

# Spis treści

|   |           |
|---|-----------|
| <b>13. Halogenki alkilów</b>  | <b>1</b>  |
| 13.1. Słownictwo halogenków alkilów .....   | 1         |
| 13.2. Metody otrzymywania halogenków alkilów .....  | 2         |
| 13.2.1. Metody laboratoryjne syntezy halogenków alkilów .....   | 2         |
| 13.2.2. Metody syntezy halogenków alkilów o znaczeniu technologicznym.....  | 7         |
| 13.3. Właściwości fizyczne .....  | 8         |
| 13.4. Właściwości chemiczne .....   | 9         |
| 13.4.1. Przykłady reakcji nukleofilowego podstawienia ( $S_N$ ) .....   | 9         |
| 13.4.2. Reakcje nukleofilowego podstawienia ( $S_N$ ) z użyciem alkilo-<br>i arylosulfonianów .....                           | 11        |
| 13.4.3. Inne reakcje halogenków alkilów.....  | 13        |
| 13.4.4. Mechanizmy reakcji nukleofilowego podstawienia .....  | 13        |
| 13.4.4.1. Reakcje dwucząsteczkowego podstawienia nukleofilowego – $S_N2$ .....  | 14        |
| 13.4.4.2. Reakcje jednocząsteczkowego podstawienia nukleofilowego – $S_N1$ ....   | 17        |
| 13.4.4.3. Czynniki wpływające na szybkość reakcji $S_N2$ i $S_N1$ .....   | 20        |
| 13.4.4.4. Czynniki preferujące reakcje $S_N1$ i $S_N2$ .....  | 24        |
| 13.4.4.5. Podstawienie nukleofilowe w halogenkach typu alilowego .....  | 25        |
| 13.4.4.6. Wewnątrzcząsteczkowe podstawienie nukleofilowe. Efekt grupy<br>sąsiadującej (ang. "neighboring group effect") ..... | 26        |
| 13.4.4.7. Reakcje $S_{Ni}$ .....  | 29        |
| 13.4.5. Reakcje eliminacji.....   | 30        |
| 13.4.5.1. Typy reakcji eliminacji .....   | 30        |
| 13.4.5.2. Mechanizmy eliminacji halogenków alkilów (dehydrohalogenacji)<br>i sulfonianów alkilów .....                        | 31        |
| 13.4.5.3. Eliminacja i podstawienie nukleofilowe jako procesy konkurencyjne .   | 40        |
| <b>14. Halogenki arylów</b>   | <b>43</b> |
| 14.1. Struktura i słownictwo .....  | 43        |
| 14.2. Metody syntezy halogenków arylów .....  | 43        |
| 14.3. Właściwości fizyczne .....  | 44        |
| 14.4. Właściwości chemiczne .....   | 45        |
| 14.4.1. Reakcje nukleofilowego podstawienia <i>via</i> benzyn (1,2-didehydrobenzen) –<br>mechanizm eliminacji-addycji.....    | 46        |
| 14.4.2. Reakcje nukleofilowego podstawienia aktywowanych halogenków arylów.....   | 49        |
| 14.4.2.1. Reakcje nukleofilowego podstawienia aromatycznego - $S_NAr$ .....   | 50        |
| 14.4.2.2. Reakcje zastępczego podstawienia nukleofilowego - VNS .....   | 53        |
| 14.4.3. Reakcje podstawienia halogenków typu winylowego.....  | 54        |
| <b>15. Alkohole</b>   | <b>57</b> |
| 15.1. Słownictwo alkoholi .....   | 57        |
| 15.2. Metody otrzymywania alkoholi .....  | 58        |
| 15.2.1. Addycja związków Grignarda do grupy karbonylowej .....  | 58        |
| 15.2.1.1. Planowanie syntez Grignarda .....   | 61        |
| 15.2.1.2. Ograniczenia w syntezach Grignarda .....  | 61        |
| 15.2.2. Reakcje związków Grignarda z tlenkiem etylenu - hydroksyetylowanie .....  | 62        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 15.2.3.    | Hydratacja alkenów .....  | 62         |
| 15.2.4.    | Redukcja związków zawierających grupę karbonylową .....                                   | 66         |
| 15.2.5.    | Techniczne metody syntezy alkoholi .....  | 66         |
| 15.3.      | Właściwości fizyczne .....  | 68         |
| 15.4.      | Właściwości chemiczne .....   | 68         |
| 15.4.1.    | Alkohole jako kwasy .....   | 68         |
| 15.4.2.    | Alkohole jako zasady .....  | 69         |
| 15.4.3.    | Utlenianie alkoholi .....   | 73         |
| 15.4.3.1.  | Utlenianie 1 <sup>0</sup> alkoholi .....  | 73         |
| 15.4.3.2.  | Utlenianie 2 <sup>0</sup> alkoholi .....  | 73         |
| 15.4.3.3.  | Selektywne metody utlenienia alkoholi .....   | 74         |
| 15.4.4.    | Analiza alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych .....                                      | 76         |
| <b>16</b>  | <b>Fenole</b> .....   | <b>79</b>  |
| 16.1.      | Słownictwo fenoli .....   | 79         |
| 16.2.      | Metody otrzymywania fenoli .....  | 80         |
| 16.2.1.    | Hydroliza halogenków arylów .....   | 80         |
| 16.2.2.    | Synteza fenolu metodą „kumenową” .....  | 81         |
| 16.2.3.    | Reakcja zagotowania - hydroliza soli diazoniowych<br>(patrz rozdz. 21.3., str. 237) ..... | 82         |
| 16.2.4.    | Wymiana grupy sulfonowej na hydroksylową w aromatycznych<br>sulfonianach .....            | 82         |
| 16.3.      | Właściwości fizyczne fenoli .....   | 82         |
| 16.4.      | Właściwości chemiczne fenoli .....  | 83         |
| 16.4.1.    | Fenole jako kwasy .....   | 83         |
| 16.4.2.    | Fenole jako zasady .....  | 85         |
| 16.4.3.    | Fenole jako substraty w reakcjach S <sub>E</sub> Ar .....                                 | 87         |
| 16.4.4.    | Utlenianie fenoli .....   | 91         |
| 16.4.5.    | Próba barwna na fenole .....  | 92         |
| <b>17.</b> | <b>Etery łańcuchowe i cykliczne</b> .....   | <b>93</b>  |
| 17.1.      | Słownictwo eterów .....   | 93         |
| 17.2.      | Metody otrzymywania eterów .....  | 94         |
| 17.2.1.    | Międzycząsteczkowa dehydratacja alkoholi .....  | 94         |
| 17.2.2.    | Synteza Williamsona .....   | 95         |
| 17.2.3.    | Alkoksylmerkuracja-demerkuracja .....   | 96         |
| 17.2.4.    | Synteza eterów alkilowo- <i>t</i> -butylowych .....                                       | 96         |
| 17.3.      | Właściwości fizyczne eterów .....   | 97         |
| 17.4.      | Właściwości chemiczne eterów .....  | 97         |
| 17.5.      | Etery cykliczne .....   | 100        |
| 17.6.      | Epoksydy (oksydany) .....   | 101        |
| 17.6.1.    | Synteza epoksydów .....   | 101        |
| 17.6.2.    | Właściwości chemiczne epoksydów .....   | 103        |
| 17.6.2.1.  | Otwieranie pierścieni epoksydowych w warunkach katalizy<br>kwasowej .....                 | 103        |
| 17.6.2.2.  | Otwieranie pierścieni epoksydowych w środowisku zasadowym .....                           | 105        |
| <b>18.</b> | <b>Aldehydy i ketony. Reakcje addycji nukleofilowej</b> .....                             | <b>107</b> |
| 18.1.      | Słownictwo aldehydów i ketonów .....  | 108        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 18.1.1.    | Słownictwo aldehydów .....  | 108        |
| 18.1.2.    | Słownictwo ketonów .....  | 109        |
| 18.2.      | Struktura i tautomeria keto-enolowa .....   | 110        |
| 18.3.      | Metody otrzymywania aldehydów i ketonów .....                                     | 112        |
| 18.3.1.    | Metody syntezy aldehydów .....  | 112        |
| 18.3.2.    | Metody syntezy ketonów .....  | 115        |
| 18.4.      | Właściwości fizyczne aldehydów i ketonów .....                                    | 116        |
| 18.5.      | Właściwości chemiczne .....   | 117        |
| 18.5.1.    | Addycja nukleofilowa -mechanizm reakcji .....                                     | 117        |
| 18.5.2.    | Addycja nukleofilowa bez następczej eliminacji wody .....                         | 119        |
| 18.5.2.1.  | Addycja związków Grignarda (patrz rozdz. 15.2.1, str. 58) .....                   | 119        |
| 18.5.2.2.  | Reakcja Reformatskiego .....  | 119        |
| 18.5.2.3.  | Addycja cyjanowodoru .....  | 121        |
| 18.5.2.4.  | Addycja wodorosiarczynu sodu .....  | 121        |
| 18.5.2.5.  | Addycja wody .....  | 122        |
| 18.5.2.6.  | Addycja alkoholi - hemiacetale i acetale .....                                    | 123        |
| 18.5.3.    | Addycja nukleofilowa z następczą eliminacją wody .....                            | 124        |
| 18.5.4.    | Utlenianie aldehydów i ketonów .....  | 127        |
| 18.5.5.    | Redukcja aldehydów i ketonów .....  | 128        |
| 18.5.6.    | Reakcja Cannizzaro .....  | 131        |
| <b>19.</b> | <b>Kwasy karboksylowe i dikarboksylowe</b>  | <b>133</b> |
| 19.1.      | Słownictwo kwasów karboksylowych .....  | 133        |
| 19.1.1.    | Słownictwo systematyczne .....  | 133        |
| 19.1.2.    | Słownictwo zwyczajowe .....   | 134        |
| 19.1.3.    | Słownictwo racjonalne .....   | 135        |
| 19.2.      | Metody otrzymywania kwasów karboksylowych .....                                   | 136        |
| 19.3.      | Metody przemysłowe syntezy kwasów karboksylowych .....                            | 139        |
| 19.4.      | Homologowanie kwasów karboksylowych. Reakcja Arndta-Eisterta .....                | 140        |
| 19.5.      | Właściwości fizyczne kwasów karboksylowych .....                                  | 142        |
| 19.6.      | Właściwości chemiczne kwasów karboksylowych .....                                 | 142        |
| 19.6.1.    | Dysocjacja kwasów w roztworach wodnych. Stała kwasowości .....                    | 142        |
| 19.6.2.    | Wymiana hydroksylu na inne podstawniki .....                                      | 145        |
| 19.6.2.1.  | Synteza estrów - reakcja estryfikacji .....                                       | 145        |
| 19.6.2.2.  | Synteza chlorków acylów .....   | 146        |
| 19.6.2.3.  | Synteza amidów kwasowych .....  | 146        |
| 19.6.3.    | Redukcja grupy karbonylowej .....   | 146        |
| 19.6.4.    | Reakcje dekarboksylacji .....   | 147        |
| 19.6.5.    | Synteza $\alpha$ -halogenokwasów. Reakcja Hella-Volharda-Zielińskiego (HVZ) ..... | 149        |
| 19.6.6.    | Specyficzne właściwości kwasu mrówkowego .....                                    | 150        |
| 19.7.      | Kwas węglowy i jego pochodne .....  | 151        |
| 19.8.      | Kwasy dikarboksylowe .....  | 153        |
| 19.8.1.    | Metody syntezy kwasów dikarboksylowych .....                                      | 153        |
| 19.8.2.    | Właściwości fizyczne kwasów dikarboksylowych .....                                | 155        |
| 19.8.3.    | Właściwości chemiczne kwasów dikarboksylowych .....                               | 155        |
| 19.8.4.    | Zastosowanie kwasów dikarboksylowych .....  | 157        |
| <b>20.</b> | <b>Pochodne kwasów karboksylowych</b>   | <b>161</b> |
| 20.1.      | Mechanizm nukleofilowej addycji-eliminacji przy atomie węgla grupy acylowej ..... | 162        |
| 20.2.      | Chlorki acylów .....  | 165        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 20.2.1.    | Słownictwo .....  | 165        |
| 20.2.2.    | Metody otrzymywania chlorków acylów .....   | 165        |
| 20.2.3.    | Właściwości fizyczne chlorków acylów .....  | 166        |
| 20.2.4.    | Właściwości chemiczne chlorków acylów .....   | 167        |
| 20.3.      | Bezwodniki kwasowe .....  | 168        |
| 20.3.1.    | Słownictwo .....  | 168        |
| 20.3.2.    | Metody otrzymywania bezwodników kwasowych .....   | 169        |
| 20.3.3.    | Właściwości fizyczne bezwodników kwasowych .....  | 170        |
| 20.3.4.    | Właściwości chemiczne bezwodników kwasowych .....                                       | 170        |
| 20.4.      | Estry kwasów karboksylowych .....   | 171        |
| 20.4.1.    | Słownictwo .....  | 171        |
| 20.4.2.    | Metody otrzymywania estrów .....  | 172        |
| 20.4.3.    | Właściwości fizyczne estrów .....   | 175        |
| 20.4.4.    | Właściwości chemiczne estrów .....  | 175        |
| 20.5.      | Ortoestry .....   | 179        |
| 20.6.      | Estry o znaczeniu przemysłowym Woski, tłuszcze i oleje .....                            | 180        |
| 20.7.      | Amidy kwasowe .....   | 181        |
| 20.7.1.    | Słownictwo .....  | 181        |
| 20.7.2.    | Metody otrzymywania amidów kwasowych .....  | 182        |
| 20.7.3.    | Właściwości fizyczne amidów kwasowych .....   | 184        |
| 20.7.4.    | Struktura i właściwości chemiczne amidów kwasowych .....                                | 184        |
| <b>21.</b> | <b>Organiczne związki azotowe</b>   | <b>187</b> |
| 21.1.      | Aniony ambidentne. Nitryle i izonitryle .....   | 187        |
| 21.1.1.    | Aniony ambidentne .....   | 187        |
| 21.1.2.    | Nitryle i izonitryle .....  | 190        |
| 21.1.2.1.  | Słownictwo .....  | 191        |
| 21.1.2.2.  | Metody otrzymywania .....   | 191        |
| 21.1.2.3.  | Właściwości chemiczne .....   | 193        |
| 21.2.      | Aminy alifatyczne .....   | 195        |
| 21.2.1.    | Słownictwo amin alifatycznych .....   | 196        |
| 21.2.2.    | Struktura i stereochemia amin alifatycznych oraz czwartorzędowych soli amoniowych ..... | 199        |
| 21.2.3.    | Metody otrzymywania amin alifatycznych .....  | 200        |
| 21.2.3.1.  | Amonoliza halogenków alkilów .....  | 200        |
| 21.2.3.2.  | Synteza Gabriela - monoalkilowanie N-chronionej pochodnej amoniaku .....                | 201        |
| 21.2.3.3.  | Metody redukcyjne .....   | 202        |
| 21.2.3.4.  | Degradacja amidów kwasowych Hofmanna (1882 r.) .....                                    | 206        |
| 21.2.3.5.  | Degradacja Curtiusa .....   | 208        |
| 21.2.3.6.  | Przegrupowanie Beckmanna .....  | 208        |
| 21.2.3.7.  | Reakcja Rittera .....   | 209        |
| 21.2.4.    | Właściwości fizyczne amin alifatycznych .....   | 210        |
| 21.2.5.    | Właściwości chemiczne amin alifatycznych .....  | 211        |
| 21.2.5.1.  | Aminy jako zasady .....   | 211        |
| 21.2.5.2.  | Aminy jako kwasy .....  | 213        |
| 21.2.5.3.  | Reakcje amin alifatycznych z kwasem azotawym .....                                      | 213        |
| 21.2.5.4.  | Alkilowanie amin. Degradacja Hofmanna czwartorzędowych wodorotlenków amoniowych .....   | 215        |
| 21.2.5.5.  | Reakcje amin ze związkami karbonylowymi .....   | 218        |



