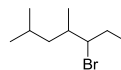
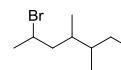


halogenki alkilowe



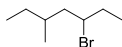
5-bromo-2,4-dimetyloheptan



2-bromo-4,5-dimetyloheptan

numerujemy łańcuch zaczynając od końca bliższego pierwszego podstawnika
podstawniki w porządku alfabetycznym

halogenki alkilowe



3-bromo-5-metyloheptan

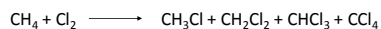
numerujemy łańcuch zaczynając od końca bliższego pierwszego podstawnika
jeżeli powyższa reguła nie pozwala rozstrzygnąć kierunku numerowania,
numerujemy od podstawnika mającego pierwszeństwo w porządku
alfabetycznym

halogenki alkilowe – nazwy zwyczajowe

CH_3Cl	chlorometan (chlorek metylu)	CHCl_3	trichlorometan (chloroform)
CH_3I	jodometan (jodek metylu)	CHBr_3	tribromometan (bromoform)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	bromoetan (bromek etylu)	CHI_3	trijodometan (jodoform)
CH_2Cl_2	dichlorometan (chlorek metylenu)	CCl_4	tetrachlorometan (czterochlorek węgla)

halogenki alkilowe - otrzymywanie

1. Substytucja rodnikowa - mało selektywna

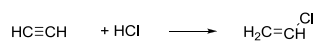
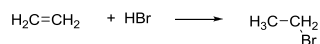
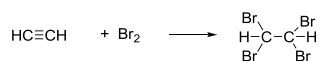
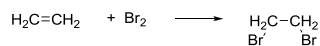


reakcja w temperaturze 480 - 510 °C

kilkukrotny nadmiar metanu w stosunku do chloru
prowadzi do mono- i dichloropochodnych

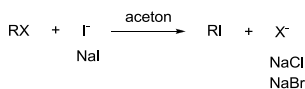
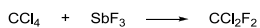
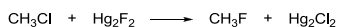
nadmiar chloru do metanu prowadzi do
tetrachlorometanu.

2. Addycja do wiązań wielokrotnych węgiel - węgiel



skąd uzyskać odpowiednie alkeny i alkiny?

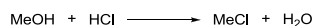
3. Z innych halogenków - wymiana (substytucja)



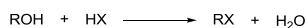
chlerek sodu, bromek sodu są trudno rozpuszczalne w acetonie

główne źródło - alkohole

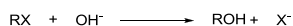
wiele alkoholi jest łatwo dostępnych - metanol, etanol



główne źródło - alkohole



reakcja odwrotna



kierunek reakcji zależy od jej warunków

polaryzacja wiązania C-X



elektroujemność

C	2,5
F	4,0
Cl	3,0
Br	2,8
I	2,5

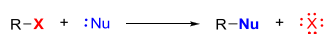
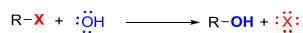
polaryzacja wiązania C-X uwiadcza się poprzez moment dipolowy cząsteczki



$$\mu = 6,17 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$1,87 \text{ D}$$

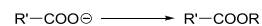
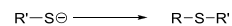
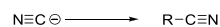
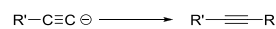
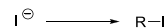
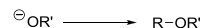
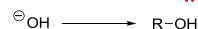
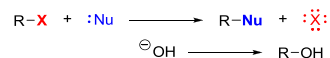
substytucja nukleofilowa



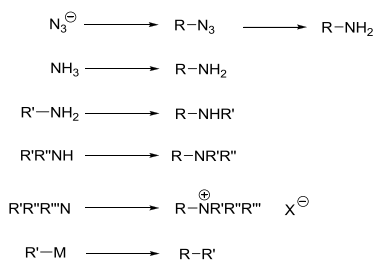
Nu - nukleofil - zasada Lewisa (cząsteczka obojętna lub jon ujemny), która w procesie powstawania wiązania z atomem centrum reakcyjnego dostarcza pary elektronowej tworzącej nowe wiązanie

