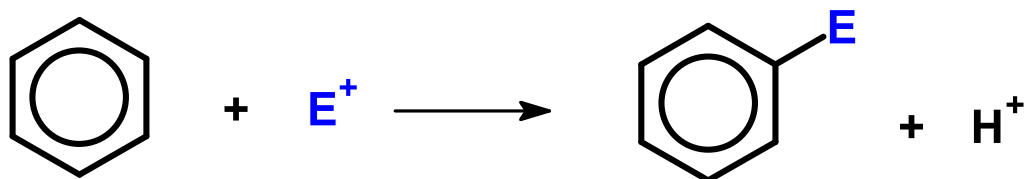


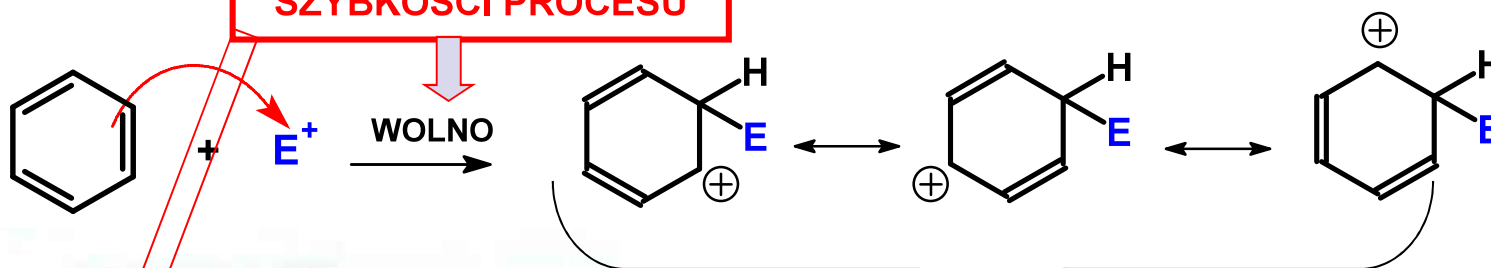
ARENY – $S_{E\text{arom}}$

MECHANIZM



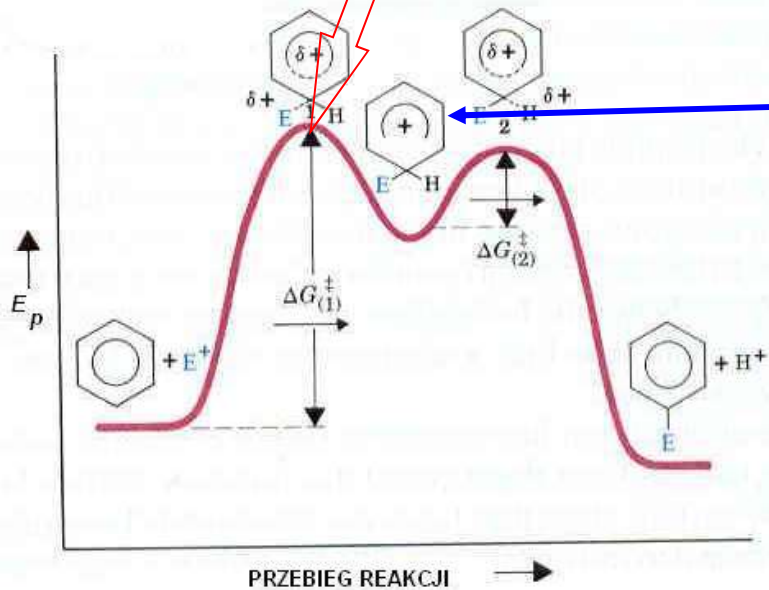
ETAP 1

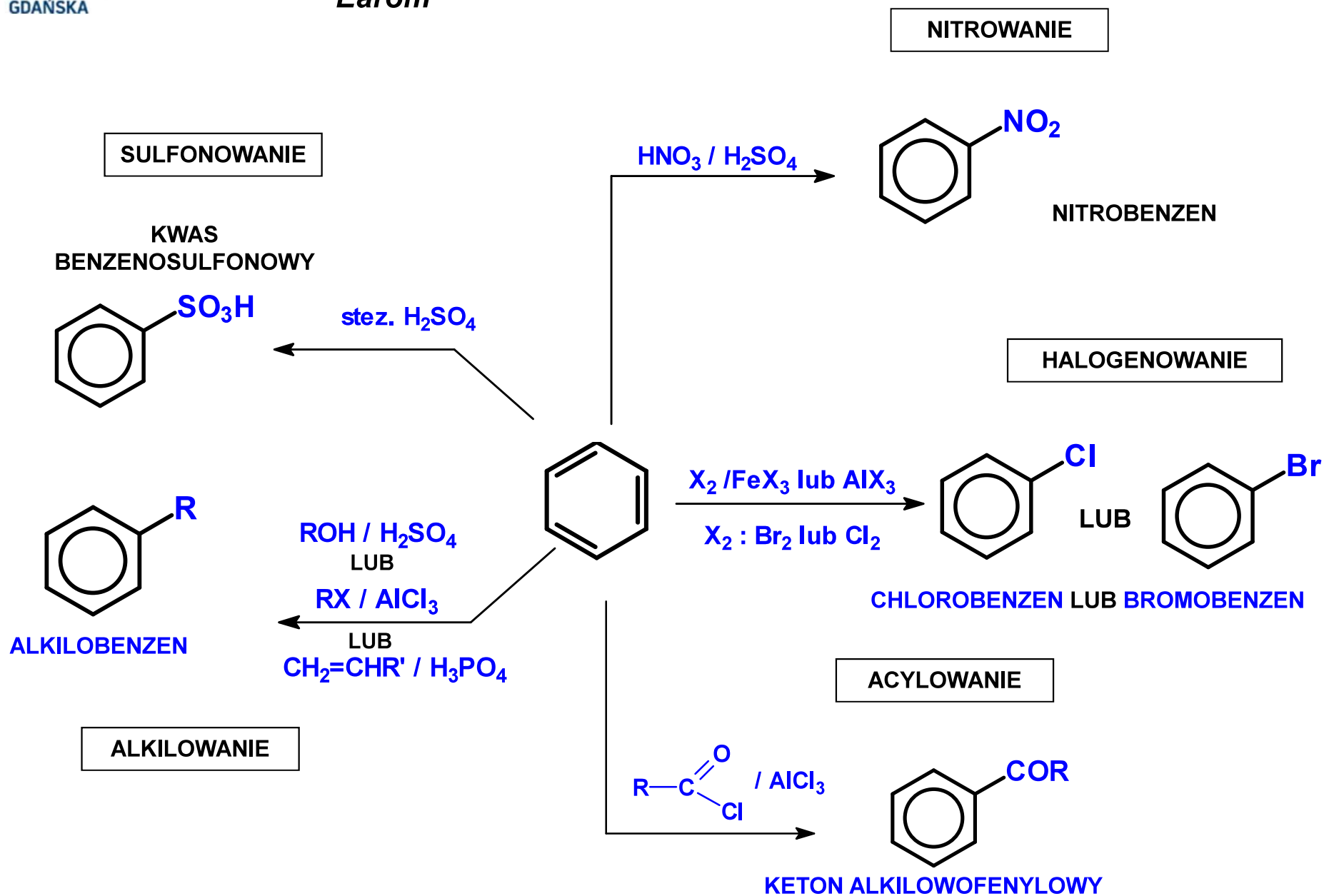
ETAP DECYDUJĄCY O
SZYBKOŚCI PROCESU



KATION ARENIOWY

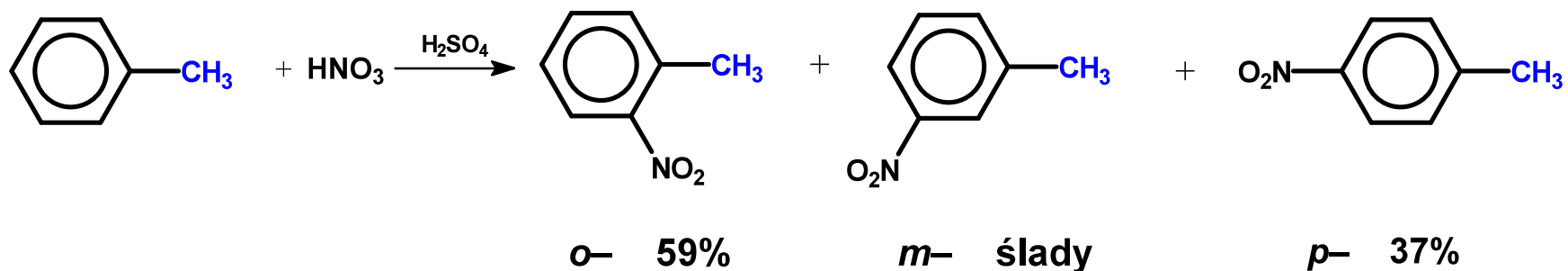
ETAP 2



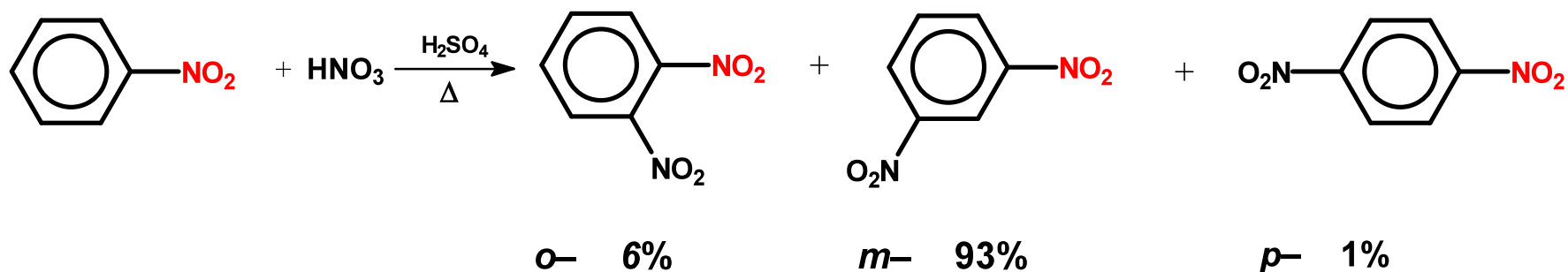


S_{Earom} PODSTAWIONYCH ARENÓW

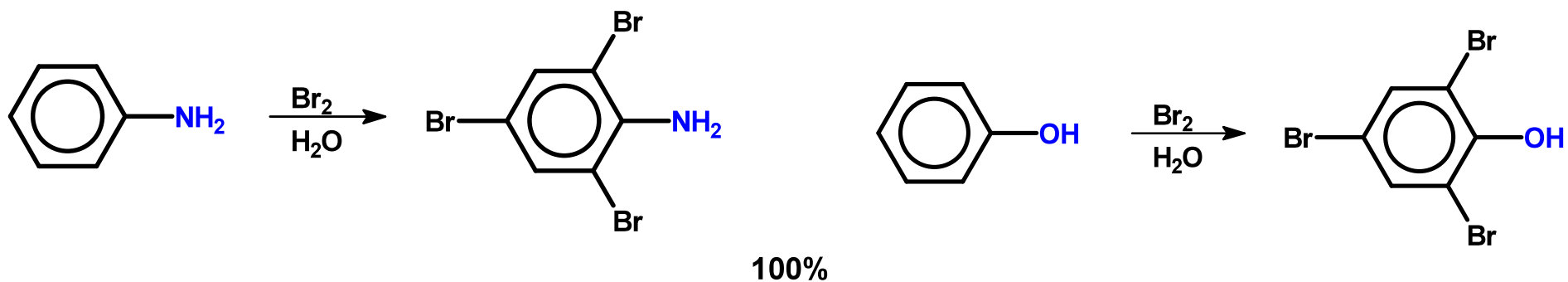
NITROWANIE TOLUENU



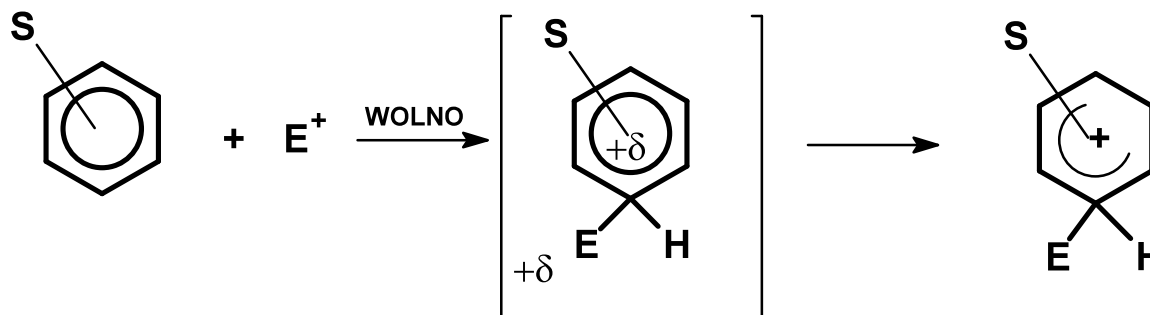
NITROWANIE NITROBENZENU



BROMOWANIE ANILINY I FENOLU

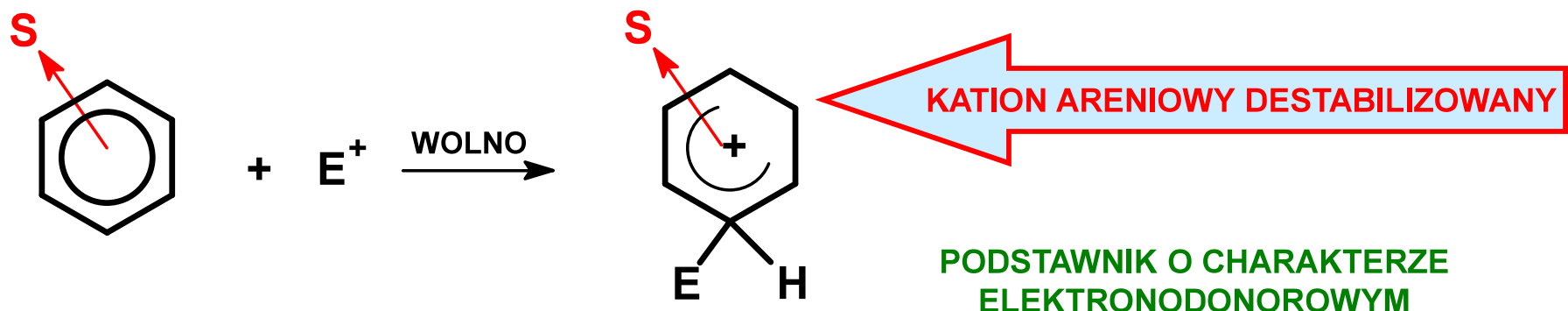


$S_{E_{arom}}$ PODSTAWIONYCH ARENÓW – TEORIA AKTYWNOŚCI

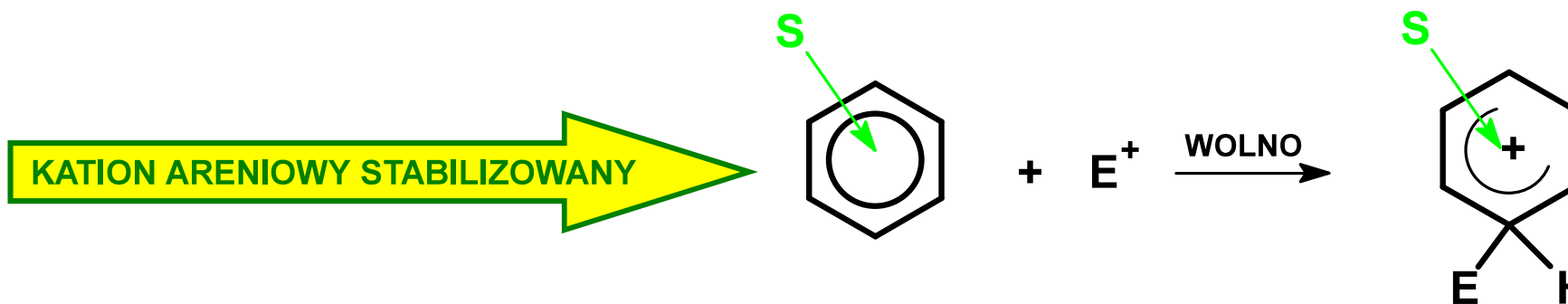


SZYBKOŚĆ REAKCJI $S_{E_{arom}}$ ZALEŻY OD TRWAŁOŚCI KATIONU ARENIOWEGO

PODSTAWNIK O CHARAKTERZE
ELEKTRONOAKCEPTOROWYM



PODSTAWNIK O CHARAKTERZE
ELEKTRONODONOROWYM



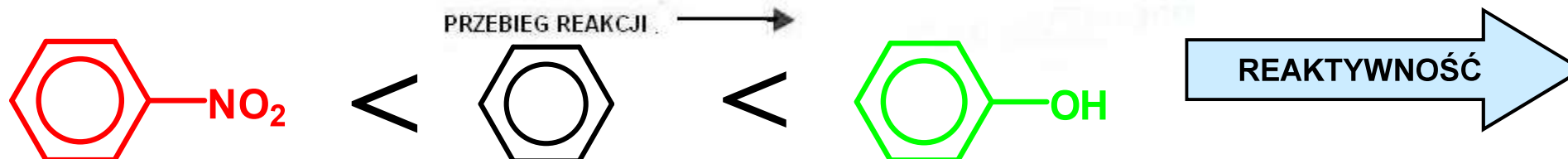
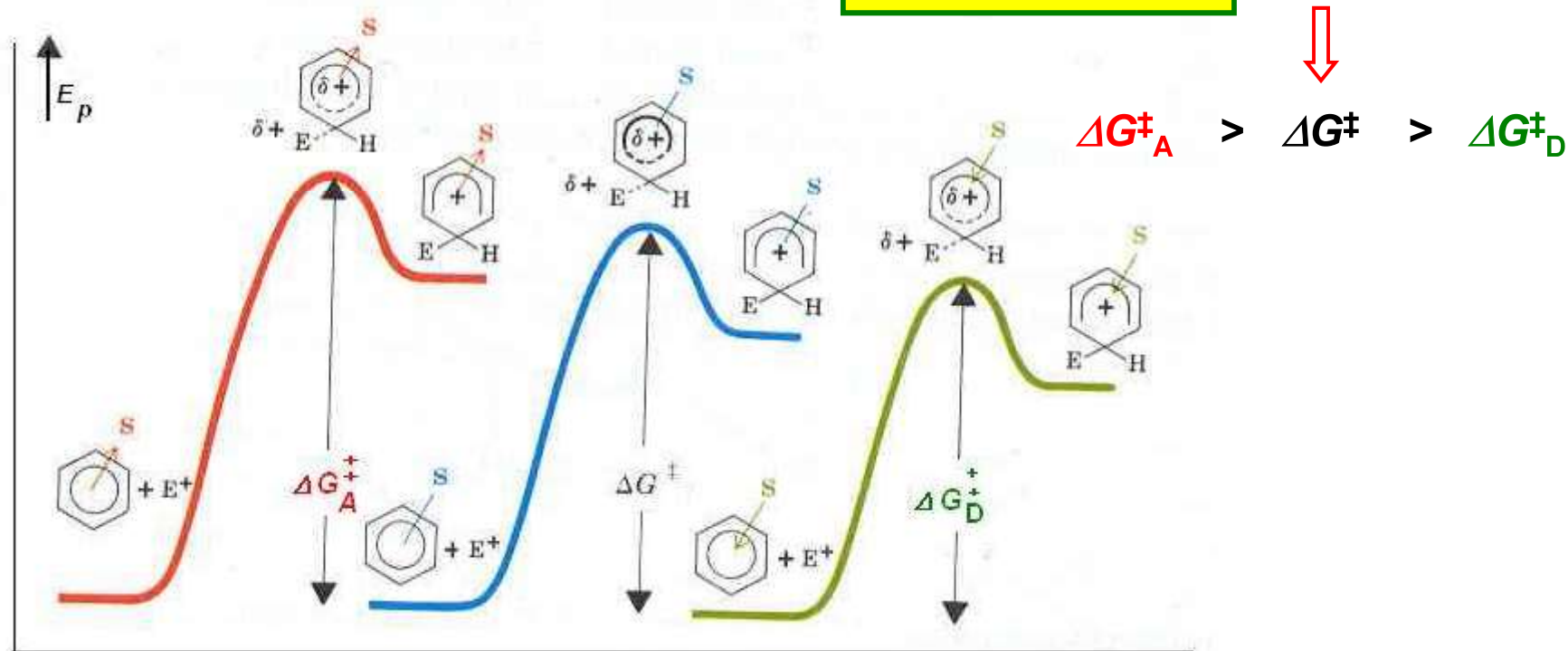
$S_{E_{arom}}$ PODSTAWIONYCH ARENÓW TEORIA AKTYWNOŚCI

PODSTAWNIK O CHARAKTERZE
ELEKTRONOAKCEPTOROWYM

KATION ARENIOWY
DESTABILIZOWANY

PODSTAWNIK O CHARAKTERZE
ELEKTRONODONOROWYM

KATION ARENIOWY
STABILIZOWANY

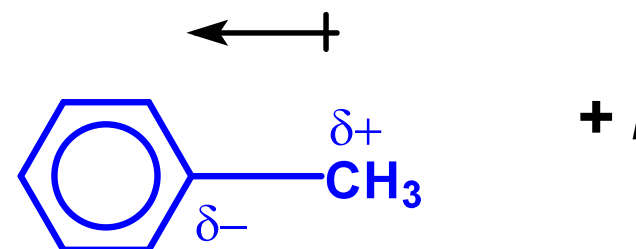