|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| 21.2.5.6.   | Utlenianie amin .....   | 219 |
| 21.2.6.     | Analiza amin. Test Hinsberga .....  | 220 |
| 21.2.7.     | Niektóre ważne biologicznie aminy .....   | 220 |
| 21.3.       | Aminy aromatyczne i sole diazoniowe .....   | 222 |
| 21.3.1.     | Słownictwo amin aromatycznych .....   | 222 |
| 21.3.2.     | Metody otrzymywania pierwszorzędowych amin aromatycznych.....                                   | 223 |
| 21.3.2.1.   | Redukcja nitrozwiązków aromatycznych .....  | 223 |
| 21.3.2.2.   | Amonoliza chlorowcopochodnych aromatycznych .....   | 224 |
| 21.3.2.3.   | Degradacja amidów kwasowych Hofmanna.....   | 225 |
| 21.3.3.     | Właściwości fizyczne amin aromatycznych.....  | 225 |
| 21.3.4.     | Właściwości chemiczne amin aromatycznych .....  | 225 |
| 21.3.4.1.   | Zasadowość amin aromatycznych .....   | 225 |
| 21.3.4.2.   | Aminy aromatyczne jako nukleofile.....  | 227 |
| 21.3.4.3.   | Reakcje elektrofilowego podstawienia aromatycznego ( $S_EAr$ ) .....                            | 228 |
| 21.3.5.     | Aromatyczne sole diazoniowe .....   | 234 |
| 21.3.5.1.   | Struktura i właściwości fizyczne .....  | 234 |
| 21.3.5.2.   | Właściwości chemiczne i zastosowania.....   | 234 |
| 21.3.5.2.1. | Reakcje wymiany grupy diazoniowej na inne<br>podstawniki (z wydzieleniem cząsteczki azotu)..... | 235 |
| 21.3.5.2.2. | Redukcja soli diazoniowych na arylohydrazyny .....  | 241 |
| 21.3.5.2.3. | Reakcje sprzęgania soli diazoniowych.....   | 242 |

## **22. Architektura cząsteczek organicznych - metody tworzenia wiązań węgiel-węgiel 247**

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| 22.1.     | Koncepcja "twardych" i "miękkich" kwasów i zasad (HSAB) .....                                     | 248 |
| 22.2.     | Aniony enolanowe i aza-enolanowe (karboaniony stabilizowane rezonansem) .....                     | 250 |
| 22.2.1.   | Wpływ czynników strukturalnych i zewnętrznych na kierunek reagowania<br>anionów enolanowych ..... | 251 |
| 22.3.     | Trwałe równoważniki enoli .....   | 252 |
| 22.4.     | Alkilowanie nitryli, ketonów i estrów.....  | 256 |
| 22.4.1.   | Alkilowanie nitryli .....   | 257 |
| 22.4.2.   | Alkilowanie ketonów .....   | 257 |
| 22.4.3.   | Alkilowanie estrów .....  | 258 |
| 22.5.     | Halogenowanie enoli i enolanów .....  | 259 |
| 22.5.1.   | Bromowanie ketonów katalizowane kwasami .....   | 259 |
| 22.5.2.   | Bromowanie ketonów <i>via</i> aniony enolanowe .....  | 260 |
| 22.6.     | Kondensacje katalizowane zasadami .....   | 261 |
| 22.6.1.   | Kondensacja aldolowa .....  | 262 |
| 22.6.2.   | Kontrolowana krzyżowa ("mieszana") kondensacja aldolowa.....                                      | 265 |
| 22.6.3.   | Kondensacja Tollensa .....  | 266 |
| 22.6.4.   | Kondensacja Claisena-Schmidta .....   | 267 |
| 22.6.5.   | Kondensacja Knoevenagla .....   | 267 |
| 22.6.6.   | Kondensacja Perkina.....  | 270 |
| 22.6.7.   | Kondensacja Darzensa .....  | 271 |
| 22.6.8.   | Kondensacje Claisena .....  | 272 |
| 22.6.8.1. | Reakcje autokondensacji .....   | 273 |
| 22.6.8.2. | Reakcje kondensacji krzyżowej estrów enolizujących<br>z nieenolizującymi .....                    | 275 |
| 22.6.8.3. | Reakcje kondensacji estrów z ketonami .....   | 276 |
| 22.6.9.   | Kondensacja Dieckmanna.....   | 278 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 22.7.   | Reakcja Wittiga i reakcja Hornera-Wadswortha-Emmons (reakcja HWE)..... | 279 |
| 22.7.1. | Reakcja Wittiga.....   | 279 |
| 22.7.2. | Reakcja Hornera-Wadswortha-Emmons (reakcja HWE) .....                  | 284 |
| 22.8.   | Reakcja Michaela.....  | 288 |
| 22.9.   | Syntezy malonowe.....  | 291 |
| 22.10.  | Syntezy ketonów z użyciem estru acetylooctowego .....                  | 294 |

**Skorowidz**

**299**

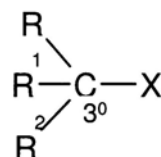
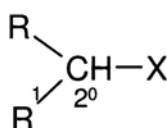
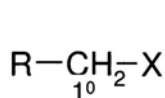
# 13

## Halogenki alkilów

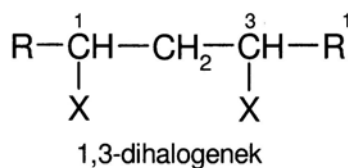
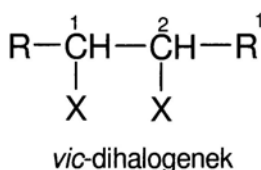
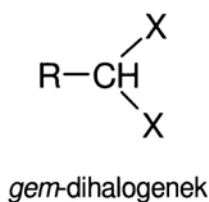
Halogenki alkilów są pochodnymi węglowodorów, w których jeden lub więcej atomów wodoru zastąpiono atomem (atomami) fluorowców.