X - grupa opuszczająca, słaba zasada Lewisa

reakcje substytucji nukleofilowej



reakcje substytucji nukleofilowej

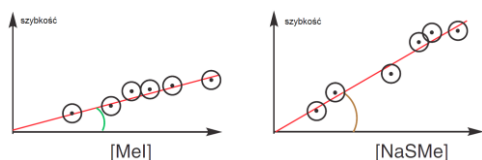


kinetyka reakcji substytucji

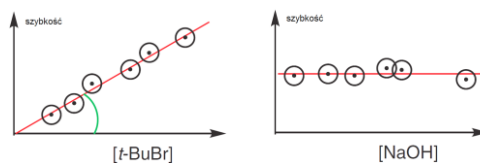
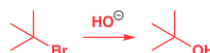
dwa mechanizmy – różna zależność kinetyki reakcji od stężenia substratów

reakcja *drugiego rzędu* zależna od stężenia substratu węglowego i nukleofila:
substytucja nukleofilowa dwucząsteczkowa S_N2

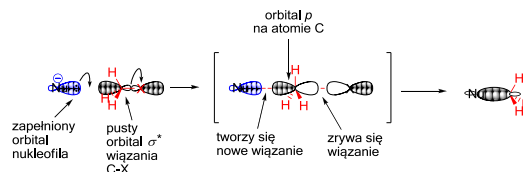
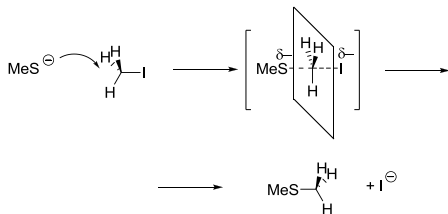
reakcja *pierwszego rzędu* zależna od stężenia substratu węglowego (nie zależy od stężenia nukleofila):
substytucja nukleofilowa jednocząsteczkowa S_N1



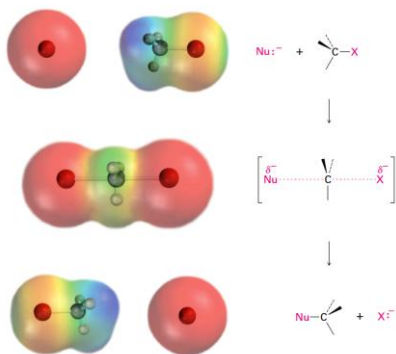
$$\text{szybkość} = k [\text{MeI}] [\text{NaSMe}]$$



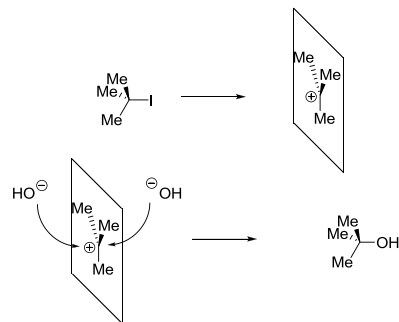
$$\text{szybkość} = k [\text{t-BuBr}]$$

mechanizm S_N2 

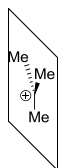
centralny atom węgla i przyłączone do niego atomy wodoru znajdują się w jednej płaszczyźnie
centralny atom węgla przyjmuje hybrydyzację sp^2
mechanizm jednoetapowy
atak nukleofila od strony przeciwnej do grupy opuszczającej