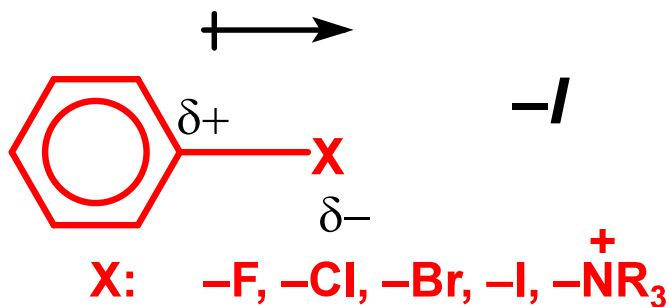


PODSTAWNIKI

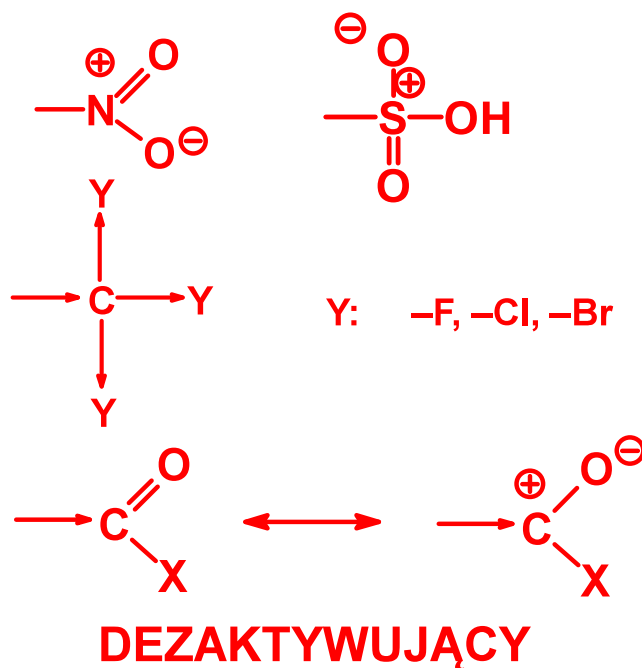
AKTYWUJĄCE	DEZAKTYWUJĄCE	
<p>silnie aktywujące</p> <p>$-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2, -\text{OH}, -\text{O}^-$</p> <p>umiarkowanie aktywujące</p> <p>$-\text{NHCOR}$ oraz $-\text{OR}$ gdzie R – alkil lub aryl</p> <p>słabo aktywujące</p> <p>R – np. CH_3-, CH_3CH_2- Ar – np. C_6H_5-</p>	<p>słabo dezaktywujące</p> <p>F –</p> <p>Cl –</p> <p>Br –</p> <p>I –</p>	<p>umiarkowanie dezaktywujące</p> <p>$-\text{C}\equiv\text{N}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{COOH}, -\text{COOR},$</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>gdzie R – alkil lub aryl</p> </div> </div> <p>mocno dezaktywujące</p> <p>$-\text{NO}_2, \quad \text{}^+\text{-NR}_3$</p> <p>$-\text{CX}_3$ gdzie X – chlor lub fluor gdzie R – alkil lub aryl</p>
<p>ORTO – i PARA –</p>	<p>META –</p>	

/

– jest wynikiem elektrostatycznego oddziaływania powodującego polaryzację wiązania pomiędzy podstawnikiem a atomem węgla pierścienia

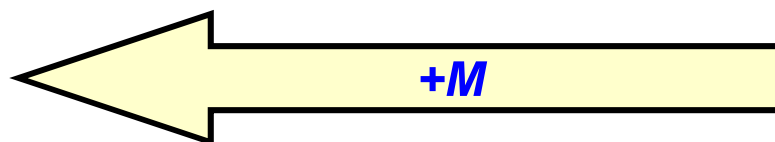
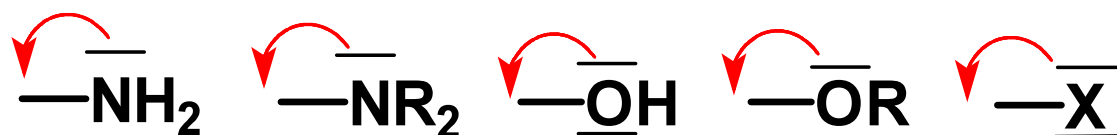
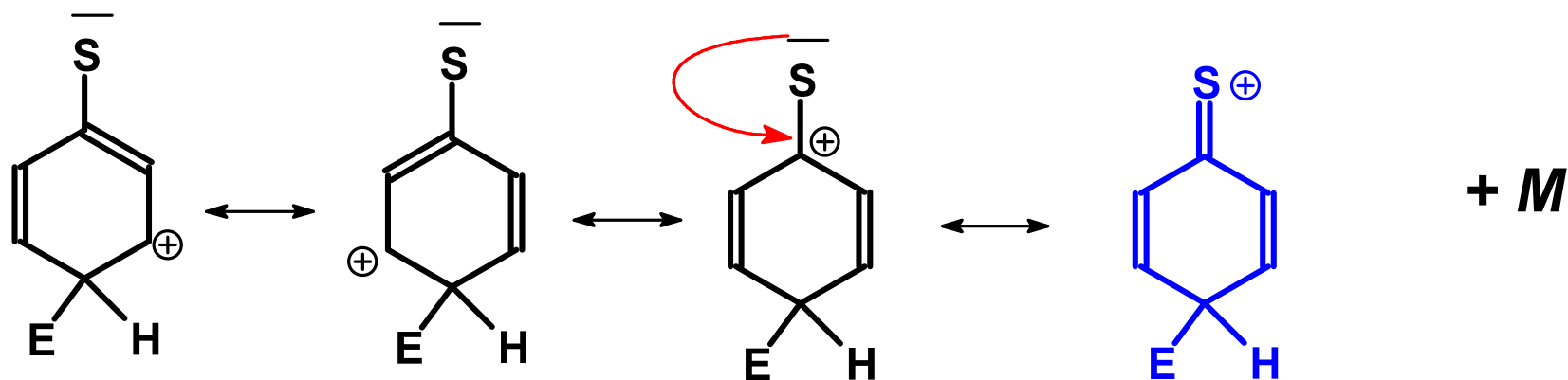