Wzór ogólny monohalogenku:  $R-X$  ;  $X = F, Cl, Br, I$ .

Monohalogenki alkilów mogą być  $1^0$ ,  $2^0$  lub  $3^0$ :



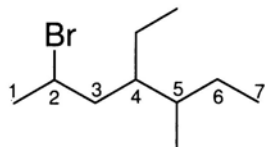
Dihalogenki mogą być: geminalne (*gem-* ; 1,1-), wicynalne (*vic-* ; 1,2-) i inne (1,3-; 1,4- ; 1,5,- ; itd.), np.:



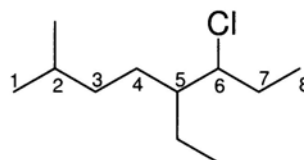
Tri- i tetrahalogenki alkilów, poza nielicznymi wyjątkami, nie mają większego znaczenia.

### 13.1. Słownictwo halogenków alkilów

W *słownictwie systematycznym* obowiązują reguły analogiczne jak w słownictwie alkanów (rozdział 2). Numeracja atomów węgla łańcucha macierzystego winna zaczynać się od *końca bliższego pierwszego podstawnika*, niezależnie od tego czy jest to grupa alkilowa (arylowa) czy atom fluorowca, np.:

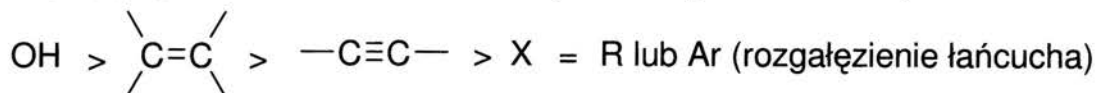


2-bromo-4-etylo-5-metyloheptan  
a nie: 6-bromo-4-etylo-3-metyloheptan

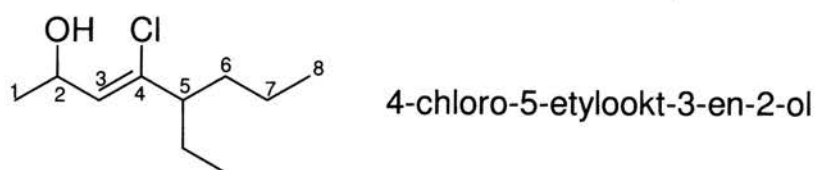
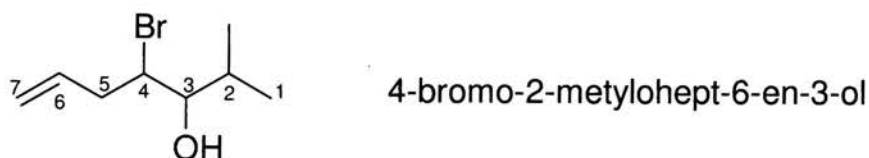


6-chloro-5-etylo-2-metylooktan  
a nie: 3-chloro-4-etylo-7-metylooktan

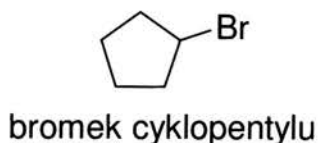
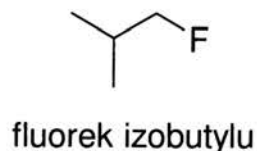
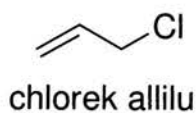
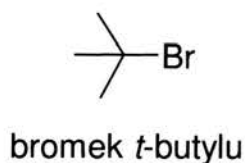
W przypadku halogenków wielofunkcyjnych obowiązują następujące zasady pierwszeństwa, określające kierunek numeracji podstawowego łańcucha węglowego i przypisywania lokantów określonym funkcjom chemicznym:



np.:



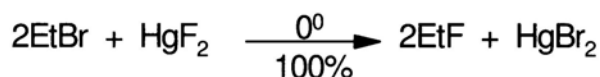
W *słownictwie racjonalnym*, stosowanym powszechnie dla halogenków alkilów o stosunkowo prostej budowie, nazwę halogenku tworzymy, dodając słowo fluorek, chlorek, bromek lub jodek do nazwy odpowiedniej grupy alkilowej lub arylowej, np.:



## 13.2. Metody otrzymywania halogenków alkilów

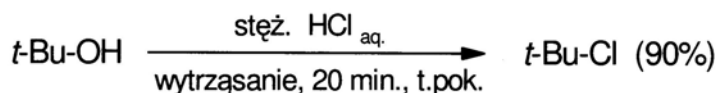
### 13.2.1. Metody laboratoryjne syntezy halogenków alkilów

**Fluorki alkilów**, które nie mają praktycznie znaczenia jako substraty w syntezie organicznej ze względu na zbyt małą reaktywność chemiczną, otrzymać można drogą wymiany atomu bromu w bromkach alkilów na atom fluoru za pomocą  $\text{HgF}_2$  lub  $\text{SbF}_3$ , np.:

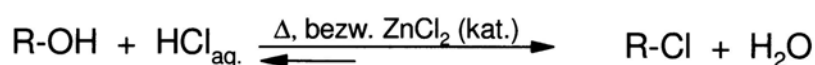


**Chlorki alkilów** otrzymuje się z *alkoholi* za pomocą poniższych reakcji:

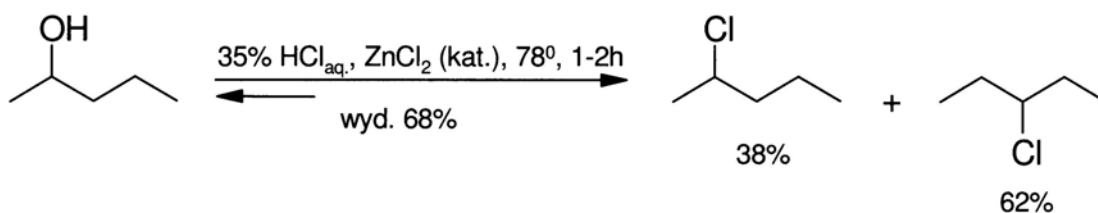
- Wymiana OH → Cl przy użyciu stęż. kwasu solnego. Jedynie alkohole 3<sup>o</sup> i benzytowe reagują już w temp. pokojowej i bez katalizatora:



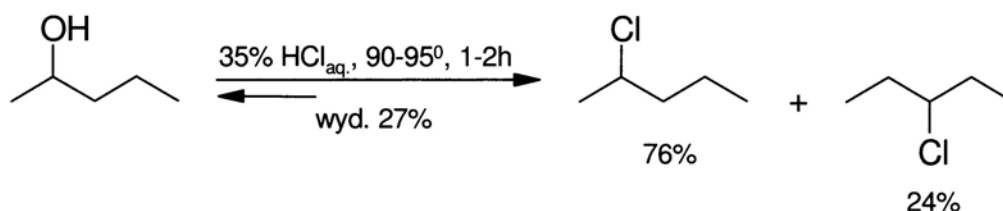
W przypadku alkoholi 1<sup>o</sup> i 2<sup>o</sup> stosuje się bezw. ZnCl<sub>2</sub> jako katalizator:



Alkohole 2<sup>o</sup> tworzą z reguły mieszaniny regioizomerycznych chlorków (częściowy udział mechanizmu S<sub>N</sub>1 i przegrupowania karbokationów):

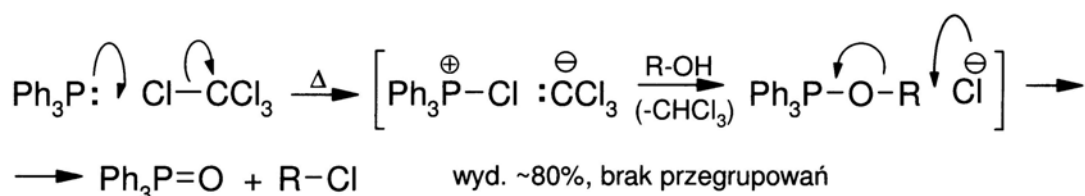


Bez katalizatora powstaje z niską wydajnością również mieszanina regioizomerycznych chlorków:



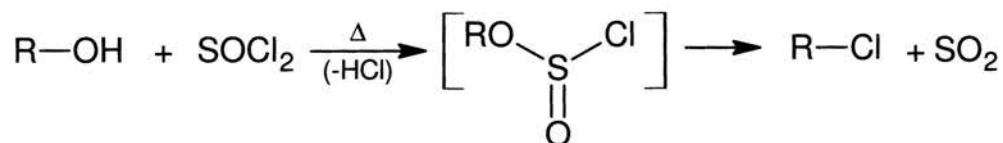
Mechanizm reakcji będzie szczegółowo omówiony w rozdz. 15.4.2.

- Reakcja alkoholi 1<sup>o</sup> i 2<sup>o</sup> z CCl<sub>4</sub> i trifenylfosfiną\*:



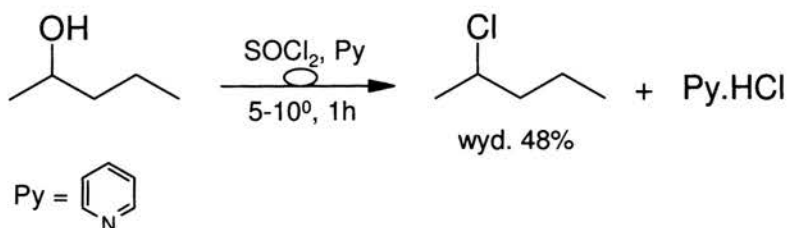
\* I.M. Downie, J.B. Holmes, J.B. Lee, *Chem. and Ind.* **1966**, 900.