mechanizm S_N1



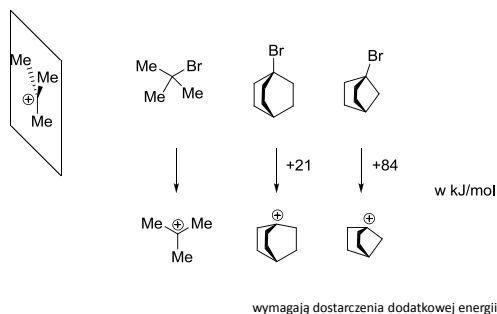
mechanizm S_N1



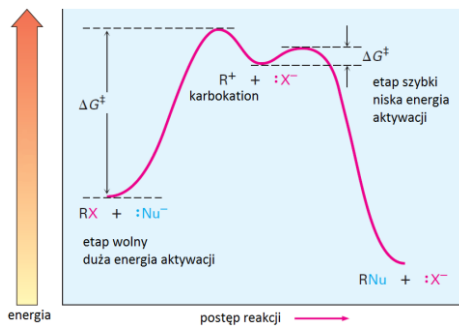
mechanizm dwuetapowy

1. tworzy się karbokation, centralny atom węgla przyjmuje hybrydyzację sp² (centralny atom węgla i przyłączone do niego atomy wodoru znajdują się w jednej płaszczyźnie)
2. atak nukleofila możliwy z obu stron karbokationu

płaska struktura karbokationu

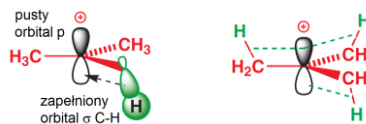
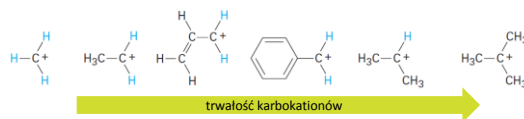


mechanizm S_N1



S_N1 vs. S_N2

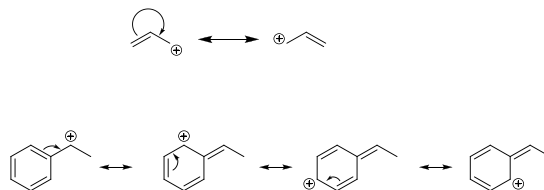
trwałość karbokationu - rzędowość





wiązania C-H i orbital p są prostopadłe do siebie - brak możliwości oddziaływań

rezonans



S_N1 vs. S_N2

im trwalszy karbokation tym większa preferencja dla S_N1

metylowe
pierwszorzędowe

S_N2

drugorzędowe

S_N2 (rzadziej S_N1)

trzeciorzędowe

S_N1

S_N1 vs. S_N2

grupa opuszczająca nie ma większego wpływu na mechanizm reakcji

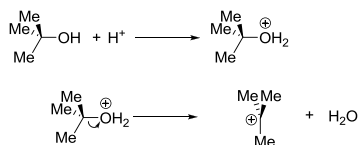
ma duży wpływ na jej szybkość, dobra grupa opuszczająca (tworząca trwały anion, słabą zasadę) przyspiesza reakcję

względna reaktywność dla reakcji S_N2 i pK_a

$\ominus NH_2$	$\ominus OR$	$\ominus OH$	H_2O	$\ominus OTs$	$\ominus Cl$	$\ominus Br$	$\ominus I$
<<1	<<1	<<1	<<1	60000	200	10000	30000
NH_3	HOR	H_2O	H_3O^+	$HOTs$	HCl	HBr	HI
33	16	14	0	-3	-7	-9	-11
				Ms- $Me-S(=O)_2-$	Tos-, Ts- $Me-C_6H_4-S(=O)_2-$		

S_N1 vs. S_N2

dla reakcji S_N1 najlepszą grupą opuszczającą jest cząsteczka wody



S_N1 vs. S_N2

nukleofil dla reakcji S_N1 nie ma znaczenia

Dla S_N2 :

• im bardziej zasadowy nukleofil (większe pK_a sprzężonego kwasu) tym szybsza reakcja

HO^- ($pK_a H_2O$ 14) reaguje 20 razy szybciej niż CH_3COO^- ($pK_a CH_3COOH$ ok. 5)

• szybkość reakcji wzrasta wraz z rozmiarem nukleofila

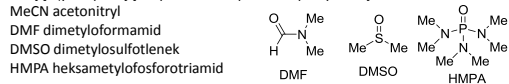
HS^- reaguje 10 razy szybciej niż HO^-

I^- reaguje 100 razy szybciej niż Cl^-

S_N1 vs. S_N2

Wpływ rozpuszczalnika na reakcję S_N2 polega na **stabilizacji** bądź **destabilizacji nukleofila**