AKTYWUJĄCY

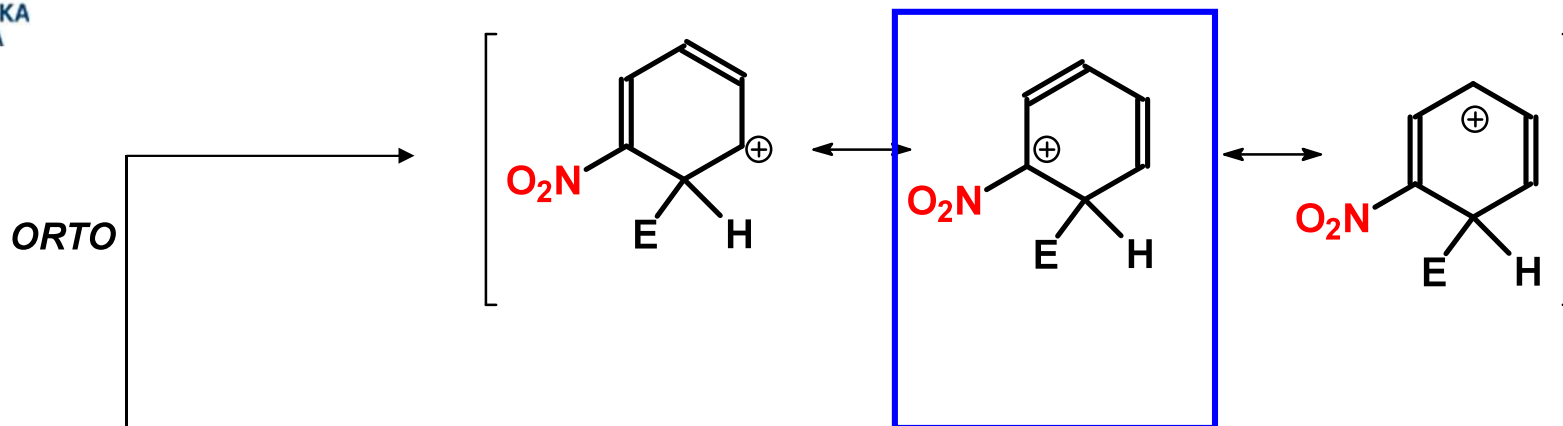


M

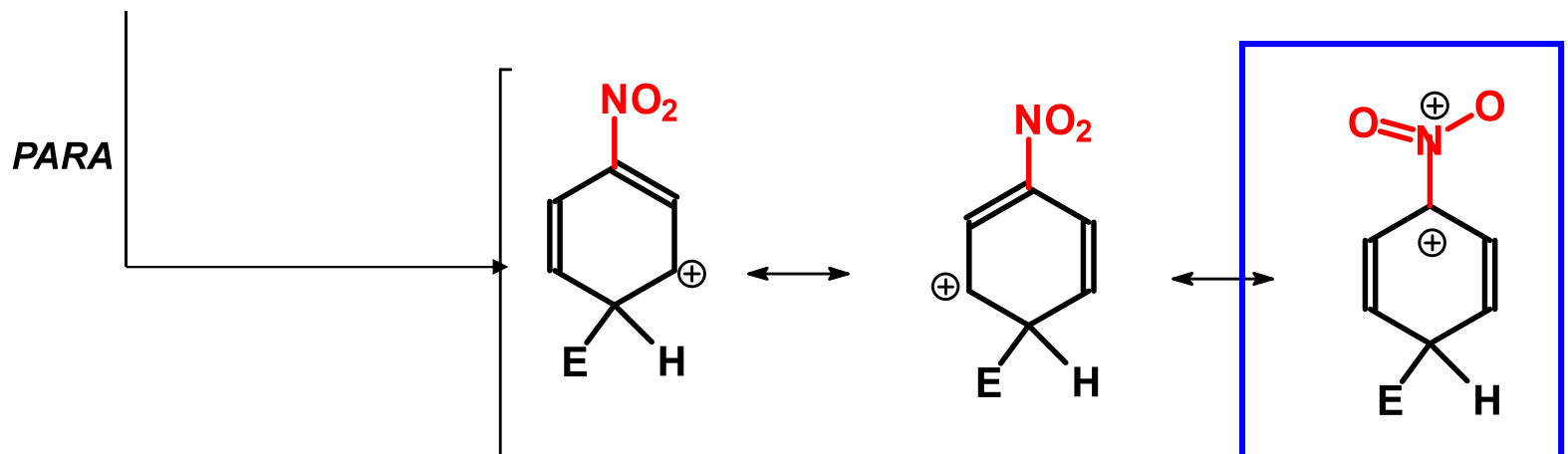
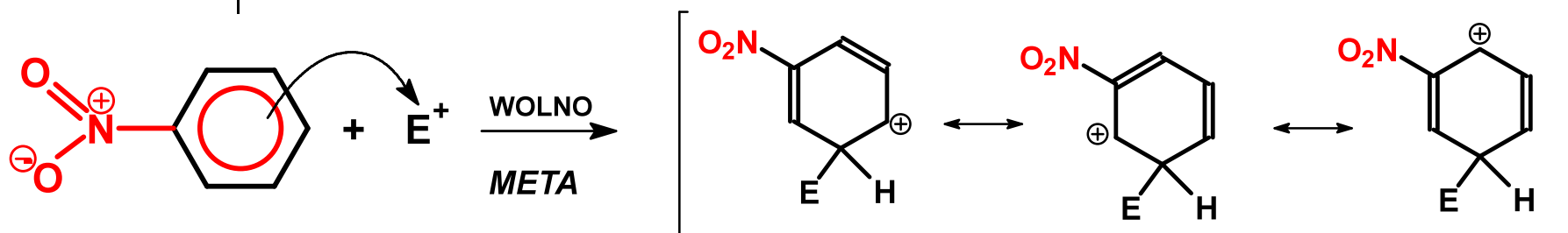
PODSTAWNIKA – opisuje możliwości zwiększenia lub zmniejszenia stabilizacji intermediatu – kationu arenowego – w obecności podstawnika



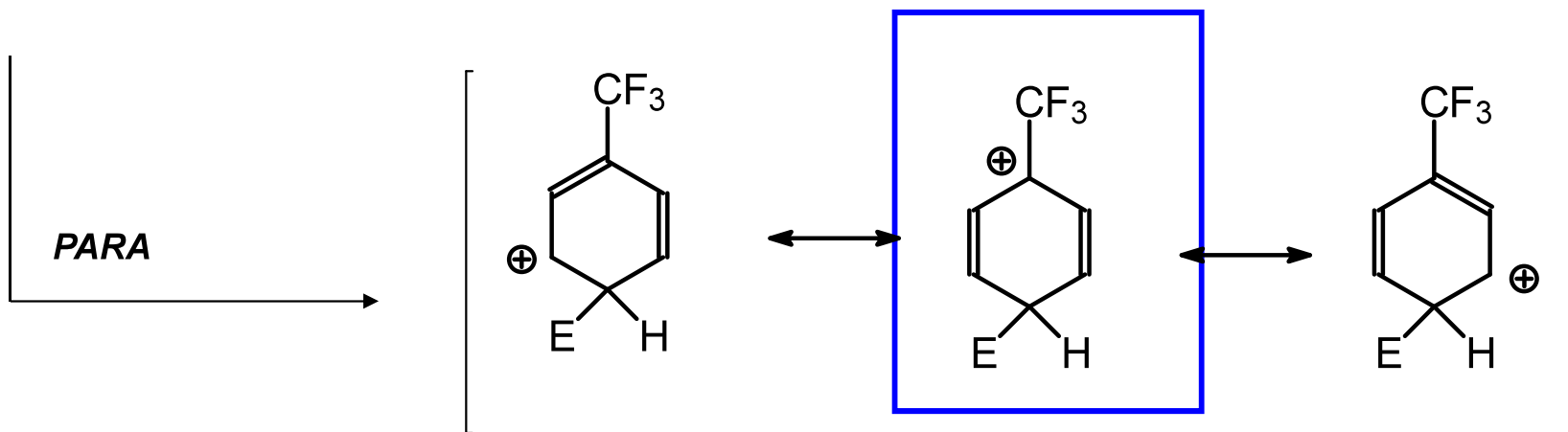
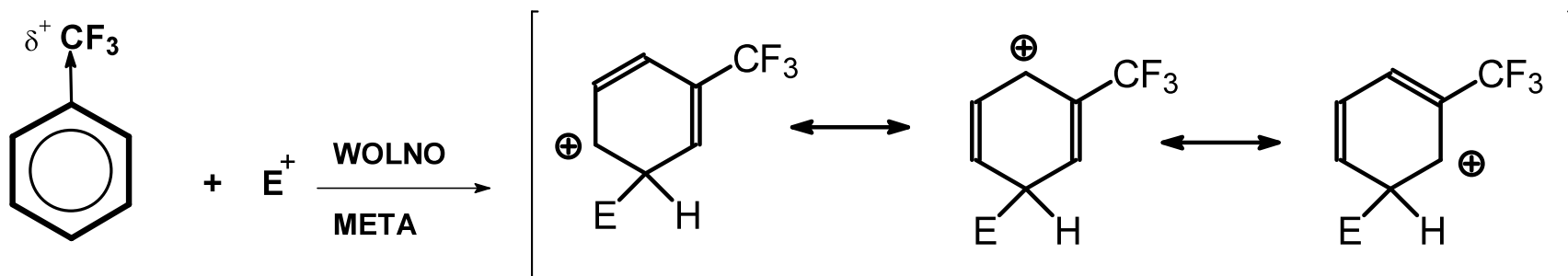
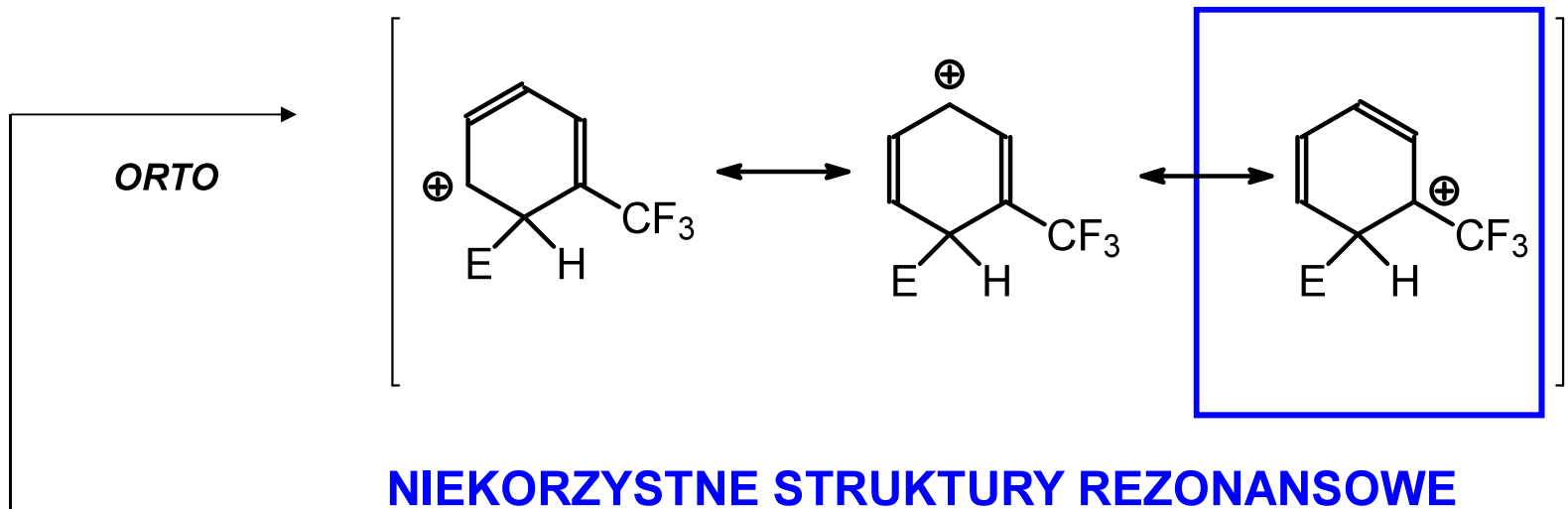
PODSTAWNIKI KIERUJĄCE NASTĘPNY PODSTAWNIK W POZYCJĘ *meta*-



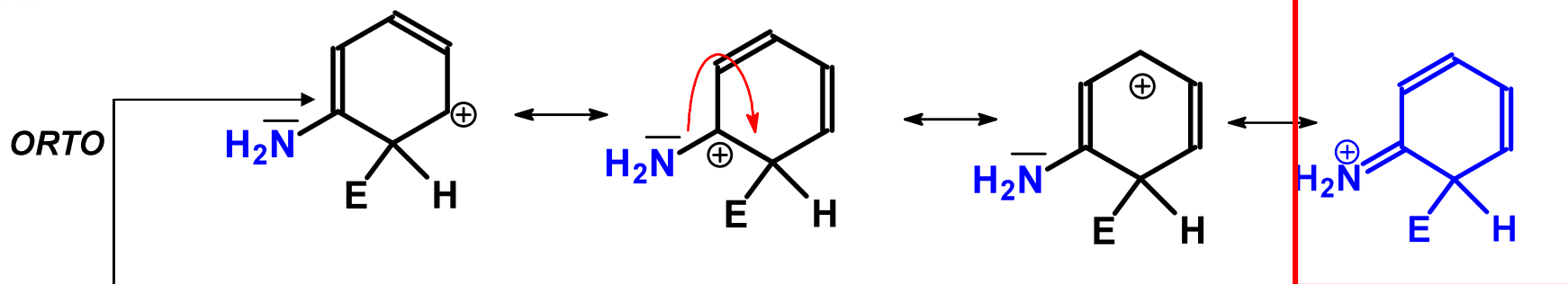
NIEKORZYSTNE STRUKTURY REZONANSOWE



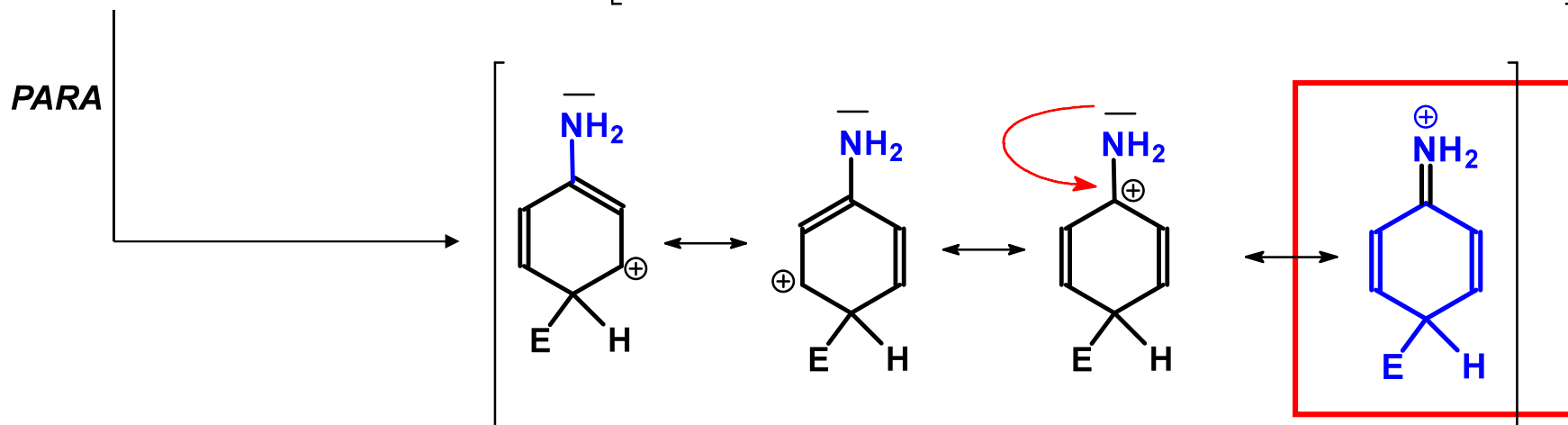
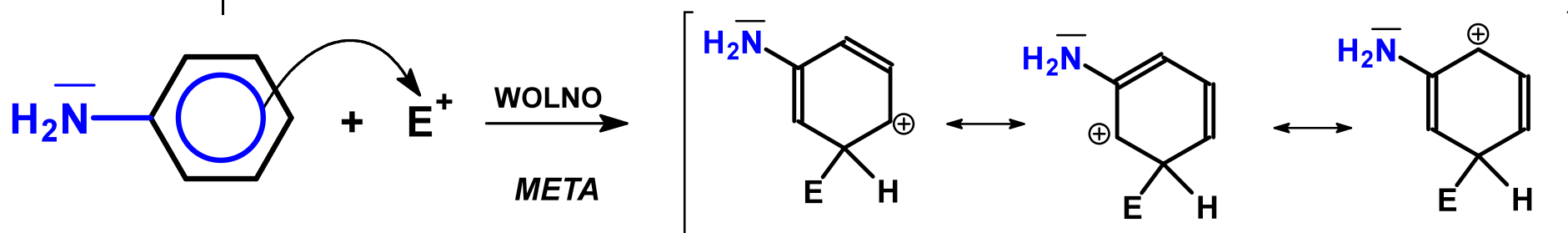
PODSTAWNIKI KIERUJĄCE NASTĘPNY PODSTAWNIK W POZYCJĘ *meta*-



