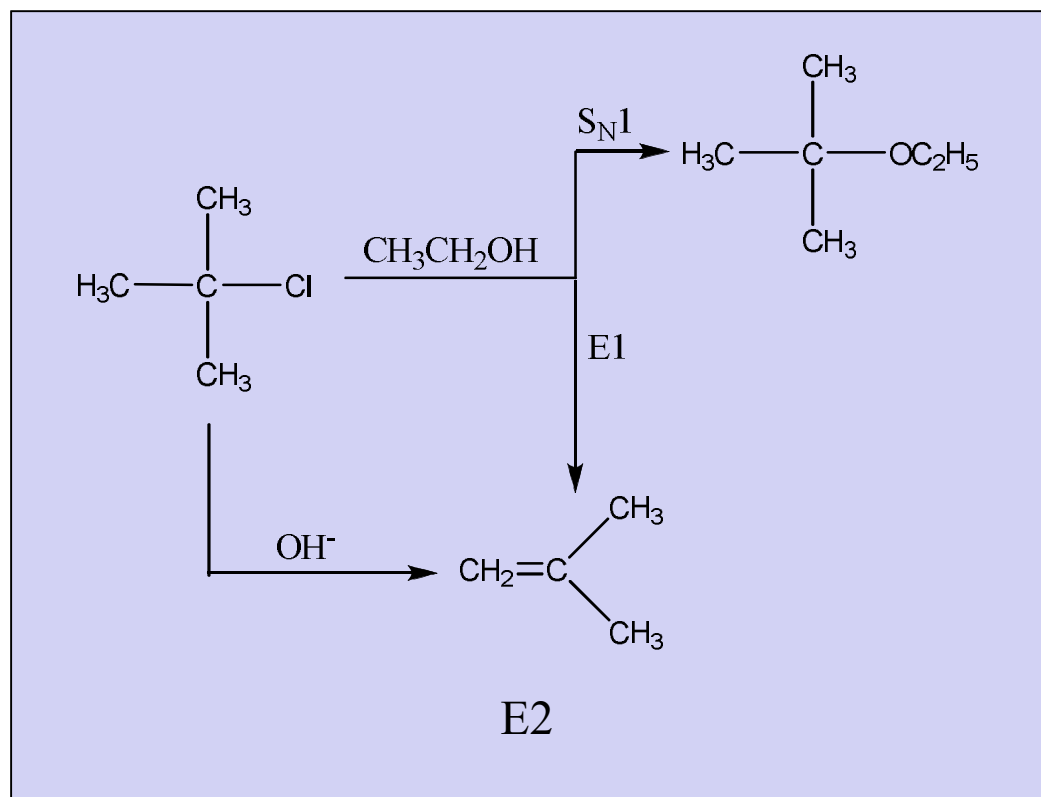
WSPÓŁZAWODNICTWO MIĘDZY REAKCJĄ SUBSTYTUCJI A ELIMINACJI



WSPÓŁZAWODNICTWO MIĘDZY REAKCJĄ SUBSTYTUCJI A ELIMINACJI



WSPÓŁZAWODNICTWO MIĘDZY REAKCJĄ SUBSTYTUCJI A ELIMINACJI



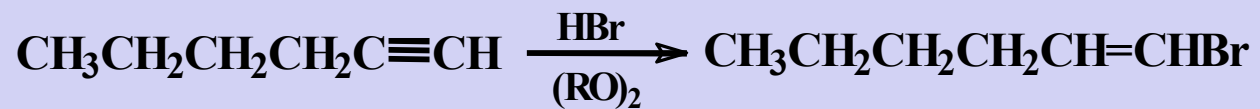
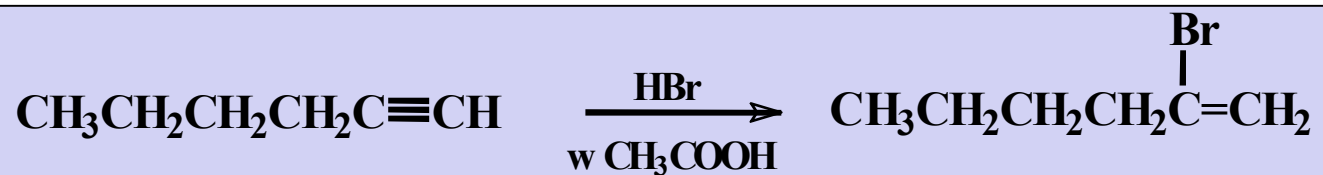
WSPÓŁZAWODNICTWO MIĘDZY REAKCJĄ SUBSTYTUCJI A ELIMINACJI