- Reakcja alkoholi 1<sup>o</sup> i 2<sup>o</sup> z chlorkiem tionylu:

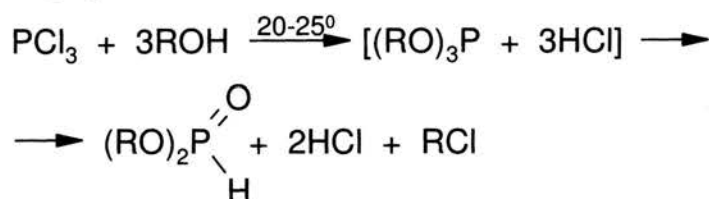


Reakcja zachodzi *bez przegrupowań* i z *retencją konfiguracji* (mechanizm S<sub>N</sub>i, por. rozdz. 13.4.4.7).

W obecności pirydyny alkohole 2<sup>o</sup> reagują z SOCl<sub>2</sub> z *inwersją konfiguracji* (mechanizm S<sub>N</sub>2, por. rozdz. 13.4.4.7), np.:

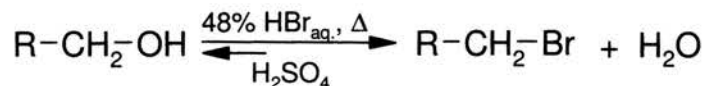


Do syntezy chlorków alkilów z alkoholi *nie nadaje się* PCl<sub>3</sub> ze względu na niekorzystną stechiometrię reakcji, w wyniku której z 3 moli alkoholu tylko 1 mol ulega przemianie w chlorek:

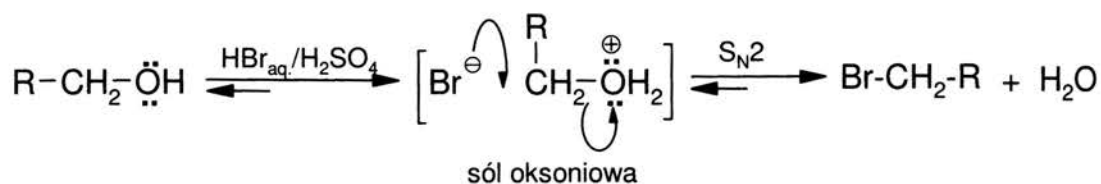


**Bromki alkilów** otrzymuje się z alkoholi drogą wymiany grupy OH na atom bromu za pomocą:

- 48% kwasu bromowodorowego z dodatkiem stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dla 1<sup>o</sup> ROH):

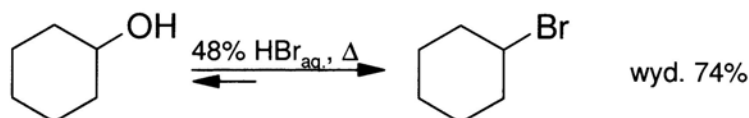


Mechanizm tej reakcji, w której tworzy się pośrednio *sól oksoniowa*, przedstawić można równaniem:

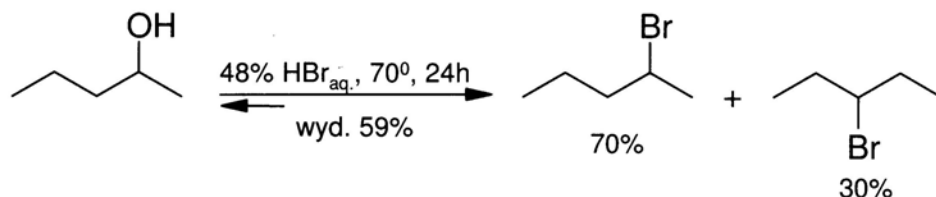




- 48% kwasu bromowodorowego (dla 2<sup>o</sup> R-OH), np.:

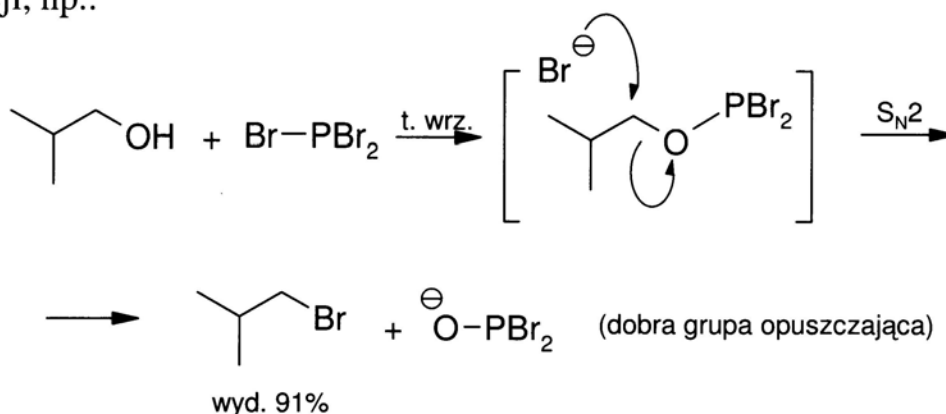


W reakcji tej obserwuje się z reguły powstawanie mieszanin regioizomerycznych bromków (częściowy udział mechanizmu S<sub>N</sub>1, por. rozdz. 15):



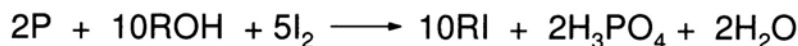
W obecności katalitycznej ilości bromku tetraalkiloamoniowego wydajność czystego 2-bromopentanu jest *praktycznie ilościowa*\*.

- Trójbromku fosforu, który w reakcji z alkoholem tworzy związek pośredni, reagujący z anionem bromkowym według mechanizmu S<sub>N</sub>2 praktycznie bez udziału przegrupowań i konkurencyjnej reakcji eliminacji, np.:



**Jodki alkilów** otrzymać można poniższymi metodami:

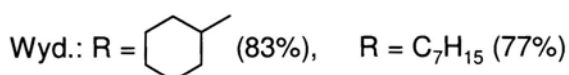
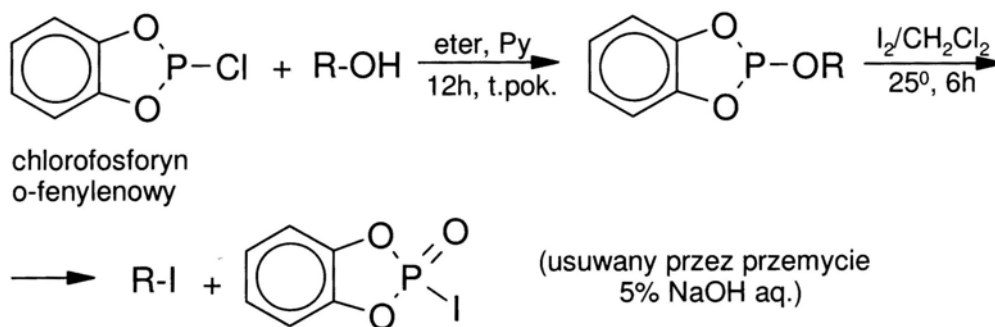
- Wymiana grupy OH w alkoholach na atom jodu przez dodawanie gorącego alkoholowego roztworu jodu do gorącej zawiesiny czerwonego fosforu w alkoholu:



Wydajności powyższej reakcji są bliskie ilościowych dla 1<sup>o</sup> R-OH i również wysokie (85–95%) dla 2<sup>o</sup> R-OH.

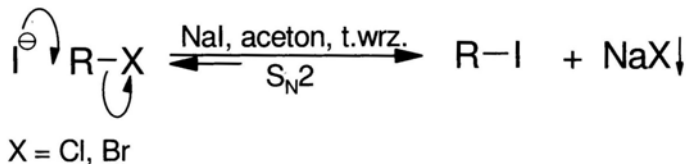
\* Mechanizm reakcji prawdopodobnie zmienia się na „czysty” S<sub>N</sub>2 i praktycznie eliminujemy konkurencyjny proces eliminacji. G. Dakka, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1223.

- Wymiana grupy OH w alkoholach na atom jodu przy użyciu chlorofosforynu o-fenylowego i jodu\*:



Metoda jest rekomendowana dla alkoholi podatnych na reakcje eliminacji.

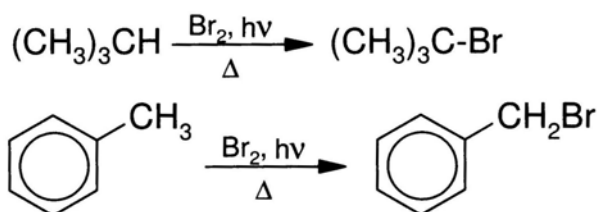
- Reakcja Finkelsteina – wymiana atomu Cl lub Br w chlorkach lub bromkach alkilów na atom jodu przez ogrzewanie ich we wrzącym acetonie z jodkiem sodu. Jest to *reakcja nukleofilowego podstawienia S<sub>N</sub>2*, w której stan równowagi przesunięty jest praktycznie całkowicie na prawo wskutek wytrącania się nierozpuszczalnego w acetonie NaCl lub NaBr:



Reakcję Finkelsteina można również wykorzystać do syntezy fluorków alkilów, stosując np. KF, AgF lub HgF<sub>2</sub> jako źródło anionów F<sup>⊖</sup>.

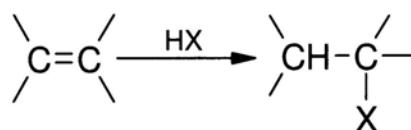
Niektóre halogenki alkilów można również otrzymać przez:

- Halogenowanie pewnych typów węglowodorów:

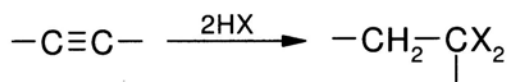


\* E.J. Corey, J.E. Anderson, *J.Org.Chem.* **1967**, 32, 4160. Synteza chlorofosforynu o-fenylowego: patrz P.C. Crofts, J.H.H. Markes, H.N. Rydon, *J.Chem.Soc.* **1958**, 4250.