Reakcję S_N2 wspierają rozpuszczalniki polarne aprotyczne jak :



łatwo rozpuszczają substancje polarne, jonowe, solwują kationy, nie solwują anionów i tym sposobem zwiększają nukleofilowość anionów

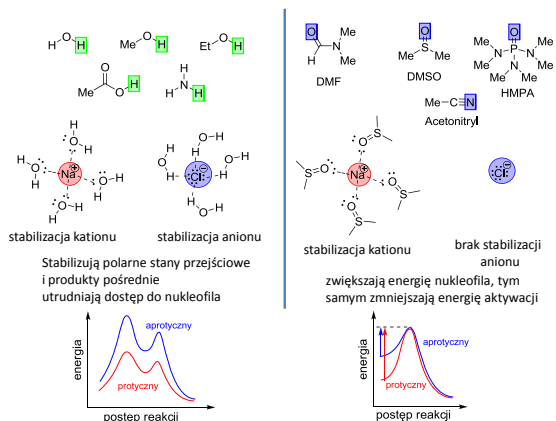
S_N1 vs. S_N2

Wpływ rozpuszczalnika na reakcję S_N1 polega na **stabilizacji** bądź **destabilizacji karbokationu**

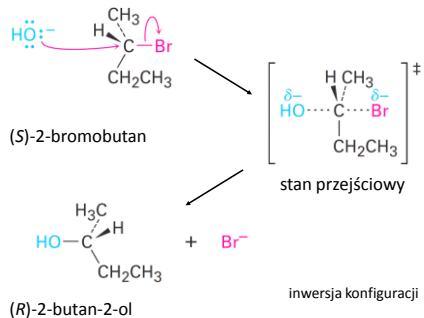
Reakcję S_N1 wspierają rozpuszczalniki polarne stosuje się głównie rozpuszczalniki protyczne jak: woda, alkohole (metanol, etanol), kwasy karboksylowe (np. kwas mrówkowy, kwas octowy)

rozpuszczalniki protyczne - woda, alkohole solwują karbokation stabilizując go czyli zmniejszają jego energię

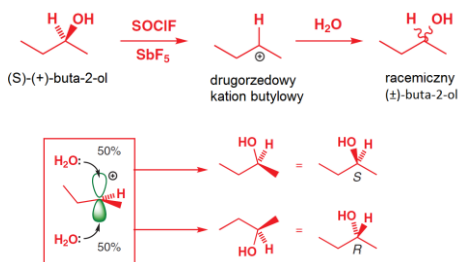
rozpuszczalniki protyczne - woda, alkohole solwują aniony - nukleofile co spowalnia reakcję



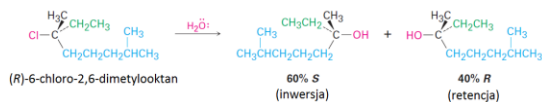
konsekwencje stereochemiczne



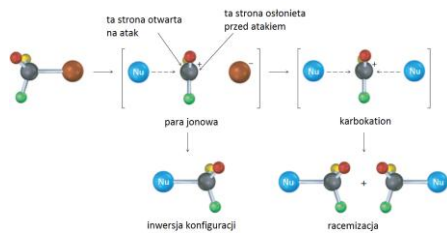
konsekwencje stereochemiczne



konsekwencje stereochemiczne

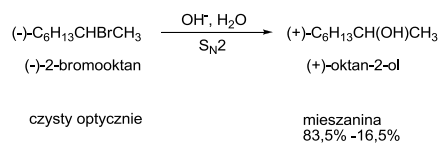


konsekwencje stereochemiczne



Co to jest para jonowa?
dyfuzja składników

konsekwencje stereochemiczne



Mieszany charakter $\text{S}_{\text{N}}1$ i $\text{S}_{\text{N}}2$?