podsumowanie

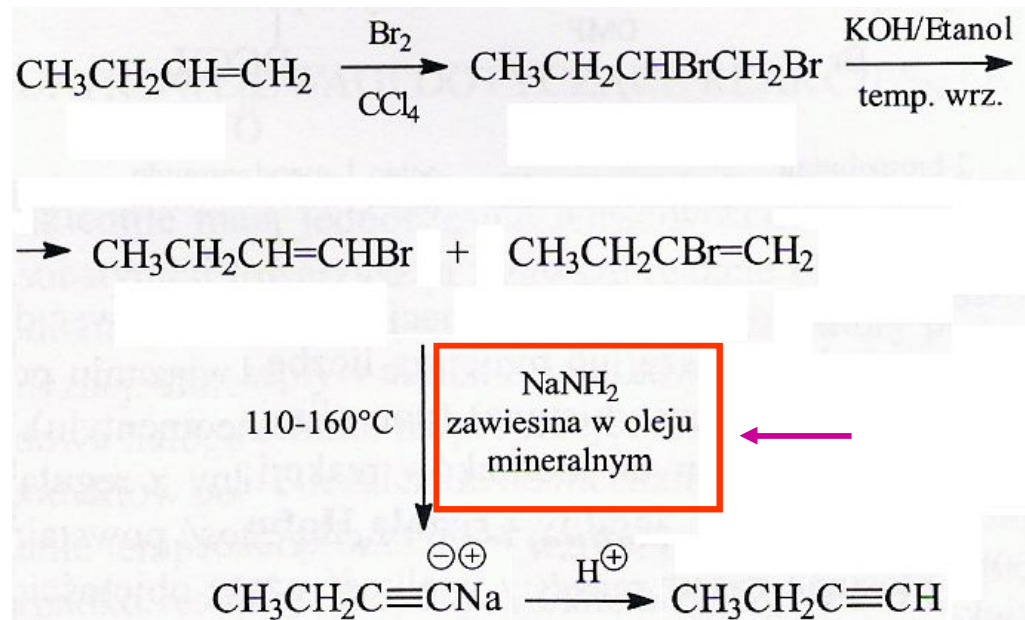
Halogenek	Silny Nu np. NaOH w H ₂ O CN ⁻ , N ₃ ⁻	Silna zasada (B) np. KOH w etanolu, <i>tert</i> -BuOK	Słaby Nu, słaba B np. H ₂ O, alkohol
Alifatyczny 1°	S _N 2/E2	S _N 2 (KOH) E2 (<i>tert</i> -BuOK)	nie reagują
Alifatyczny 2°	S _N 2/E2	E2	S _N 1/E1
Alifatyczny 3°	E2	E2	S _N 1/E1
Allilowy Benzyłowy	S _N 2 (1° i 2°)	E2 (3°)	S _N 1/E1 (1°, 2° i 3°)

HALOGENKI WINYLOWE

METODY OTRZYMYWANIA



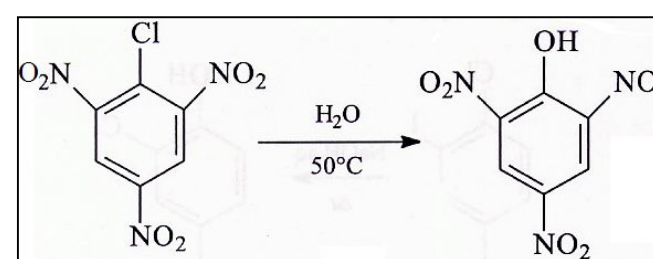
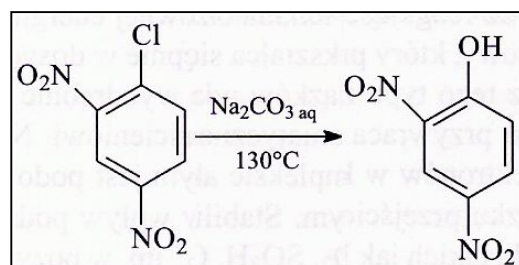
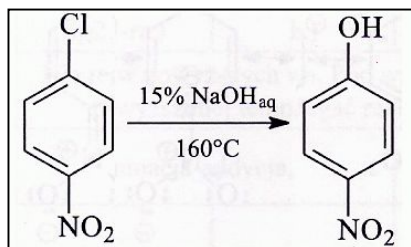
REAKTYWNOŚĆ w pozycji winylowej



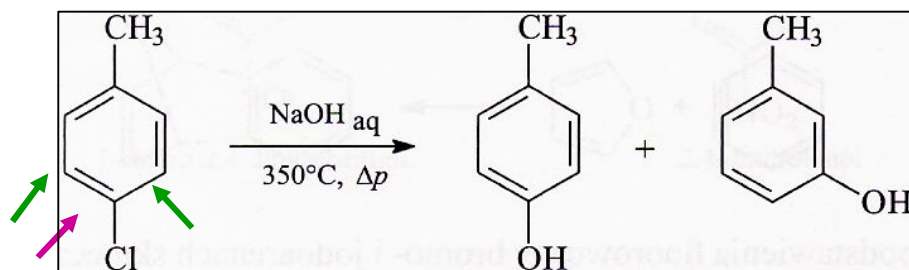
HALOGENKI ARYLOWE – atom halogenu przyłączony do pierścienia arylowego

REAKTYWNOŚĆ

PODSTAWIENIE FLUOROWCA W HALOGENKACH POSIADAJĄCYCH PODSTAWNIKI SILNIE ELEKTRONOAKCEPTOROWE (NP. NO₂) W POZYCJACH orto i/lub para.



PODSTAWIENIE FLUOROWCA W HALOGENKACH NIE POSIADAJĄCYCH PODSTAWNIKÓW ELEKTRONOAKCEPTOROWYCH



p-chlorotoluen

p-krezol

m-krezol