PODSTAWNIKI KIERUJĄCE NASTĘPNY PODSTAWNIK W POZYCJĘ *para-* i *orto-*



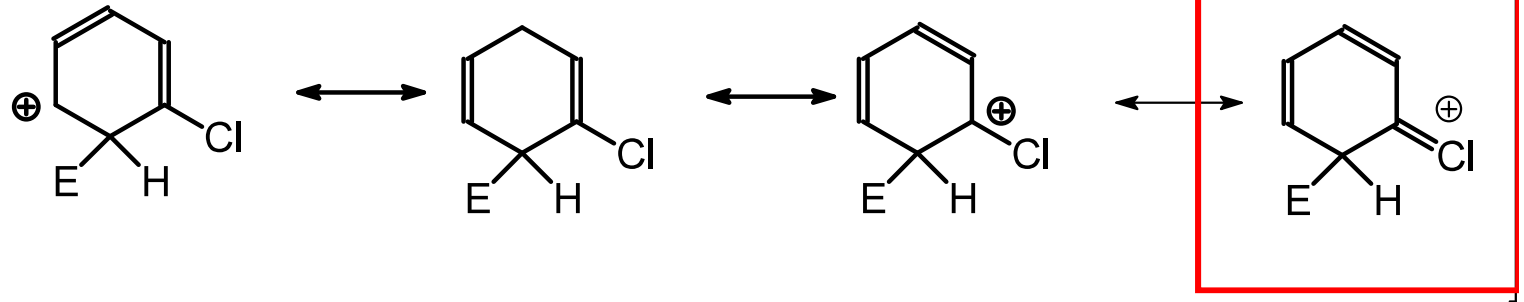
KORZYSTNE STRUKTURY REZONANSOWE



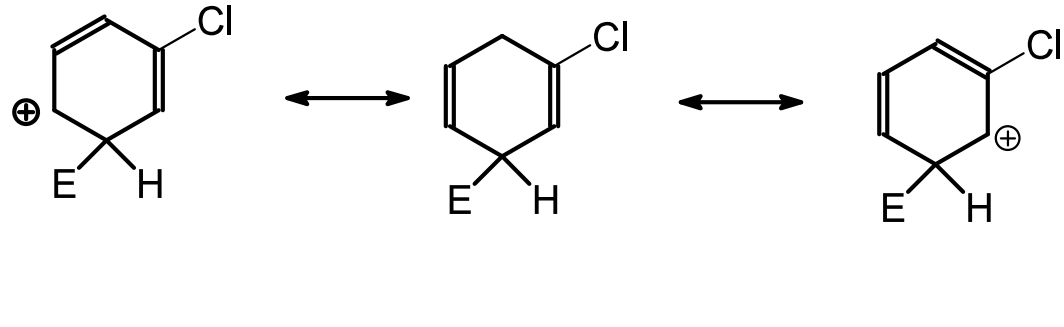
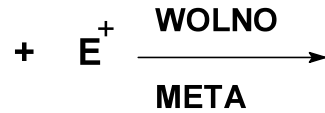
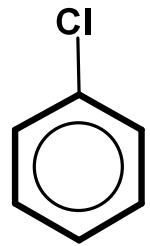
PODSTAWNIKI KIERUJĄCE NASTĘPNY PODSTAWNIK W POZYCJĘ *para-* i *orto-*

-I +M

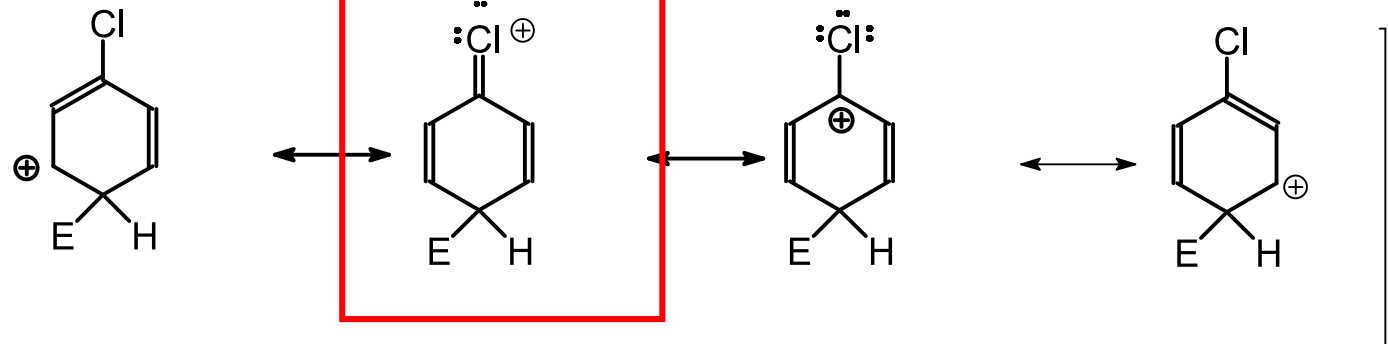
ORTO



KORZYSTNE STRUKTURY REZONANSOWE



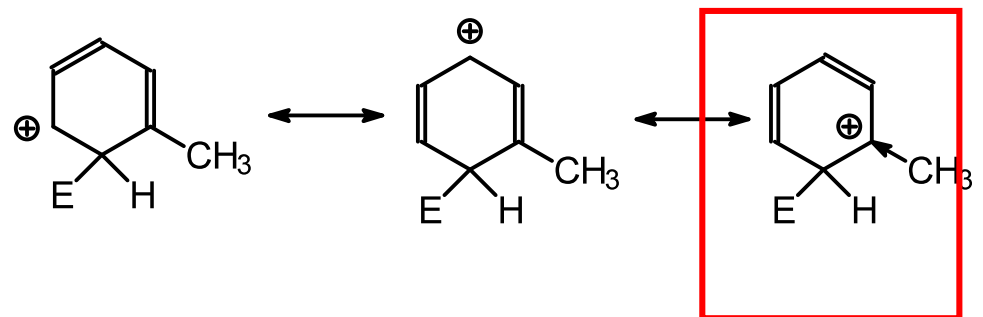
PARA



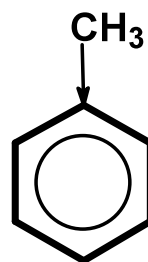
PODSTAWNIKI KIERUJĄCE NASTĘPNY PODSTAWNIK W POZYCJĘ *para-* i *orto-*

+ /

ORTO



KORZYSTNE STRUKTURY REZONANSOWE

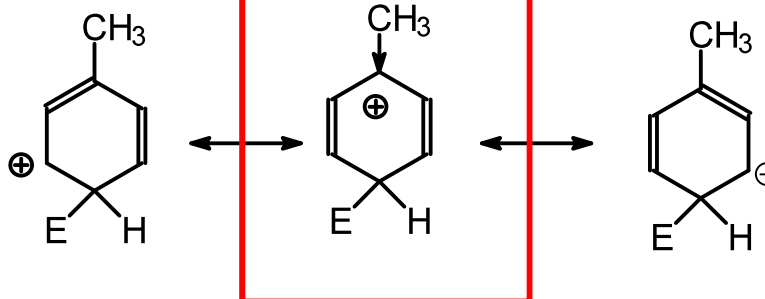
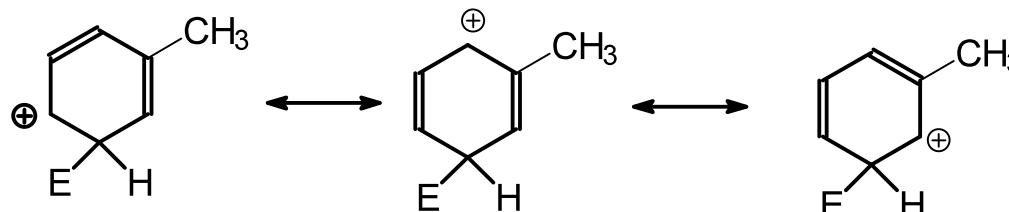


E^+

WOLNO

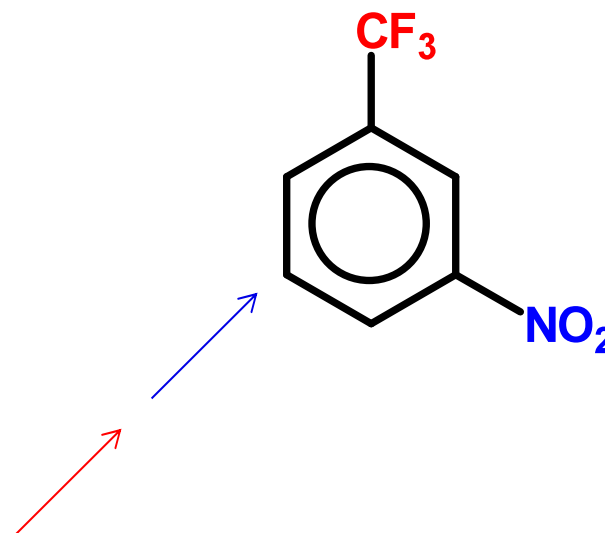
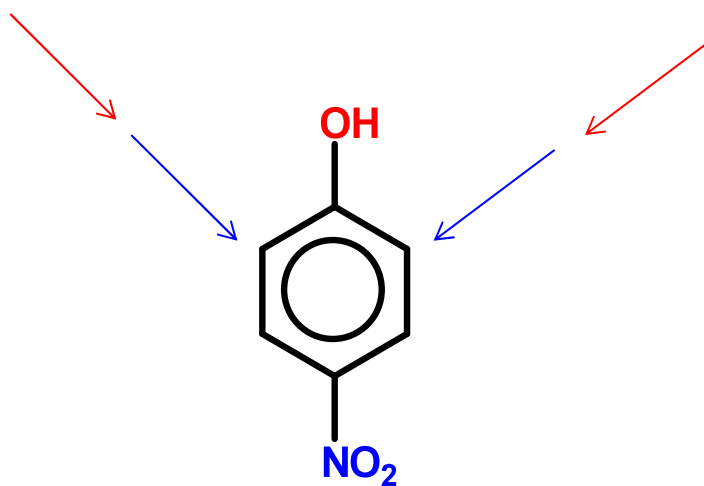
META

PARA



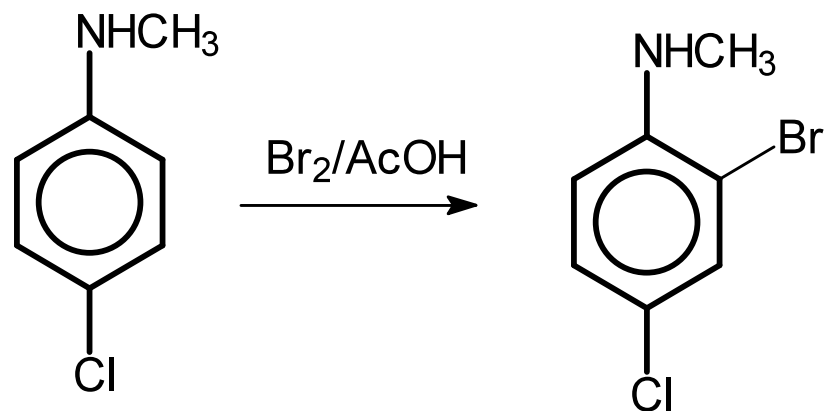
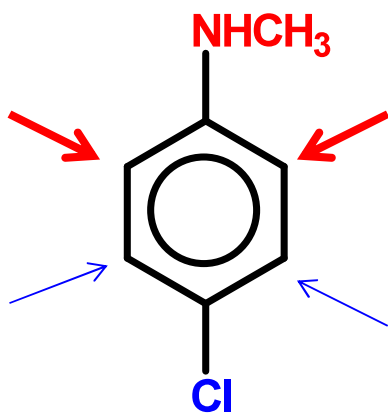
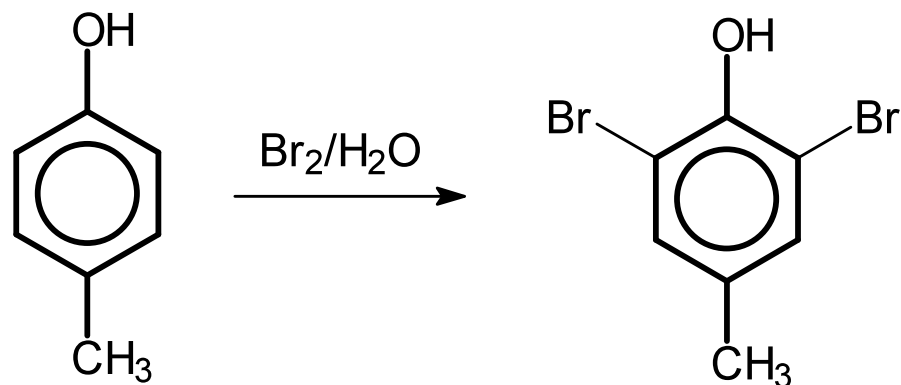
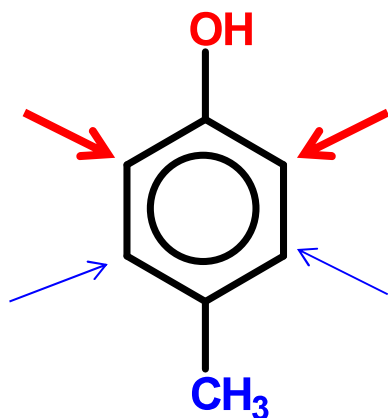
ORIENTACJA W PRZYPADKU DWUPODSTAWIONYCH BENZENÓW

