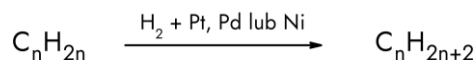


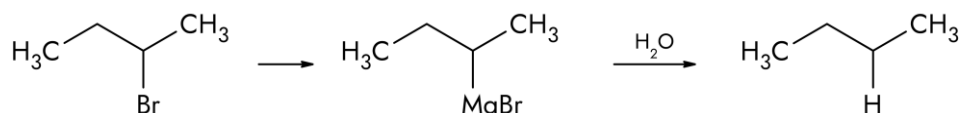
Alkany. Otrzymywanie i reakcje.

I. Otrzymywanie alkanów

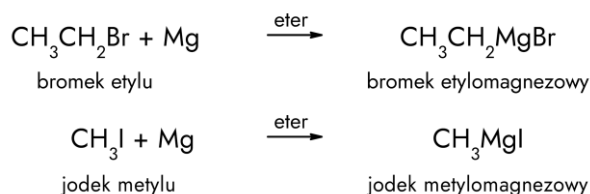
a) Uwodornienie alkenów



b) Hydroliza odczynnika Grignarda

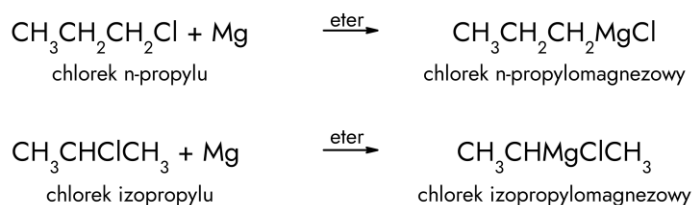


Gdy roztwór halogenku alkilu w suchym eterze dietylowym ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), pozostawi się nad opłatkami metalicznego magnezu, wówczas energicznie zachodzi reakcja, roztwór staje się mętny, zaczyna wrzeć metaliczny magnez stopniowo zanika:

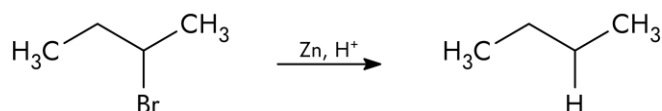
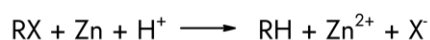


Powstały roztwór znany jest jako odczynnik Grignarda i jest on jednym z najbardziej użytecznych i uniwersalnych odczynników w chemii organicznej.

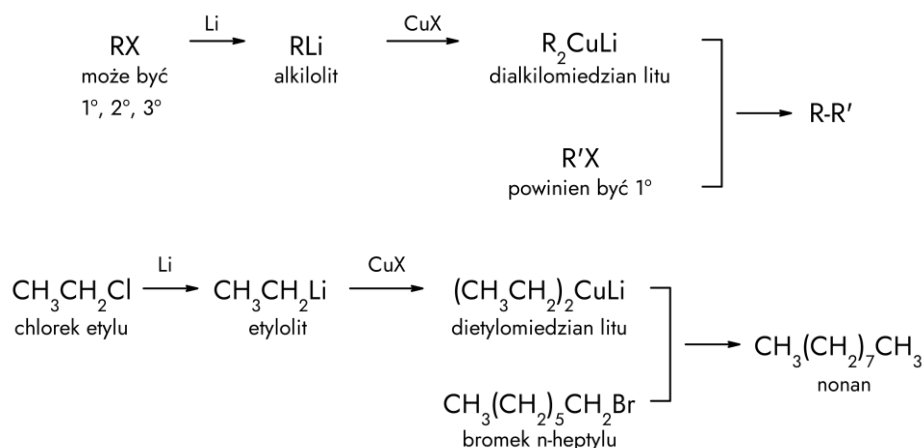
Atom magnezu wiąże się z tym samym atomem węgla, z którym poprzednio połączony był atom halogenu, dlatego grupa alkilowa pozostaje nie zmieniona w procesie przygotowywania odczynnika. Stąd z chlorku n-propylu powstaje chlorek n-propylomagnezowy, a z chlorku izopropylu chlorek izopropylomagnezowy:



c) Redukcja metalem w środowisku kwasowym

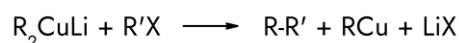


d) Reakcja halogenków alkilów ze związkami metaloorganicznymi

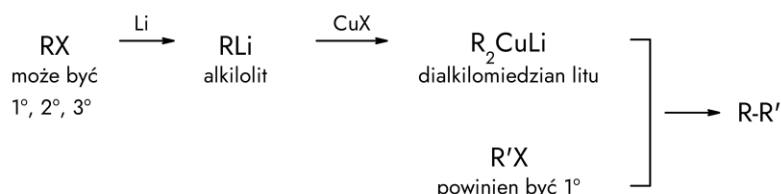


Otrzymanie alkanu o większej liczbie atomów węgla niż w cząsteczce związku wyjściowego wymaga utworzenia się wiązania C-C i może być zrealizowane najprościej przy połączeniu się dwóch grup alkilowych.

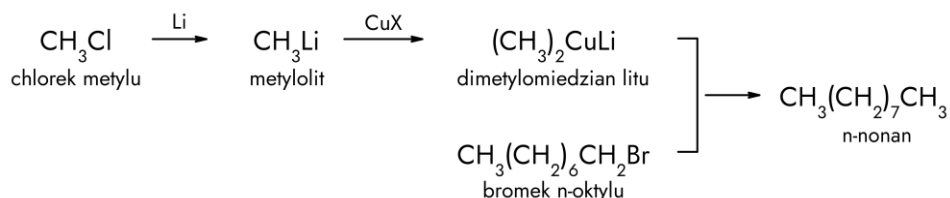
Sprzęganie zachodzi w czasie reakcji pomiędzy dialkilomiedzianem litu: R_2CuLi i halogenkiem alkilu $\text{R}'\text{X}$ (R' symbolizuje grupę alkilową która może być taka sama albo różna od R):



Alkilolit, RLi , otrzymuje się z halogenku alkilu, RX , w podobny sposób jak związki Grignarda - przez dodanie halogenku miedziowego(II) CuX , a następnie drugiego halogenku alkilu $\text{R}'\text{X}$. W rezultacie z dwóch halogenków alkilów RX i $\text{R}'\text{X}$, otrzymuje się alkan:



Aby reakcja przebiegała z dobrą wydajnością, związek $\text{R}'\text{X}$ powinien być halogenkiem pierwszorzędowym, natomiast grupa alkilowa R w związku metaloorganicznym może być pierwszorzędowa, drugorzędowa lub trzeciorzędowa.



Wybór reagenta metaloorganicznego ma zasadnicze znaczenie. Na przykład związki Grignarda albo związki litoorganiczne ulegają reakcji tylko z niektórymi, niezwykle reaktywnymi halogenkami alkilów. Związki sodoorganiczne reagują z halogenkami alkilów, lecz są tak reaktywne, że już podczas ich powstawania zachodzi ich łączenie się z innymi cząsteczkami tego samego halogenku alkilu. Z tego powodu

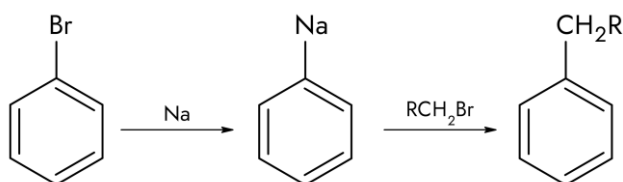
reakcja sodu z halogenkami alkilów (znana jako reakcja Würtza) ma zastosowanie jedynie do syntez symetrycznych alkanów R-R.

e) Reakcja Würtza



Związki sodooorganiczne charakteryzują się nietrwałością i dużą reaktywnością. Reagują z halogenkiem alkilowym, dając węglowodór posiadający podwójną w stosunku do halogenku liczbę atomów węgla. W tej reakcji tej substratem może być wyłącznie halogenek pierwszorzędowy.

f) Reakcja Würtza-Fittiga



Związki arylosodowe są trwalsze od alkilosodowych. Reakcja przebiega bez przegrupowania szkieletu węglowego grupy alkilowej.