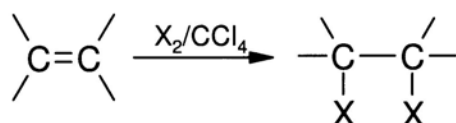
- Addycję HX do alkenów:



- Addycję HX do alkinów:

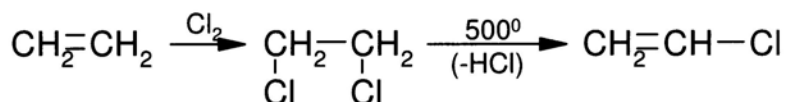


- Addycję X<sub>2</sub> do alkenów:

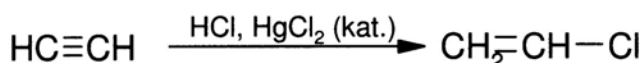


### 13.2.2. Metody syntezy halogenków alkilów o znaczeniu technologicznym

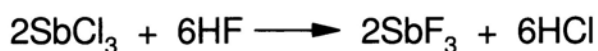
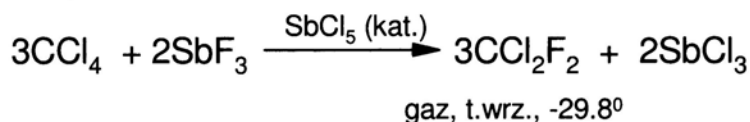
- **Chlorek winylu**, ważny monomer do polimeryzacji winylowej (por. rozdz. 4.6.4.3, tom 1), otrzymać można z etylenu:



lub z acetylenu:

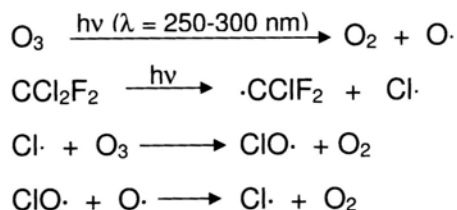


- **Freony**, np. dichlorodifluorometan, CFC12, freon 12 – gaz niepalny, bezwonny i nietoksyczny, stosowany jako medium chłodzące do lodówek i agregatów klimatyzacyjnych (Midgley i Henne, 1930 r.), otrzymuje się z CCl<sub>4</sub>:

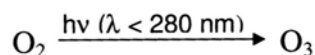


W połowie lat siedemdziesiątych zauważono, że fotochemiczne reakcje freonów w stratosferze (30-90 km nad powierzchnią ziemi) powodują stopniowy

zanik warstwy ozonowej, która absorbuje zabójcze dla żywych komórek promieniowanie UV o dług. fali 250-300 nm ( $1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm}$ ), chroniąc nas przed jego działaniem:

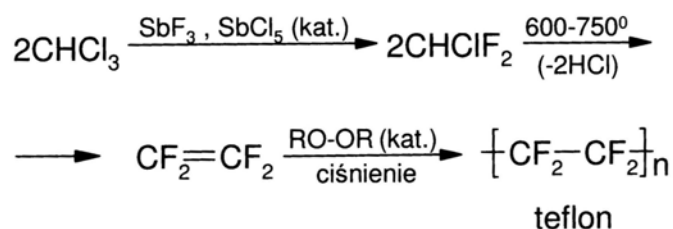


Atomy chloru  $\text{Cl}\cdot$ , utworzone w wyniku fotolizy freonów, reagują z ozonem przekształcając go w tlen. Resynteza ozonu zachodzi pod wpływem promieniowania słonecznego:



Jest to proces stosunkowo powolny, wskutek czego tzw. „dziura ozonowa” pogłębia się okresowo. Obecnie konwencje międzynarodowe zakazują używania freonów jako gazów do produkcji preparatów aerozolowych.

- **Tetrafluoroetylen**, monomer do produkcji *teflonu* (du Pont, 1941 r.) otrzymuje się z  $\text{CHCl}_3$ :



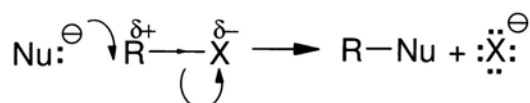
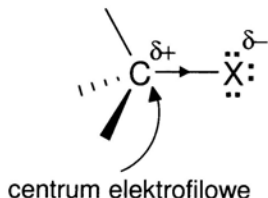
Teflon jest trwały do temp.  $327^\circ$  i odporny praktycznie na wszystkie chemikalia. Jest on ponadto bardzo dobrym izolatorem, a w połączeniu z grafitem służy do produkcji uszczelek do celów specjalnych.

### 13.3. Właściwości fizyczne

Halogenki alkilów są związkami o stosunkowo niskich temp. wrzenia, ponieważ ich cząsteczki nie ulegają asocjacji (brak  *kwasowych* atomów H zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych). Związki  $\text{CH}_3\text{X}$  z wyjątkiem  $\text{CH}_3\text{I}$  (t. wrz.  $+42^\circ$ ) są gazami;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  jest również gazem (t.wrz.  $+13^\circ$ );  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (t.wrz.  $+38^\circ$ ) i  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (t. wrz.  $+72^\circ$ ) oraz wyższe halogenki alkilowe są cieczami nierozpuszczalnymi w wodzie. Jodki, bromki i polichlorki są cięższe od wody, chlorki i fluorki – lżejsze.

## 13.4. Właściwości chemiczne

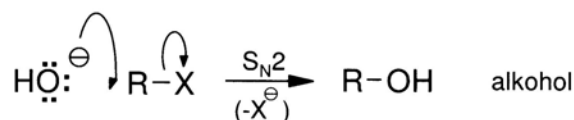
Polaryzacja wiązania C–X w cząsteczce halogenku alkilu powoduje wytworzenie na atomie węgla „deficytowego” *centrum elektrofilowego*, które może być atakowane przez dowolny praktycznie *odczynnik nukleofilowy*. Ponieważ anion  $X^{\ominus}$  jest zwykle stosunkowo dobrą grupą opuszczającą\*, atak taki prowadzi do wymiany atomu fluorowca na resztę nukleofila w tzw. *reakcji nukleofilowego podstawienia* ( $S_N$ )\*\*:



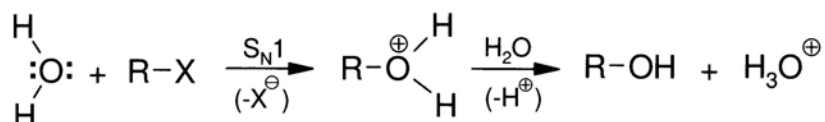
Reakcje nukleofilowego podstawienia zarówno anionami jak i obojętnymi elektrycznie cząsteczkami posiadającymi wolną parę (pary) elektronów mają w przypadku użycia *pierwszo-* i *drugorzędowych halogenków* (*mechanizm  $S_N2$* , *vide infra*) duże znaczenie preparatywne, służąc do otrzymywania wielu klas związków drogą wymiany grup funkcyjnych\*\*\*.

### 13.4.1. Przykłady reakcji nukleofilowego podstawienia ( $S_N$ )

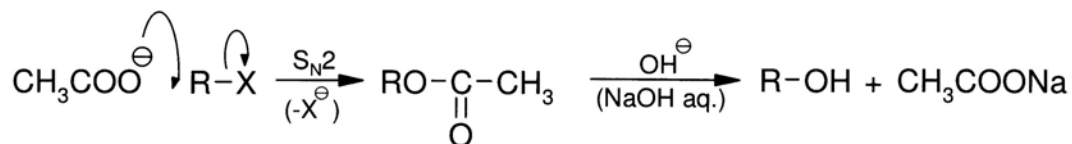
- Hydroliza (niestosowana do celów preparatywnych ze względu na konkurencyjną reakcję eliminacji):



- Solwoliza (efektywna dla  $3^0$  halogenków):



- Acetoliza + hydroliza octanu – do otrzymywania alkoholi:  $1^0$  i  $2^0$ :

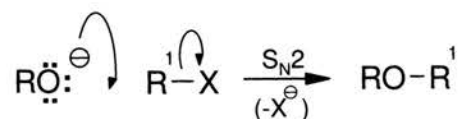


\* Dobra grupa opuszczająca jest zawsze stosunkowo trwałą, *slabo zasadową* cząsteczką lub anionem. Grupa opuszczająca jest tym *lepsza*, im jest ona *slabszą zasadą*.

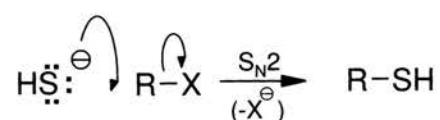
\*\* Symbol  $S_N$  pochodzi od angielskiego terminu „substitution nucleophilic” – podstawienie nukleofilowe.

\*\*\* W jęz. ang. „functional group interconversion” – FGI.

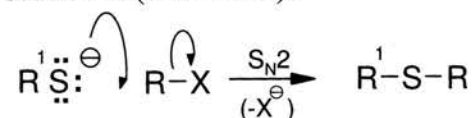
- Synteza eterów Williamsona:



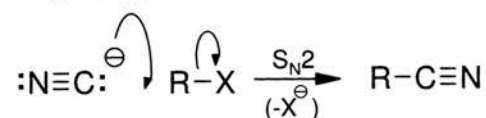
- Synteza tioli (merkaptanów):



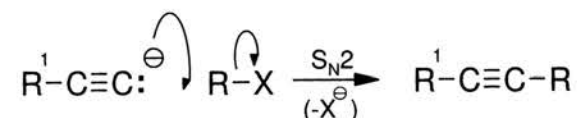
- Synteza sulfidów (tioeterów):



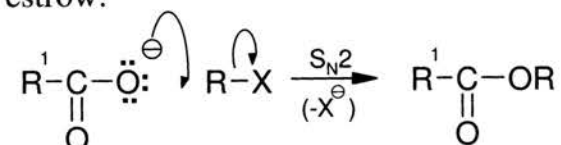
- Synteza nitryli (cyjanków):



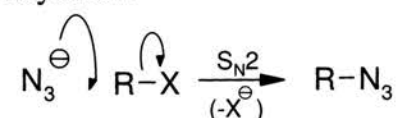
- Alkilowanie terminalnych alkinów:



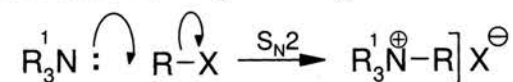
- Synteza estrów:



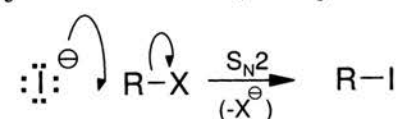
- Synteza azydków:



- Synteza czwartorzędowych halogenków amoniowych:



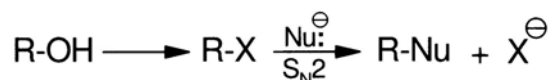
- Synteza jodków alkilów (reakcja Finkelsteina):



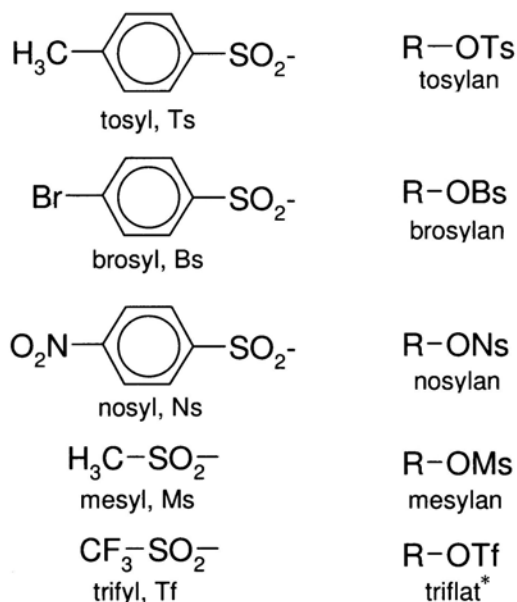


### 13.4.2. Reakcje nukleofilowego podstawienia ( $S_N$ ) z użyciem alkilo- i arylosulfonianów

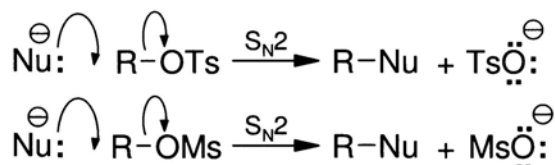
Pierwotnymi substratami, służącymi do syntezy różnych typów związków organicznych drogą wymiany grup funkcyjnych (FGI), są zwykle alkohole, które przekształca się w halogenki alkilów, poddawane następnie reakcjom podstawienia nukleofilowego:



Niejednokrotnie wygodniej jest stosować do reakcji  $S_N2$  odpowiednie alkilo- lub arylosulfoniany, stosunkowo łatwo dostępne z alkoholi, a ponadto znacznie reaktywniejsze od halogenków alkilów. Do najważniejszych tego typu pochodnych alkoholi należą:



W reakcjach nukleofilowego podstawienia z udziałem powyższych związków dobrymi grupami opuszczającymi są bardzo słabo zasadowe aniony kwasów sulfonowych, np.:



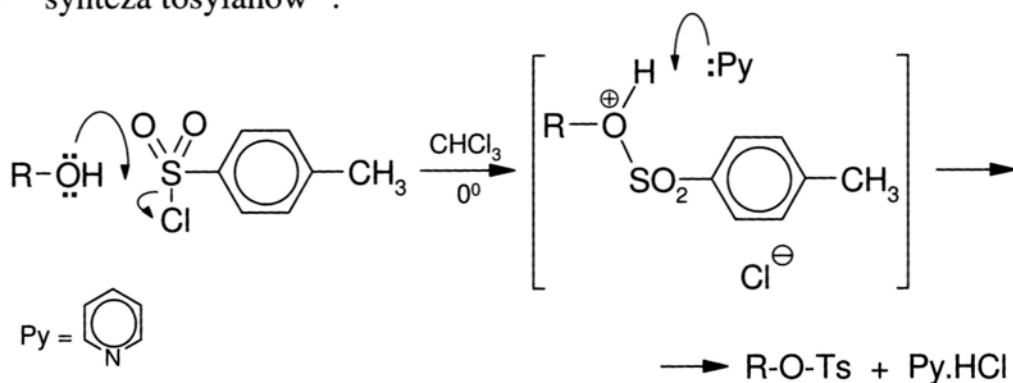
\* Nazwę „triflate” zaproponował po raz pierwszy A. Streitwieser, Jr. (*J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1598).

**Ilościowe porównanie wpływu grupy opuszczającej  
na względne szybkości reakcji S<sub>N</sub>**

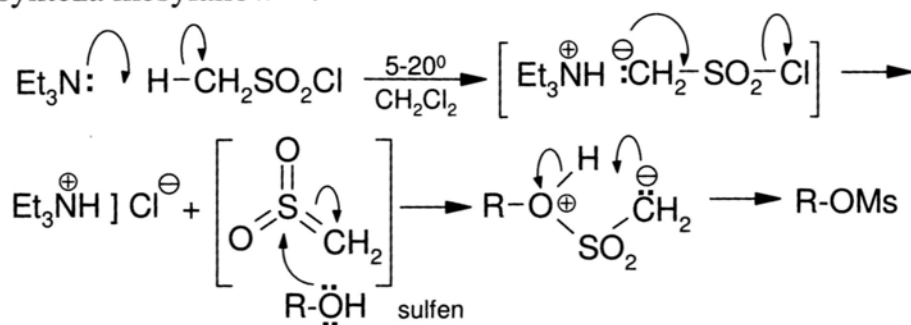
|                               |      |  |      |                     |
|-------------------------------|------|--|------|---------------------|
| -F                            | 0.01 |  | -OTs | 190                 |
| -Cl                           | 1.0  |  | -OMs | 270                 |
| -Br                           | 50   |  | -OBs | 685                 |
| -I                            | 150  |  | -ONs | 3500                |
| -OH <sub>2</sub> <sup>⊕</sup> | 50   |  | -OTf | 150×10 <sup>5</sup> |

Na szczególne podkreślenie zasługuje reaktywność *triflatów*, w których anion TfO<sup>⊖</sup> jest jedną z najlepszych znanych dotąd grup opuszczających\*. Najczęściej używanymi w pracach syntetycznych są *tosylany* i *mesylany*, stosunkowo łatwo dostępne z odpowiednich alkoholi i chlorków tosyłu lub mesyłu:

- synteza tosyłanów\*\*:



- synteza mesylianów\*\*\*:



\* Artykuł przeglądowy dot. triflatów: P.J. Stang, M. Hanack, L.R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85-126.

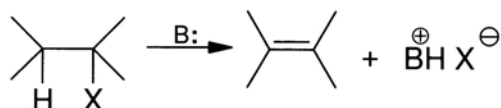
\*\* G.W. Kabalka, M. Varma, R.S. Varma, *J.Org.Chem.* **1986**, 51, 2386 oraz cytowania.

\*\*\* R.K. Crossland, K.L. Servis, *J.Org.Chem.* **1970**, 35, 3195; procedura uproszczona: A. Zwierzak, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, 75, 51.

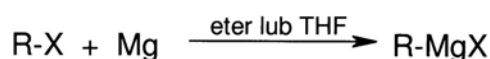
W reakcji *eliminacji* tworzy się najpierw *sulfen*, niestrawny i reaktywny związek pośredni. Addycja alkoholu do sulfenu daje mesylan.

### 13.4.3. Inne reakcje halogenków alkilów

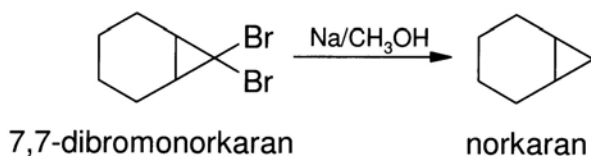
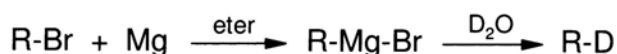
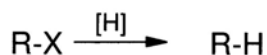
- Dehydrohalogenacja (eliminacja) (patrz rozdział 4.4.5; mechanizm eliminacji omówiony zostanie szczegółowo w dalszej części niniejszego rozdziału):



- Synteza związków Grignarda (patrz rozdział 2.6.3):



- Redukcja (patrz rozdziały 2.6.2 i 2.6.3):



### 13.4.4. Mechanizmy reakcji nukleofilowego podstawienia

Badania kinetyki\* reakcji nukleofilowego podstawienia wykazały, że niektóre spośród tych reakcji są rzędu drugiego, a inne – rzędu pierwszego. Rząd reakcji jest równy sumie wykładników potęg w równaniu na szybkość reakcji:

$$v = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

k – stała szybkości reakcji,

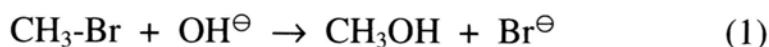
[A] i [B] – stężenia substratów A i B biorących udział w reakcji,

a, b = 0, 1, 2, ...itd.

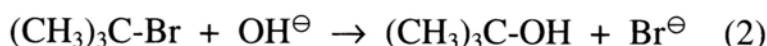
---

\* Kinetyką nazywamy dział chemii, zajmujący się badaniem szybkości reakcji w ogóle, a w szczególności badaniem zależności szybkości reakcji od stężeń reagentów.

Szybkości reakcji zasadowej hydrolizy bromku metylu (1) i bromku *t*-butylu (2) w 80% EtOH<sub>aq</sub>. w temp. 55<sup>0</sup> opisują następujące równania kinetyczne:



$v = k[\text{CH}_3\text{-Br}][\text{OH}^\ominus]$  – reakcja drugiego rzędu; szybkość reakcji zależy od stężenia obydwu reagujących substratów.

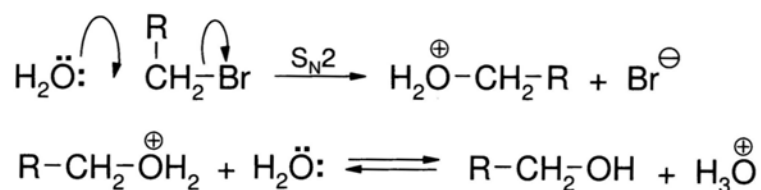


$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$  – reakcja pierwszego rzędu; szybkość reakcji zależy tylko od stężenia halogenku.

Celem wyjaśnienia różnic w rzędzie kinetycznym reakcji nukleofilowego podstawienia zaproponowano dla nich dwa różne mechanizmy – S<sub>N</sub>2 i S<sub>N</sub>1\*.