❖ ZGODNA ORIENTACJA OBU PODSTAWNIKÓW



ORIENTACJA W PRZYPADKU DWUPODSTAWIONYCH BENZENÓW

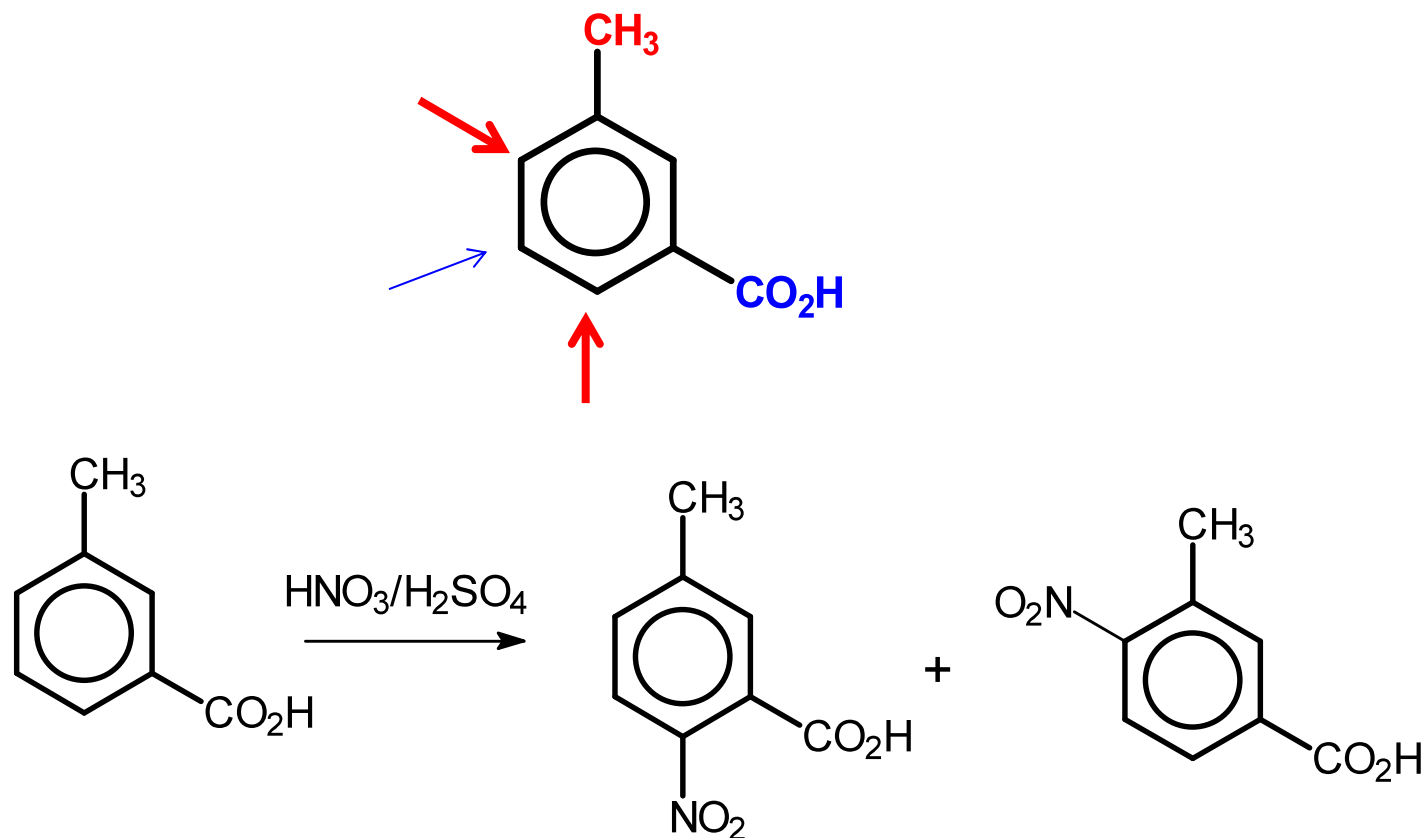
❖ PRZECIWNNA ORIENTACJA PODSTAWNIKÓW



decyduje grupa o silniejszym efekcie aktywującym

ORIENTACJA W PRZYPADKU DWUPODSTAWIONYCH BENZENÓW

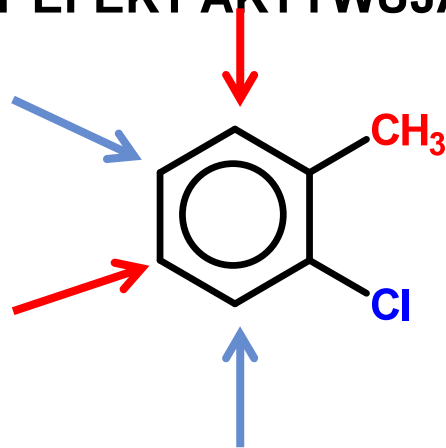
❖ PRZECIWNNA ORIENTACJA PODSTAWNIKÓW



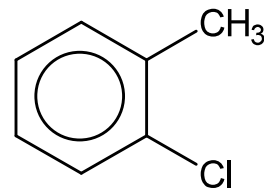
decyduje grupa o silniejszym efekcie aktywującym

ORIENTACJA W PRZYPADKU DWUPODSTAWIONYCH BENZENÓW

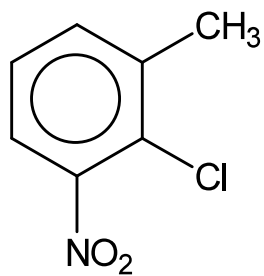
❖ PODOBNY EFEKT AKTYWUJĄCY PODSTAWNIKÓW



powstaje mieszanina produktów

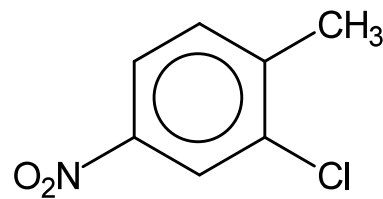


HNO₃/H₂SO₄



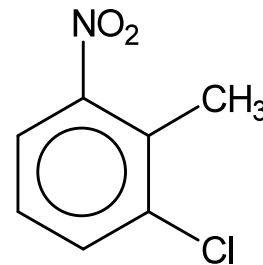
19%

+



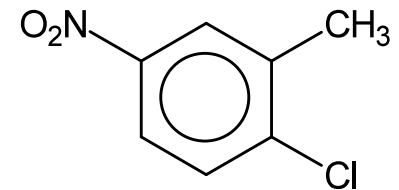
17%

+



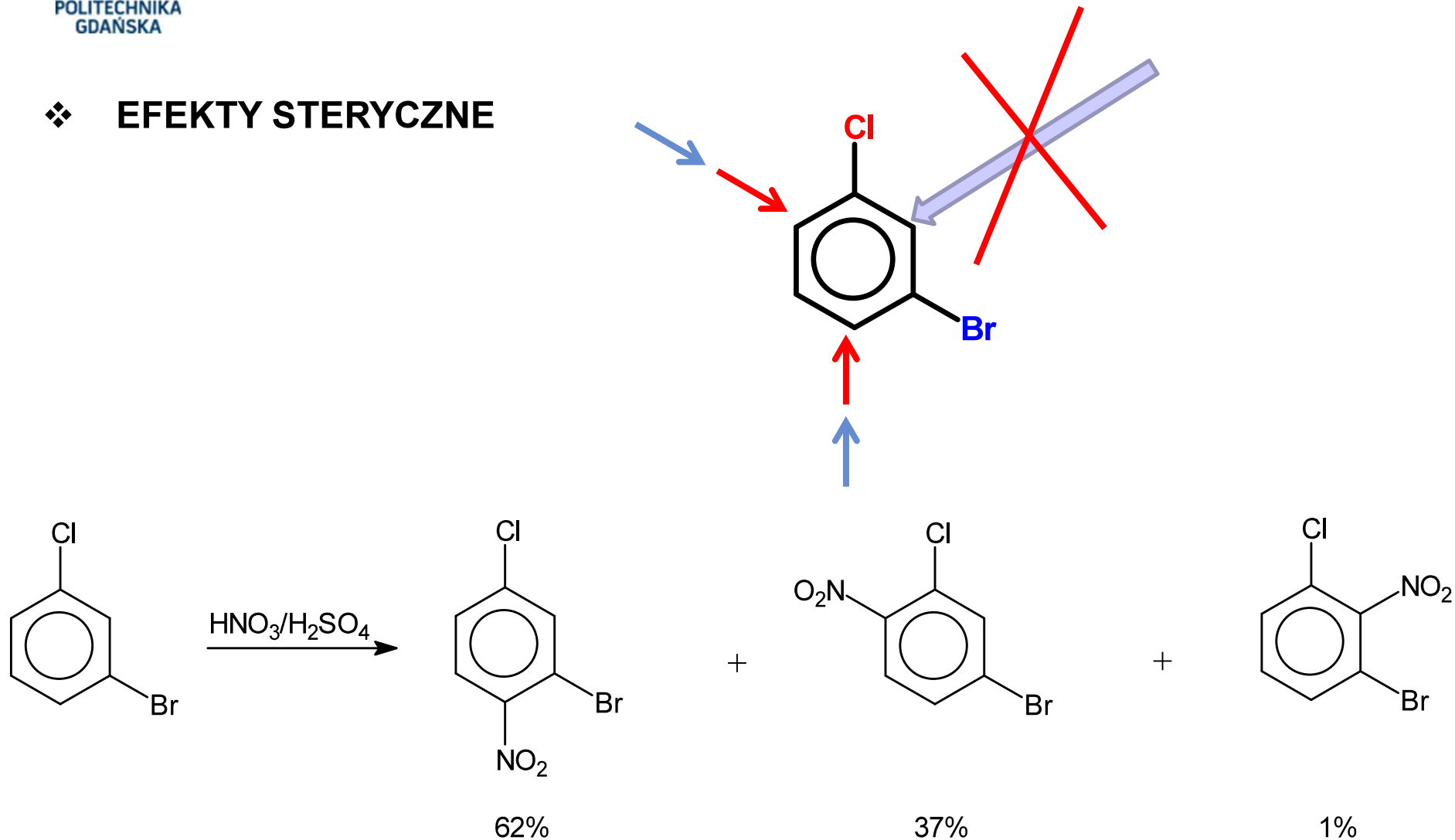
43%

+



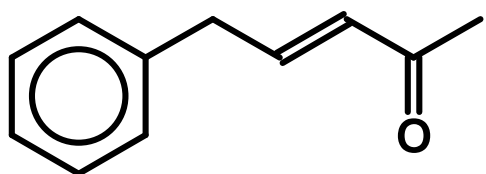
21%

❖ EFEKTY STERYCZNE

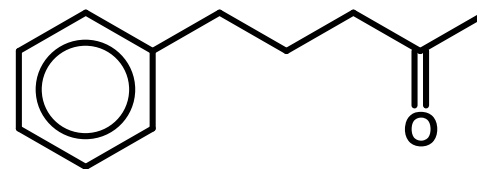
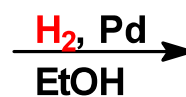


Kolejny podstawnik nie zajmuje położenia pomiędzy podstawnikami pierwotnymi

REDUKCJA PIERŚCIENIA AROMATYCZNEGO

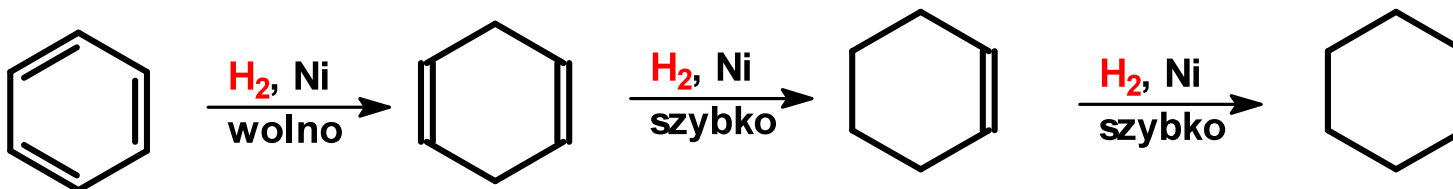


5-fenylo-3-penten-2-on

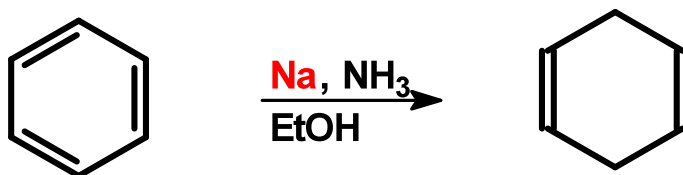


5-fenylo-2-pentanon

200°C, 100 atm



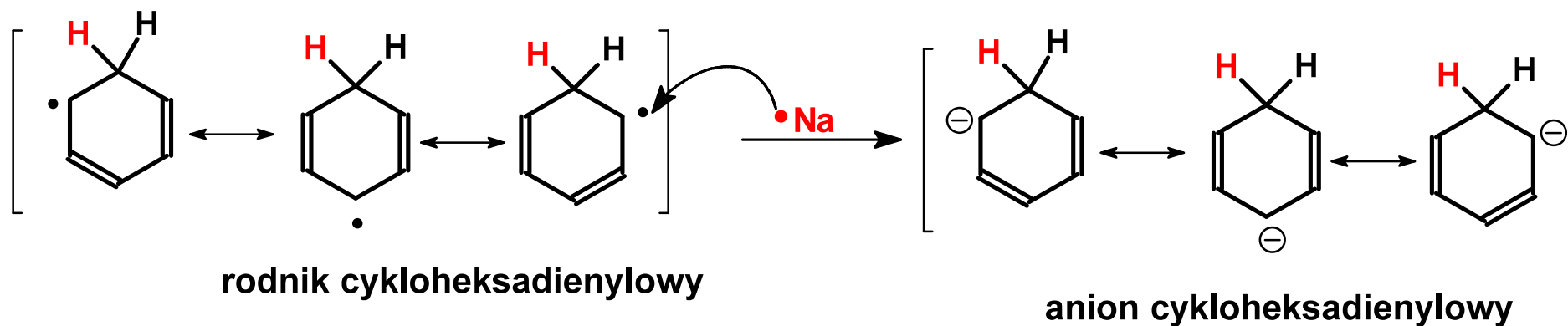
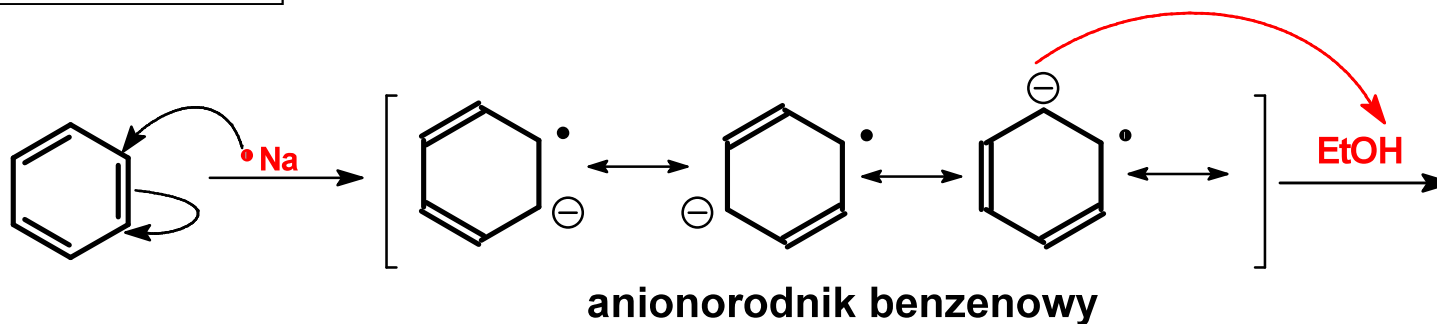
REDUKCJA PIERŚCIENIA AROMATYCZNEGO



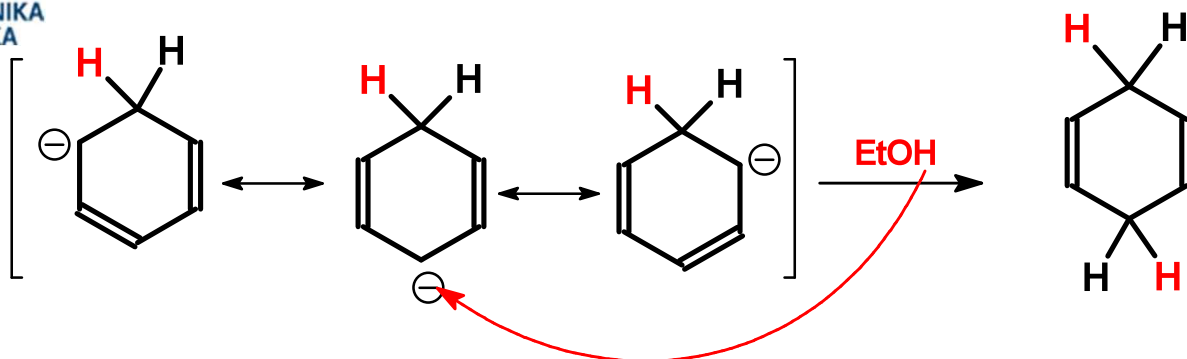
REDUKCJA BIRCH'A

1,4-CYKLOHEKSADIEN

MECHANIZM

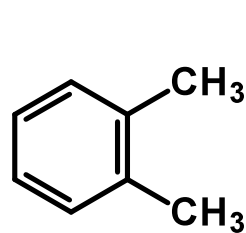


REDUKCJA PIERŚCIENIA AROMATYCZNEGO

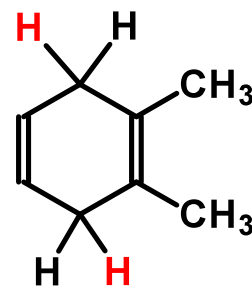
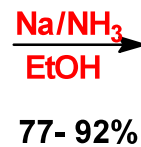


anion cykloheksadienyłowy

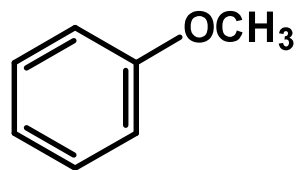
1,4-CYKLOHEKSADIEN



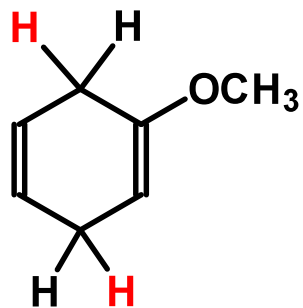
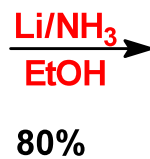
o-ksylen