II. Narysuj wzory strukturalne oraz podaj nazwy systematyczne wszystkich izomerycznych alkanów o wzorach sumarycznych: a) C_6H_{14} (5 izomerów), b) C_7H_{16} (9 izomerów).

III. W jaki sposób można otrzymać butan, wychodząc kolejno z każdego z poniżej podanych substratów oraz stosując inne niezbędne reagenty:

a) bromoetan,

c) 1-bromobutan,

b) 1-bromopropan,

d) but-1-en.

Napisz schematy poszczególnych reakcji.

IV. Który z poniżej podanych alkanów można otrzymać stosując reakcję Würtza:

a) butan

d) heptan

b) 2-metylobutan

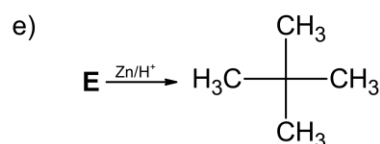
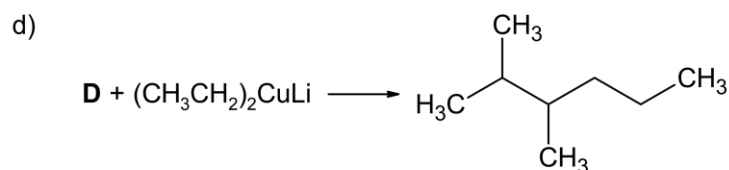
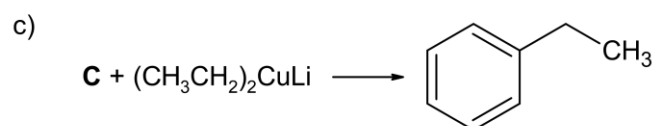
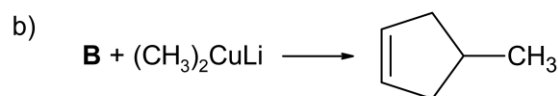
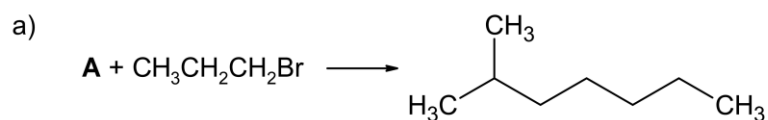
e) oktan

c) 2,3-dimetylobutan,

Napisz schematy tych reakcji oraz wyjaśnij nieskuteczność tej metody syntezy w pozostałych przypadkach.

V. Zaproponuj wszystkie możliwe sposoby wykonania syntezy pentanu z wykorzystaniem związków miedzioorganicznych (dialkilomiedzianów litu).

VI. Podaj wzory strukturalne brakujących reagentów (A-F) w każdej z poniższych syntez:



VII. Równomolową mieszaninę 2-metylobutanu i chloru poddano działaniu światła UV. Podaj wzory i nazwy monochloropochodnych, jakie mogą powstać w tej reakcji oraz (na przykładzie jednego z produktów) przedstaw mechanizm reakcji, wskazując etap limitujący szybkość całego procesu.

Wskazówka: Oblicz procentową zawartość poszczególnych produktów, przyjmując, że względna reaktywność atomów wodoru 1°, 2° i 3° wynosi: 1 : 3,8 : 5,0.

VIII. Porównaj regioselektywność reakcji rodnikowego bromowania (w temperaturze ok. 125°C) 2-metylopropanu i 1,4-dimetylocykloheksanu, przyjmując dla obu reakcji, że względna reaktywność atomów wodoru 1°, 2° i 3° wynosi: 1 : 82 : 1600.

Wskazówka: oblicz procentową zawartość poszczególnych monobromopochodnych uzyskiwanych w obu reakcjach i porównaj wyniki.

IX. W mieszaninie poreakcyjnej reakcji monochlorowania metanu ($h\nu$) stwierdzono obecność niewielkich ilości chlorku etylu. Wyjaśnij sposób powstawania tego produktu na podstawie przedstawienia mechanizmu reakcji S_R .