#### 13.4.4.1. Reakcje dwucząsteczkowego podstawienia nukleofilowego – S<sub>N</sub>2

W symbolu S<sub>N</sub>2 cyfra „2” oznacza *cząsteczkowość reakcji*, a nie jej rząd kinetyczny. *Cząsteczkowość reakcji* określa liczba cząstek (cząsteczek, jonów, itp.), których *kowalencyjność ulega zmianie w najwolniejszym etapie reakcji*, tzn. które w etapie tym zderzają się ze sobą rozrywając stare i tworząc nowe wiązania. Zwykle reakcje dwucząsteczkowe są kinetycznie drugiego rzędu. W niektórych przypadkach, gdy jeden z reagentów jest rozpuszczalnikiem i jego stężenie w czasie reakcji praktycznie nie ulega zmianie (procesy tzw. *solwolizy*), w typowych reakcjach dwucząsteczkowych obserwujemy kinetykę pierwszego rzędu (tzw. reakcje *pseudo pierwszego rzędu*), np.:



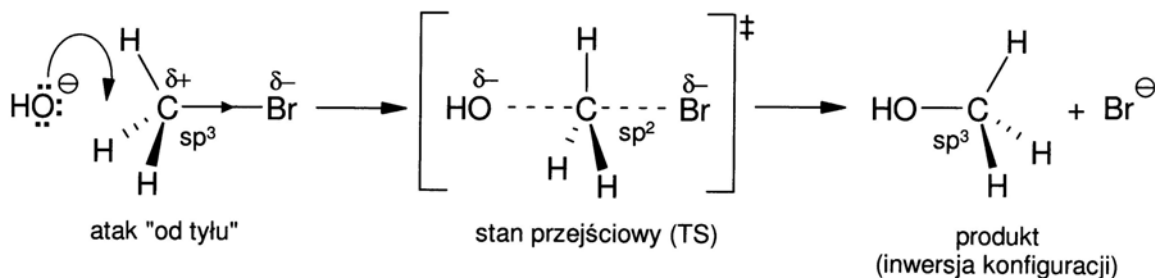
Szybkość solwolizy (hydrolizy) 1<sup>0</sup> halogenku określa wyrażenie:

$$v = k [\text{R-CH}_2\text{-Br}]$$

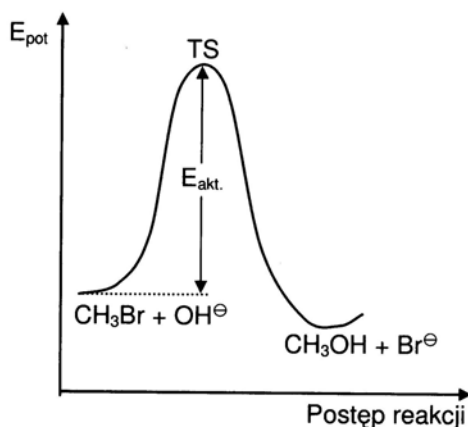
W reakcji zasadowej hydrolizy CH<sub>3</sub>Br, która jest *kinetycznie drugiego rzędu* operuje mechanizm S<sub>N</sub>2. Atak nukleofila (OH<sup>⊖</sup>) „od tyłu” (od strony przeciwnej do grupy opuszczającej) prowadzi do *stanu przejściowego*, w którym OH i Br leżą na wspólnej prostej (*układ kolinearny*), prostopadłej do płaszczyzny podstawników związanych z *atomem węgla w stanie hybrydyzacji sp<sup>2</sup>*. Odejście

\* C.K. Ingold, E.D. Hughes et al., *J.Chem.Soc* **1937**, 1252.

grupy opuszczającej (anion  $\text{Br}^\ominus$ ) jest *synchroniczne* z wytworzeniem wiązania C–OH, *rehybrydyzacją* atomu węgla ( $\text{C}_{\text{sp}^2} \rightarrow \text{C}_{\text{sp}^3}$ ) oraz *zmiianą konfiguracji na przeciwną – inwersją*. Zerwaniu wiązań typu jon–dipol między anionem  $\text{OH}^\ominus$  i cząsteczkami rozpuszczalnika towarzyszy wytworzenie nowych wiązań tego samego typu między anionem  $\text{Br}^\ominus$  i cząsteczkami rozpuszczalnika (*solwatacja anionu*).



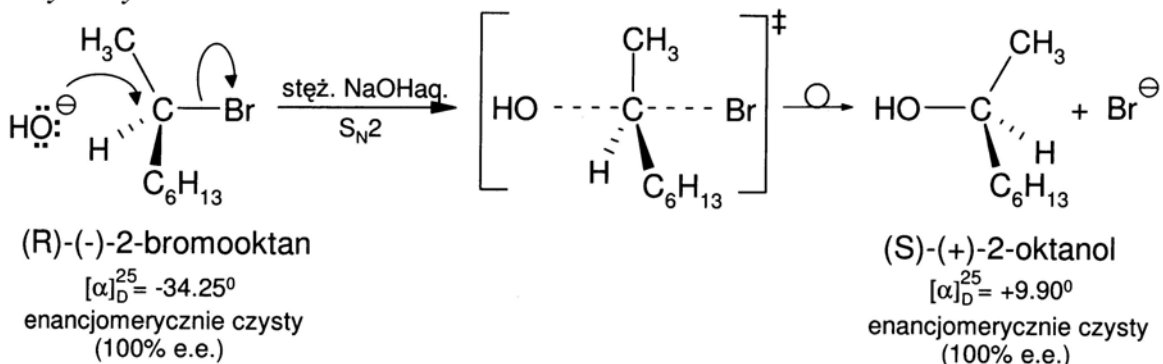
Zmiany energii potencjalnej reagującego układu można przedstawić graficznie.

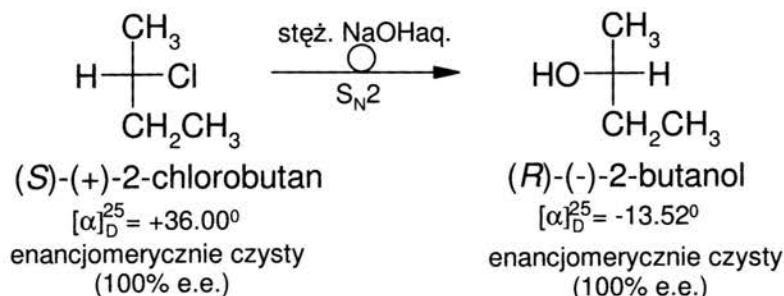


## Stereochemia reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$

Bezpośrednią konsekwencją ataku „od tyłu” postulowanego w mechanizmie  $\text{S}_{\text{N}}2$  jest *inwersja konfiguracji* każdej z reagujących cząsteczek. Produkt reakcji wykonanej przy użyciu czystego enancjomerycznie substratu ma konfigurację przeciwną i jest również enancjomerycznie czysty.

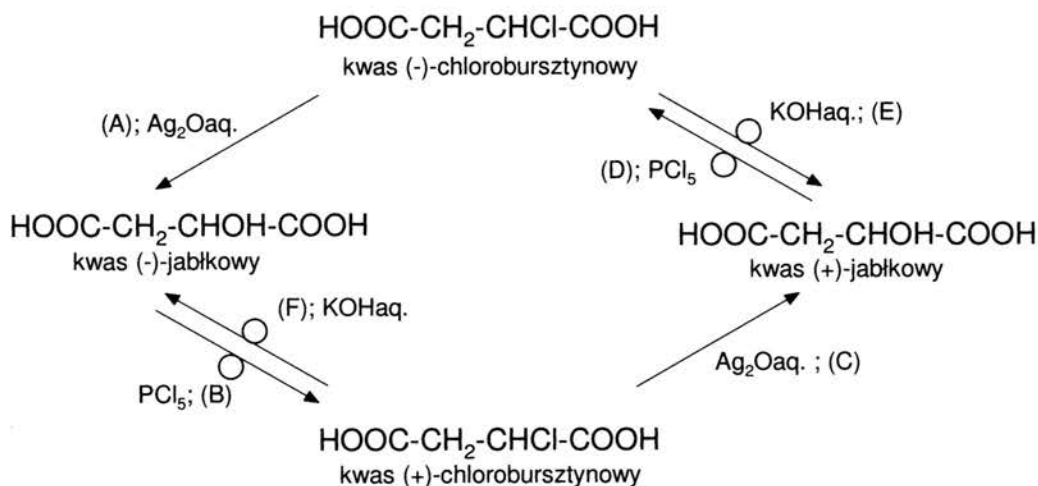
Przykłady:





*Inwersja konfiguracji*, obserwowana zawsze w reakcjach  $\text{S}_\text{N}2^*$ , stanowi jednoznaczny dowód poprawności postulowanego mechanizmu. W braku innych dowodów *inwersję konfiguracji w reakcjach  $\text{S}_\text{N}$*  traktować można jako *kryterium mechanizmu  $\text{S}_\text{N}2$* .

Proces inwersji w reakcjach nukleofilowego podstawienia został zaobserwowany po raz pierwszy przez łotewskiego chemika P. Waldena (Uniwersytet w Rydze) i nazywany bywa często *inwersją Waldena* dla uhonorowania jego odkrywcy. Walden opisał jako pierwszy tzw. *cykl Waldena* (*Ber.* **1897**, 30, 3146) ilustrujący serię transformacji zachodzących z inwersją oraz retencją konfiguracji:



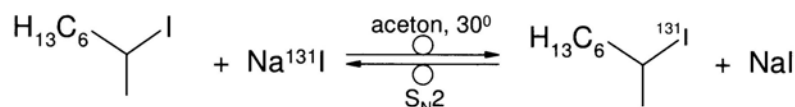
Obecnie wiadomo, że w powyższym cyklu reakcje (A) i (C) zachodzą z *retencją konfiguracji* (udział grupy sąsiadującej, dwie kolejne inwersje), a reakcje (B), (D), (E) i (F) zachodzą z *inwersją konfiguracji* ( $\text{S}_\text{N}2$ ). Walden wiedział jedynie, że jeżeli kwas l-bursztynowy daje w reakcji (A) z  $\text{Ag}_2\text{O}$  kwas l-jabłkowy, a w reakcji (E) z  $\text{KOH}$  kwas d-jabłkowy, to jedna z tych reakcji zachodzić musi z *inwersją konfiguracji*.

Eleganckim dowodem eksperymentalnym ustalającym definitywnie, że *każdy akt nukleofilowego podstawienia zachodzi z inwersją* jest doświadczenie Hughesa

\* W piśmiennictwie chemicznym lat siedemdziesiątych sugerowano (Ugi, Stohrer), że niektóre reakcje  $\text{S}_\text{N}2$  w układach cyklopropanowych i cyklobutanowych mogą zachodzić z *retencją konfiguracji*. Sugestie te zostały ostatecznie zdyskredytowane w publikacji: D. Seebach et al., *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 1547.