1,2-DIMETYLO-1,4-CYKLOHEKSADIEN



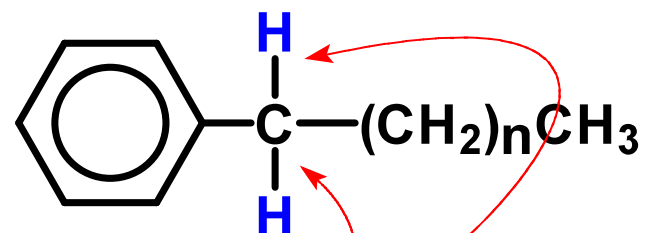
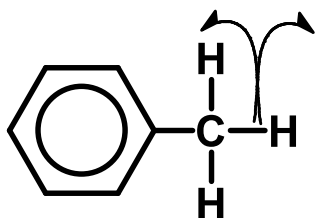
ANIZOL



1-METOKSY-1,4-CYKLOHEKSADIEN

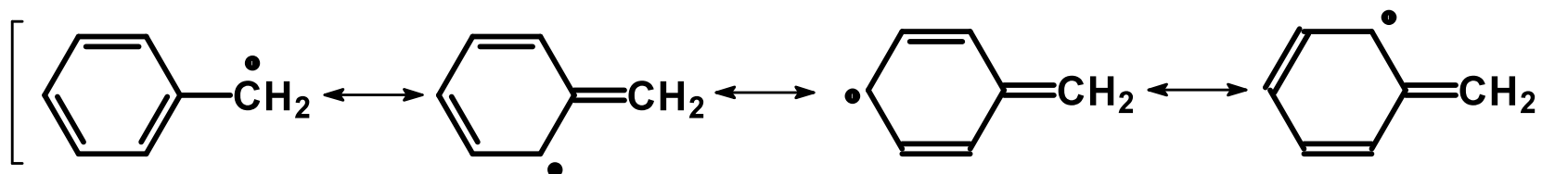
REAKCJE W ŁAŃCUCHU BOCZNYM PIERŚCIENIA

RODNIK BENZYLOWY



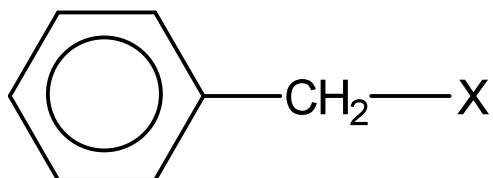
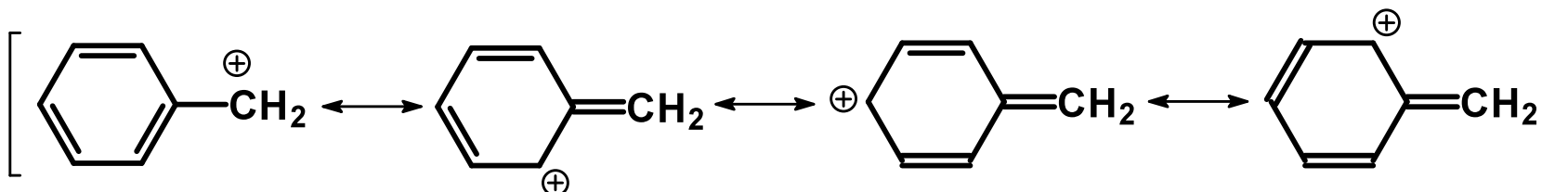
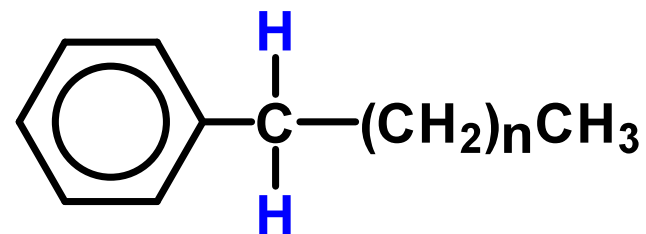
POZYCJA BENZYLOWA

WODORY BENZYLOWE



REAKCJE W ŁAŃCUCHU BOCZNYM PIERŚCIENIA

KATION BENZYLOWY

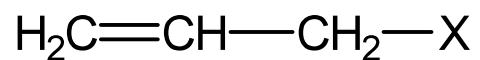


HALOGENEK BENZYLU

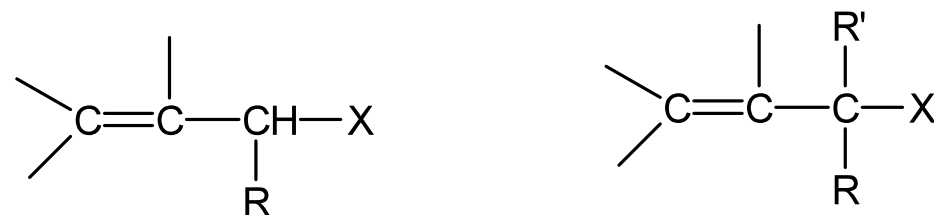
HALOGENKI TYPU BENZYLOWEGO



HALOGENKI TYPU ALLILOWEGO



HALOGENEK ALLILU

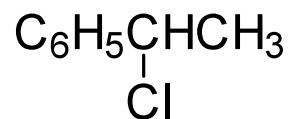


HALOGENKI TYPU BENZYLOWEGO I ALLILOWEGO

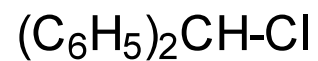
SZYBKOŚĆ REAKCJI SOLWOLIZY



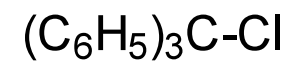
0.08



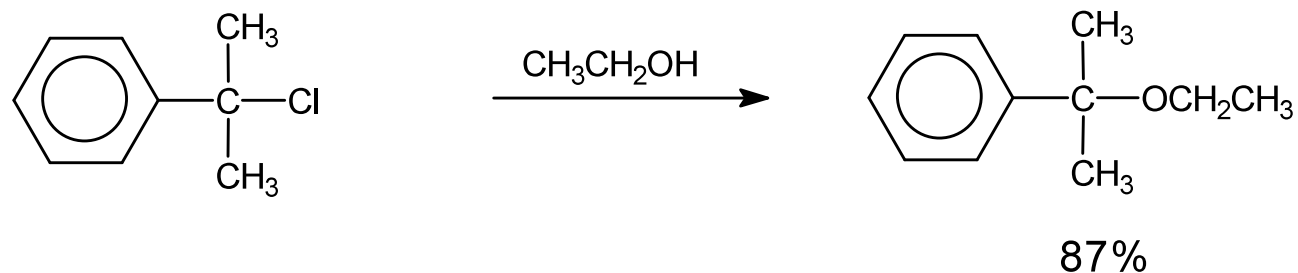
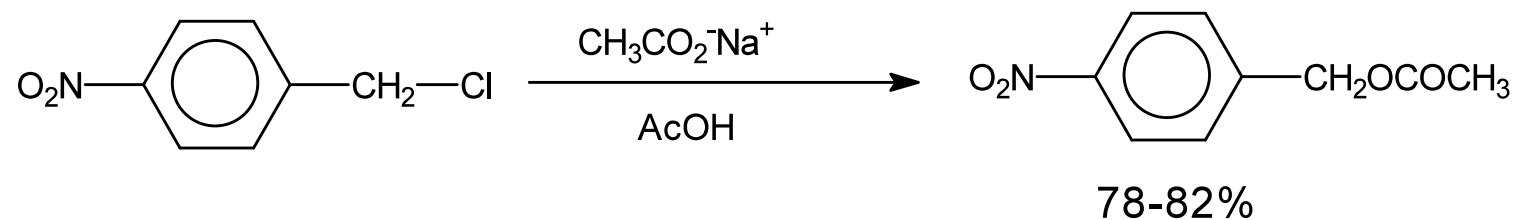
1



300

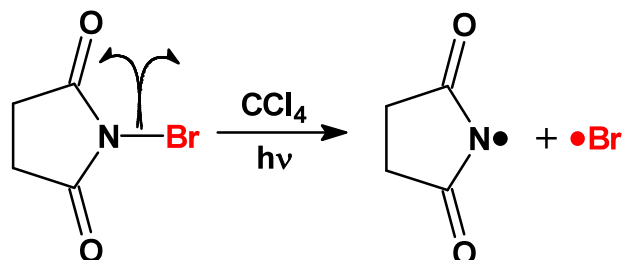
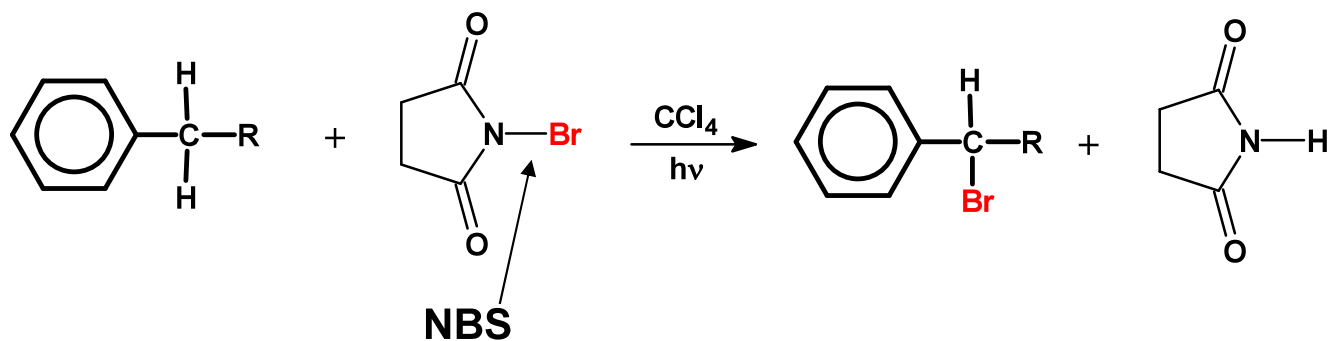


3×10^6

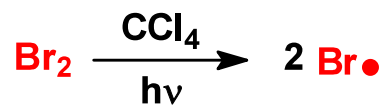
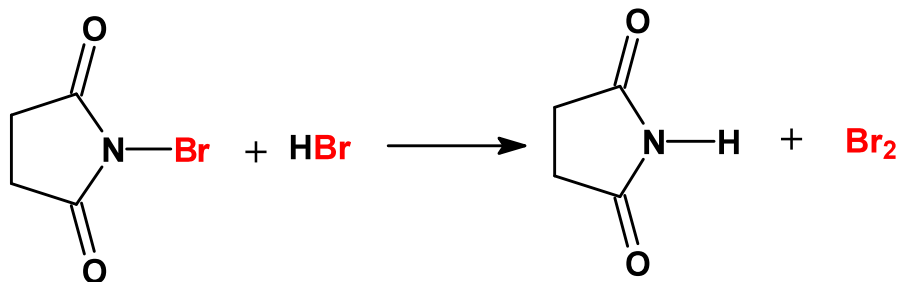
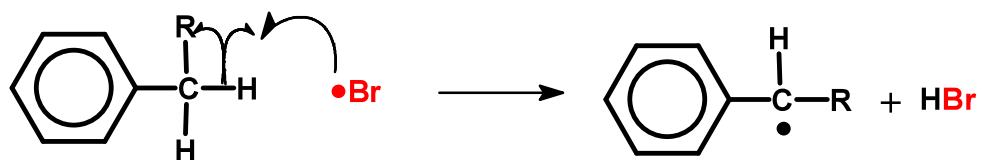


600×SZYBCIEJ NIŻ $(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$

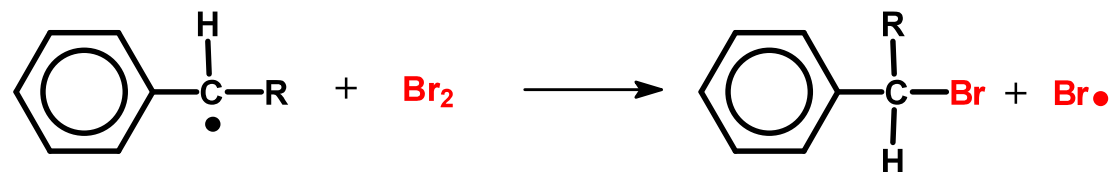
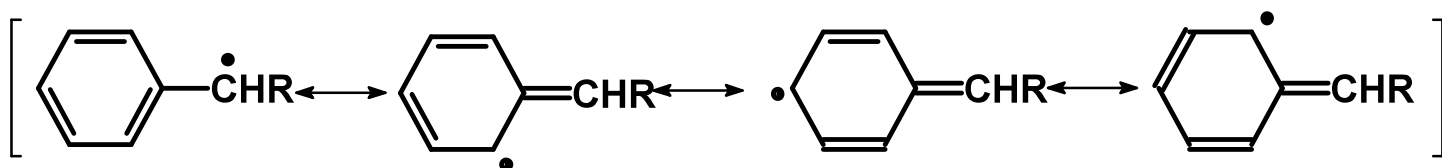
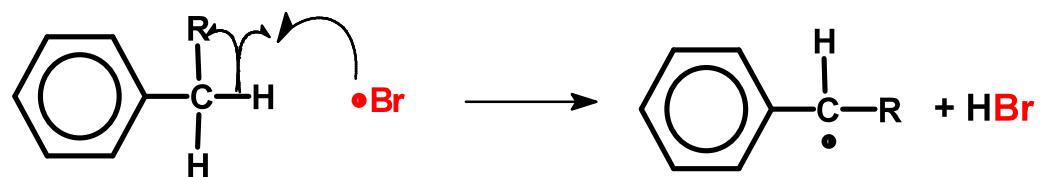
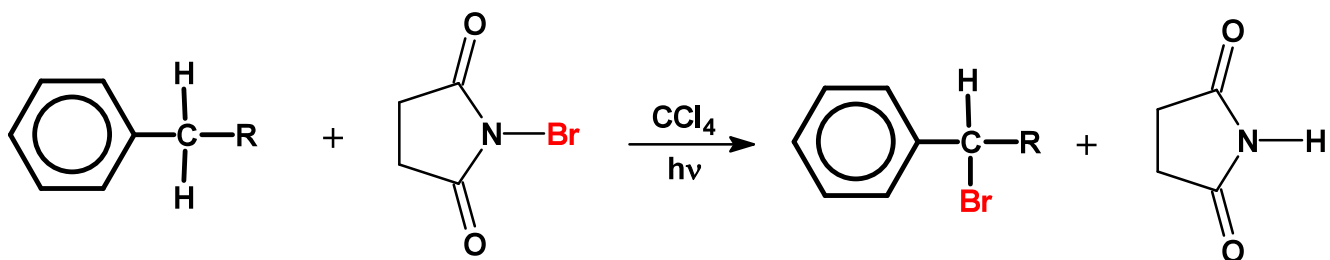
REAKCJE W ŁAŃCUCHU BOCZNYM PIERŚCIENIA



MECHANIZM

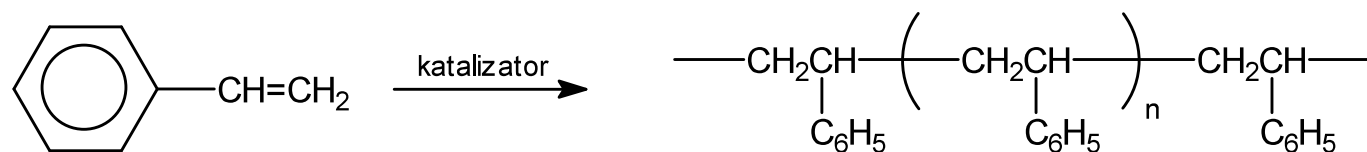
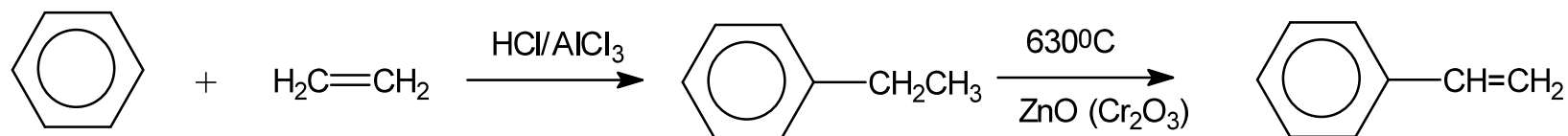
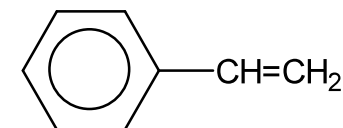
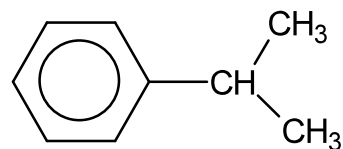
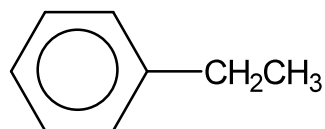
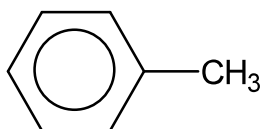


REAKCJE W ŁAŃCUCHU BOCZNYM PIERŚCIENIA

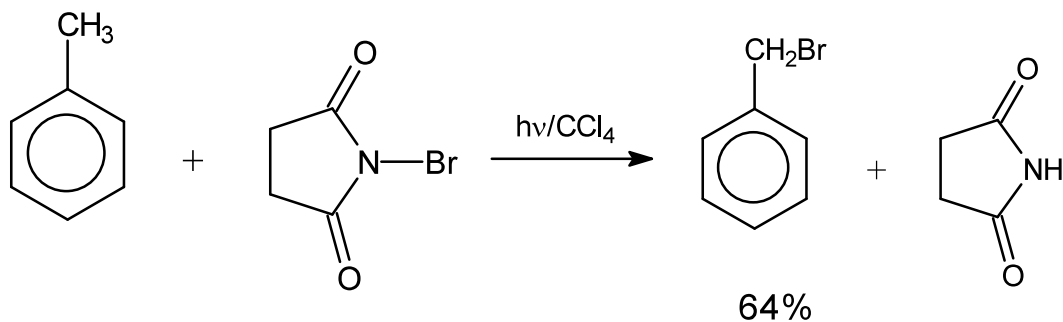


REAKCJE W ŁAŃCUCHU BOCZNYM PIERŚCIENIA

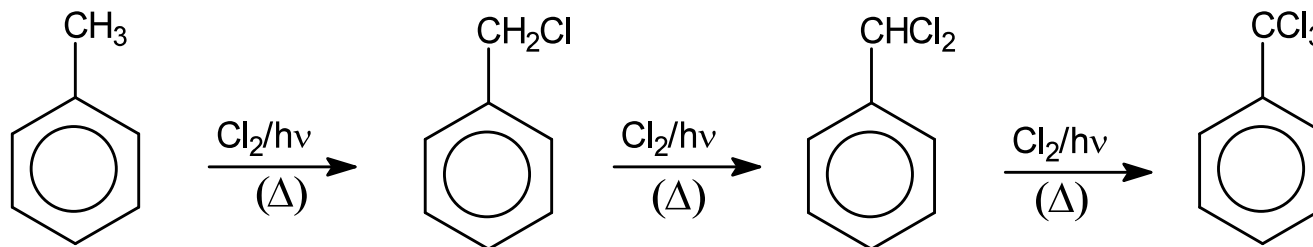
ARENY



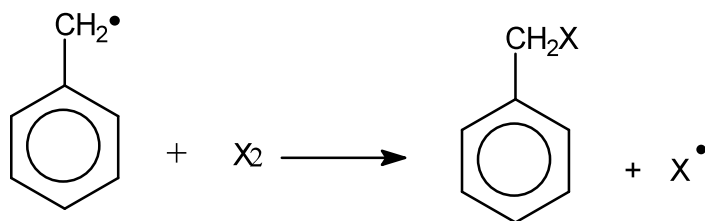
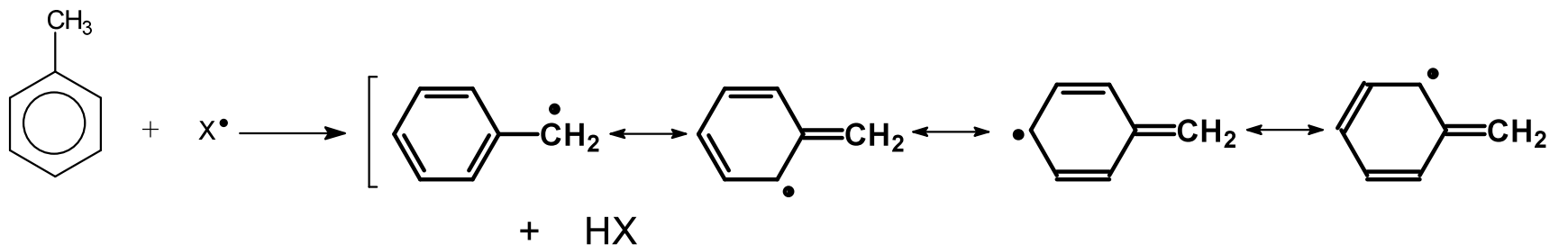
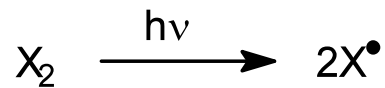
POLISTYREN



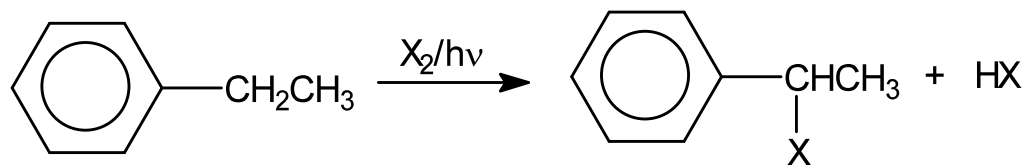
REAKCJE W ŁAŃCUCU BOCZNYM PIERŚCIENIA



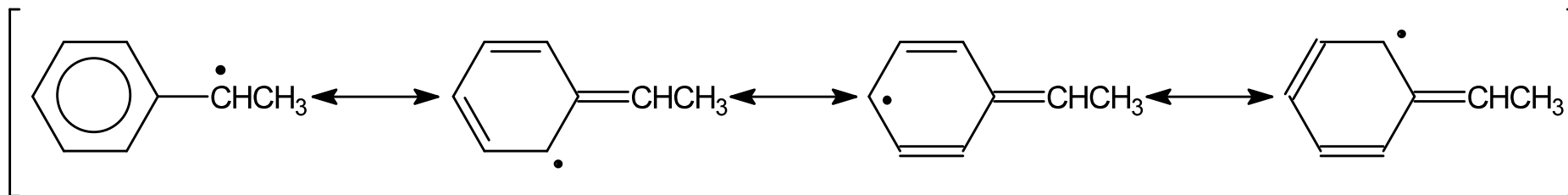
MECHANIZM



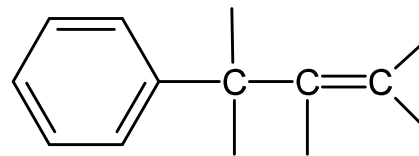
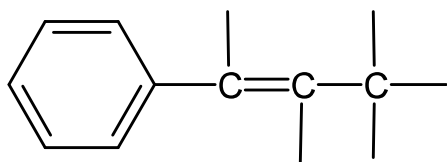
REAKCJE W ŁAŃCUCHU BOCZNYM PIERŚCIENIA



PONIEWAŻ

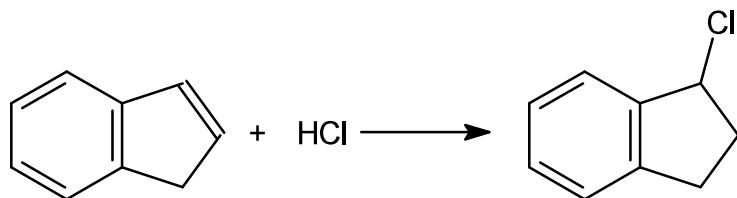
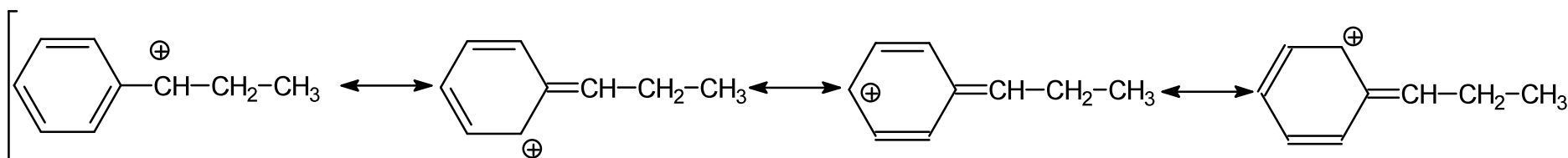
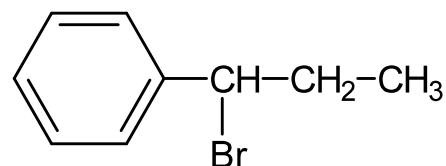
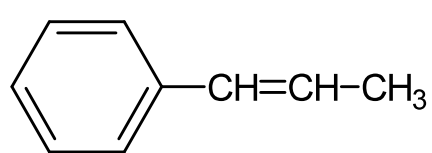
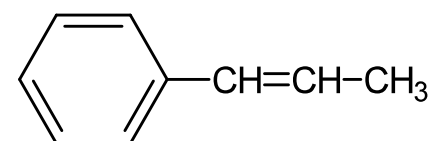
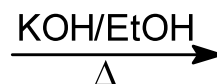
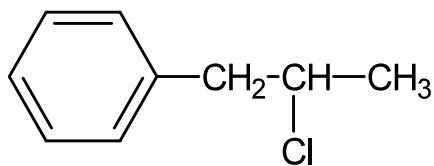
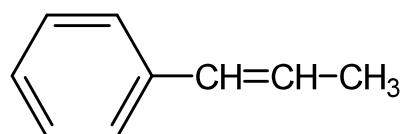
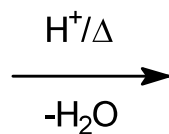
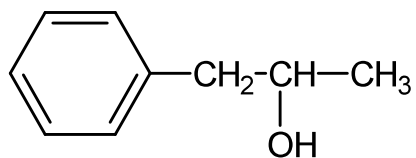


ALKENYLOBENZENY



SPRZĘŻONY

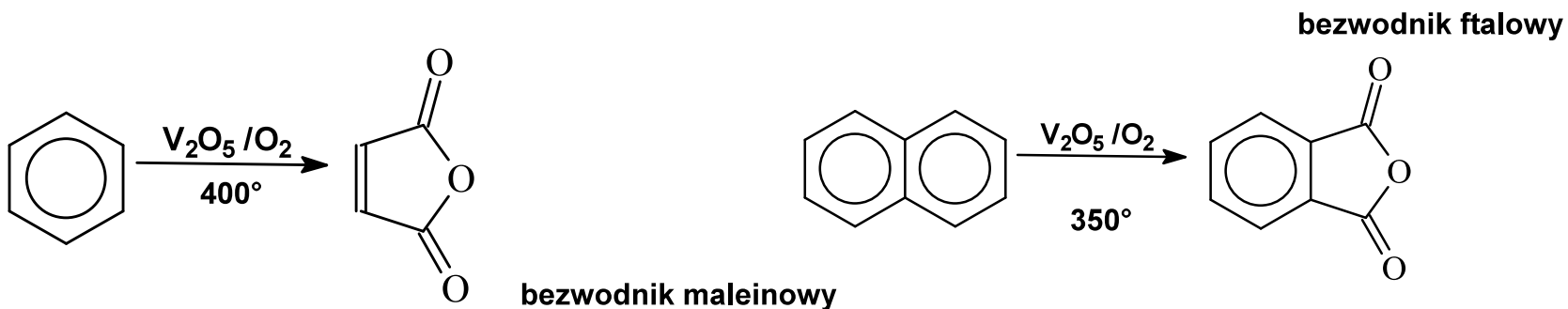
NIESPRZĘŻONY



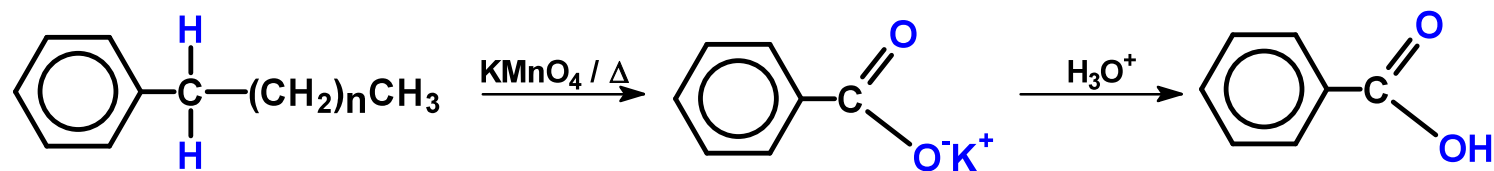
75 - 84%

REAKCJE W ŁAŃCUCHU BOCZNYM PIERŚCIENIA

UTLENIANIE ARENÓW

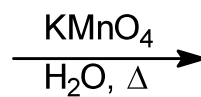
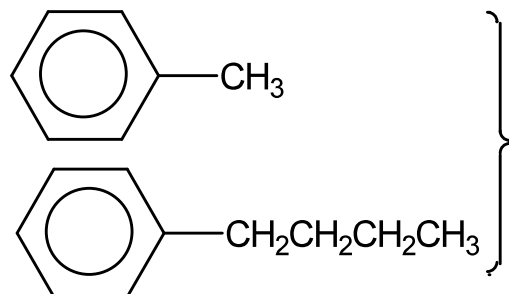