(E.D. Hughes et al., *J. Chem. Soc.* **1935**, 1525), w którym stwierdzono, że w reakcji 2-jodooktanu z promieniotwórczym  $^{131}\text{I}^-$  szybkość racemizacji jest dwukrotnie większa od szybkości wymiany izotopowej (inwersji):



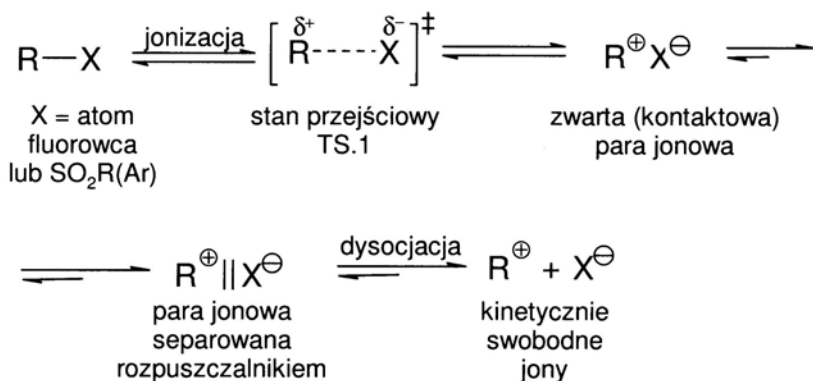
Każdy akt wymiany izotopowej zachodzącej z inwersją powoduje utworzenie się dwóch cząsteczek racemicznych. Wynik taki dowodzi jednoznacznie inwersji konfiguracji w reakcjach nukleofilowego podstawienia  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

### 13.4.4.2. Reakcje jednocząsteczkowego podstawienia nukleofilowego – $\text{S}_{\text{N}}1$

W symbolu  $\text{S}_{\text{N}}1$  cyfra „1” określa cząsteczkowość reakcji. Oznacza to, że w najwolniejszym etapie procesu udział bierze (ulega zmianom kowalencyjnym) tylko jedna cząsteczka, którą jest halogenek lub sulfonian alkilu (jeżeli pominąć liczne, niezbędne do jonizacji i solwatacji jonów cząsteczki rozpuszczalnika).

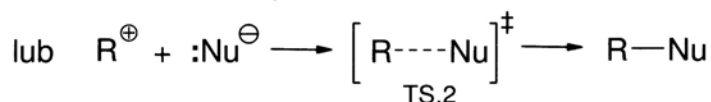
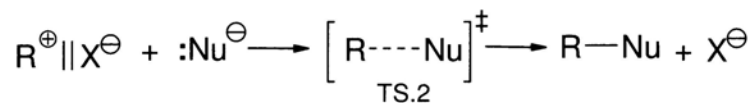
#### *Mechanizm $\text{S}_{\text{N}}1$*

**Etap 1 – wolny, jonizacja** (schemat jonizacji wg S. Winsteina):

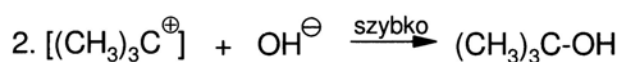
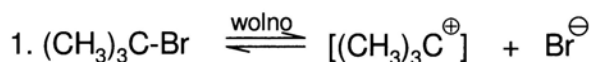


*Zwarta (kontaktowa) para jonowa*, w której oddziaływanie elektrostatyczne kation–anion jest b. silne, może ulegać tylko przekształceniu w substrat (tzw. *powrót wewnętrzny*, ang. „internal return”). *Para jonowa separowana rozpuszczalnikiem* oraz karbokation są łatwo dostępne dla zewnętrznego nukleofila i mogą z nim reagować, m.in. w sensie podstawienia. *Jonizacja* jest *etapem wolnym*, określającym szybkość całej reakcji. Energia potrzebna do jonizacji jest kompensowana energią solwatacji utworzonych jonów.

## Etap 2 – szybki, rekombinacja karbokationu z nukleofilem:

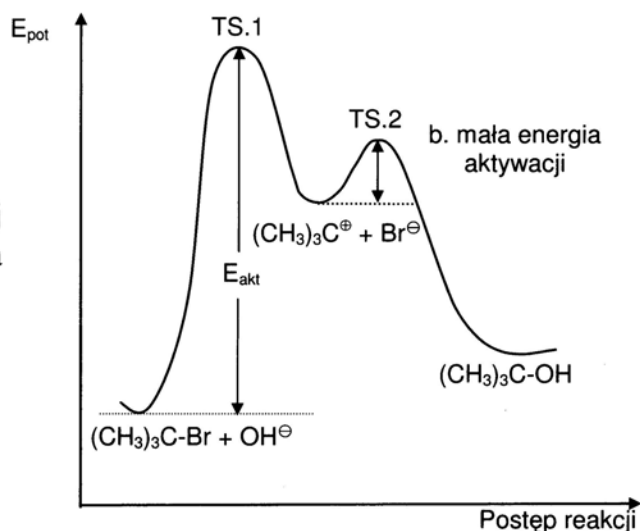


Mechanizm  $S_N1$  operuje w reakcji zasadowej hydrolizy  $(CH_3)_3C-Br$  przy niskich stężeniach anionu  $OH^{\ominus}$ :



Reakcja jest *jednocząsteczkowa*, ponieważ w jej najwolniejszym etapie (etap 1) bierze udział tylko cząsteczka halogenku. *Kinetyka reakcji jest pierwszego rzędu na początku*, przy stosunkowo niskim procencie przereagowania substratów. Ponieważ pierwszy etap jest odwracalny, w miarę postępu reakcji rośnie stężenie anionu  $Br^{\ominus}$  i rośnie również szybkość reakcji odwrotnej. Rząd reakcji w trakcie jej postępu zmienia się na ułamkowy ( $<1$ ).

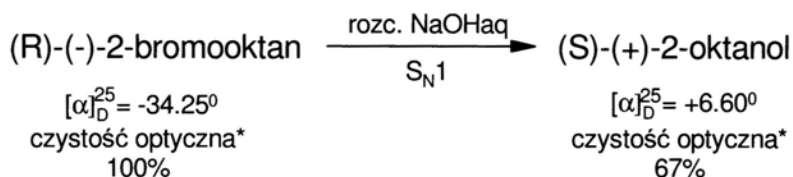
Zmiany energii potencjalnej reagującego układu można przedstawić graficznie.



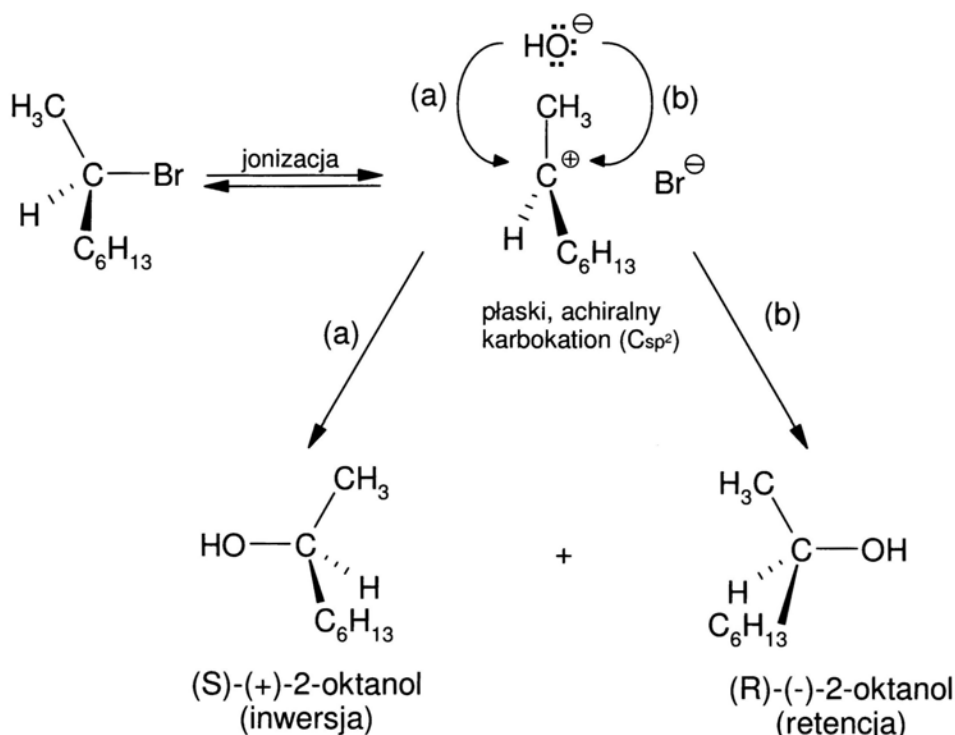
## Stereochemia reakcji $S_N1$

Tworzący się w etapie 1 reakcji  $S_N1$  karbokation ma konfigurację płaską i jest *achiralny*. W reakcji z nukleofilem (etap 2) daje on *produkt zracemizowany całkowicie* lub częściej – *mieszanicę związku zinwertowanego i racematu* (częściowa racemizacja).

Przykład:



2-bromooktan przy bardzo niskich stężeniach NaOHaq. reaguje wg *mechanizmu*  $S_{\text{N}}1$ , który jest *niewrażliwy na stężenie nukleofila*. W takich warunkach *szybkość reakcji*  $S_{\text{N}}2$  (zależna od stężenia nukleofila) jest *praktycznie całkowicie zahamowana*.



Preferowany jest *atak „od tyłu”* (a) na płaski karbokation z utworzeniem *produktu zinwertowanego*, ponieważ anion  $\text{Br}^{\ominus}$  utrudnia dostęp  $\text{OH}^{\ominus}$  do centrum kationowego od strony przeciwnej, czyli *atak frontalny* (b). W takiej sytuacji powstaje *znacznie więcej produktu z inwersją niż z retencją* i utworzona mieszanina jest *częściowo zracementowana* (67% produktu zinwertowanego + 33% racematu).

\* Czystość optyczna (o.p., „optical purity”) lub nadmiar enancjomeryczny (e.e., „enantiomeric excess”) =  $\frac{\text{skręcalność mieszaniny enancjomerów}}{\text{skręcalność czystego enancjomeru}} \cdot 100\%$ .