UTLENIANIE ALKLOBENZENÓW

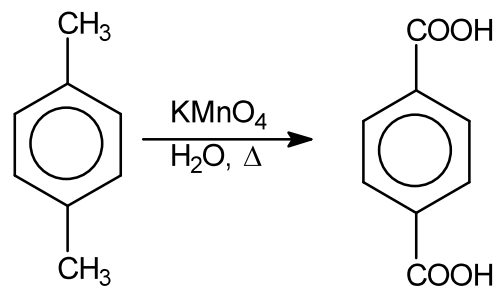
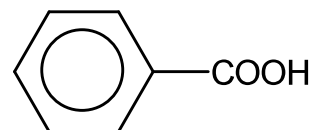
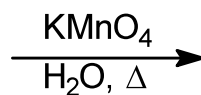
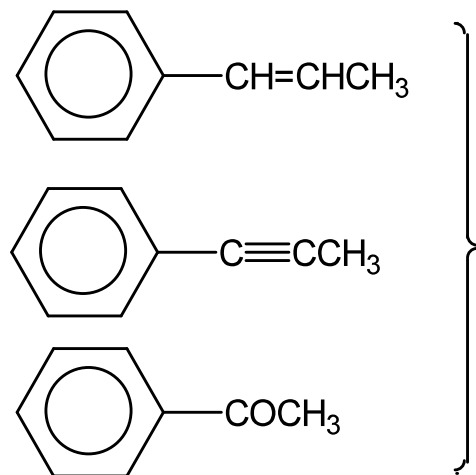
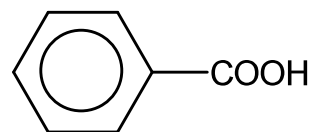


REAKCJE W ŁAŃCUCHU BOCZNYM PIERŚCIENIA

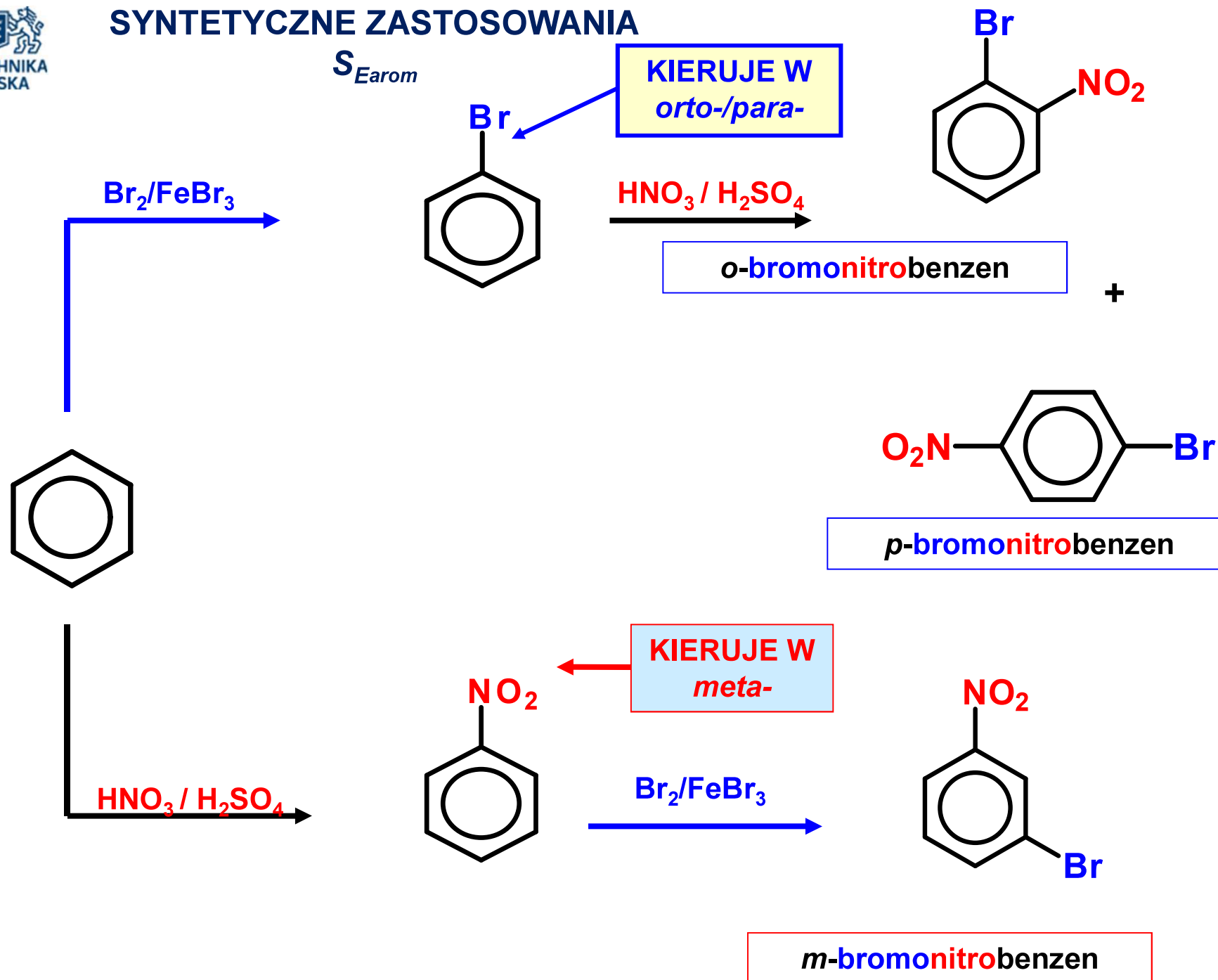
UTLENIANIE ARENÓW



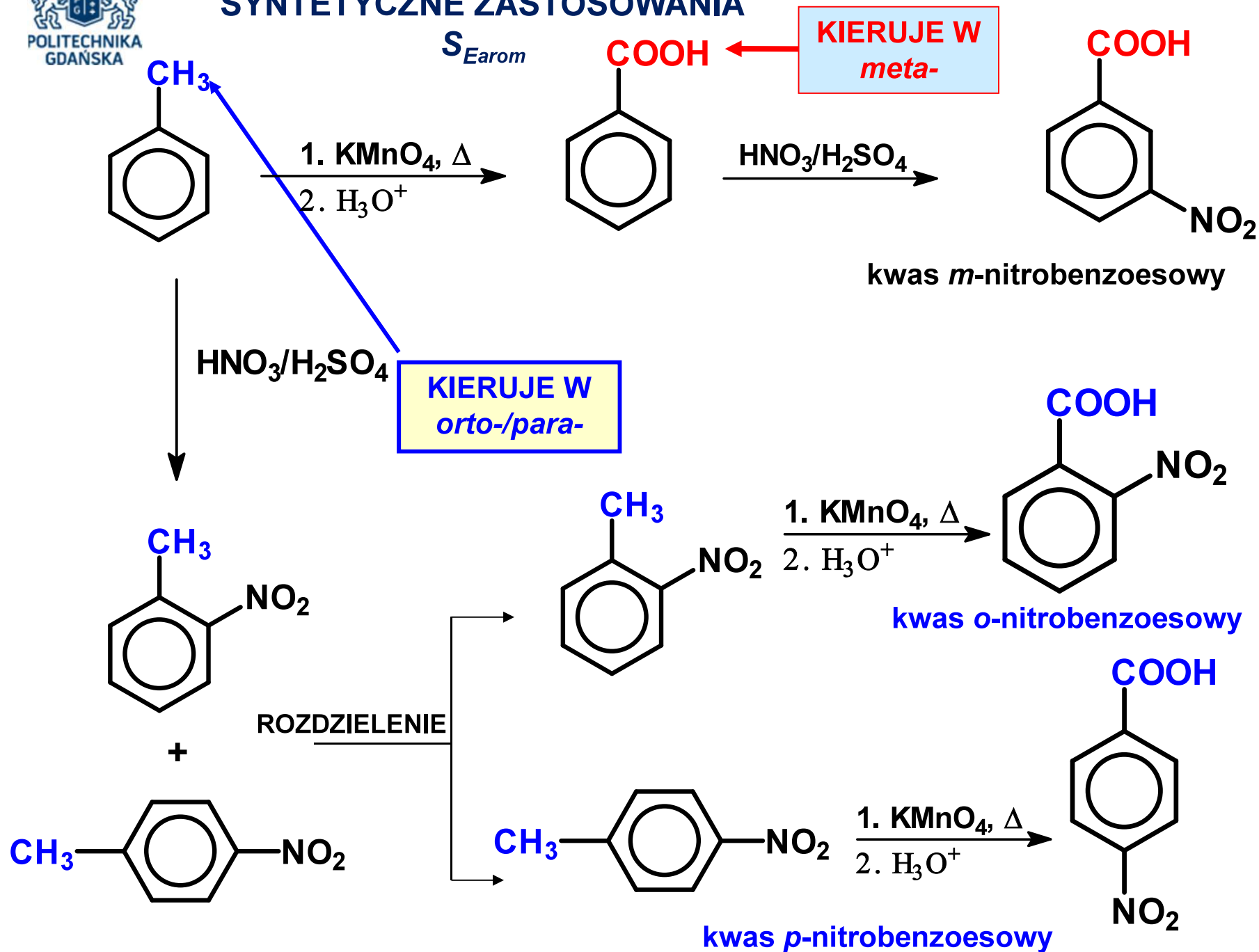
PO DZIAŁANIU H^+



SYNTETYCZNE ZASTOSOWANIA

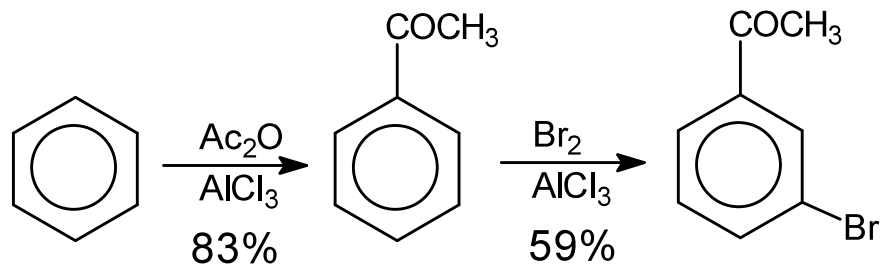
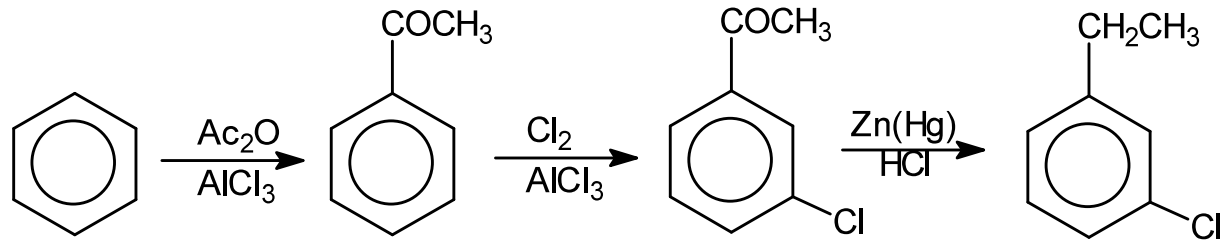


SYNTETYCZNE ZASTOSOWANIA

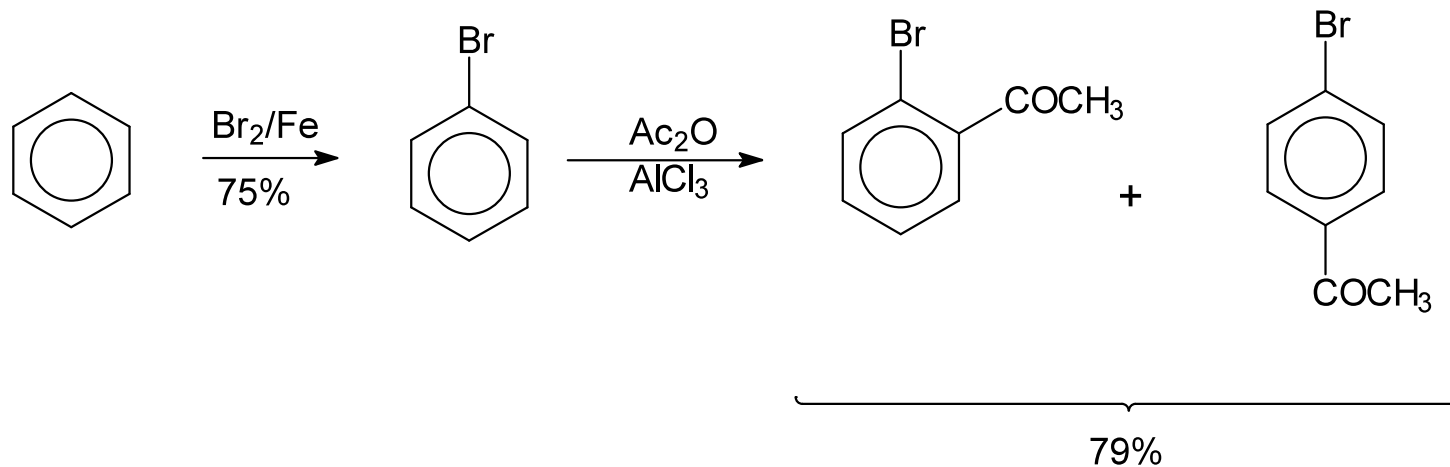


SYNTEZY REGIOSELEKTYWNE

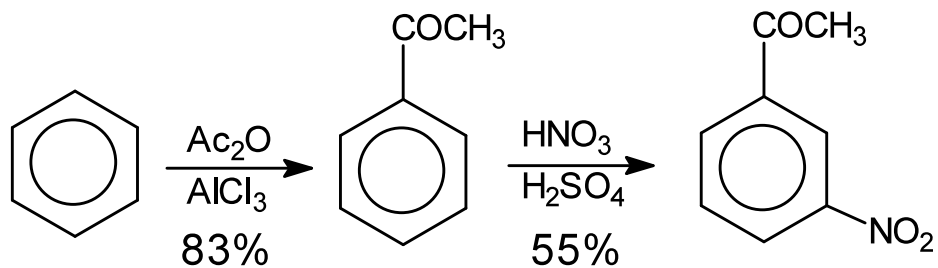
REGIOSELEKTYWNOŚĆ definiuje się w chemii organicznej jako skłonność do takiego przebiegu tworzenia bądź rozrywania wiązań chemicznych, które jest preferowane względem innych możliwości; inaczej reakcja, która zachodzi z jednej strony grupy funkcyjnej znajdującej się w cząsteczce.



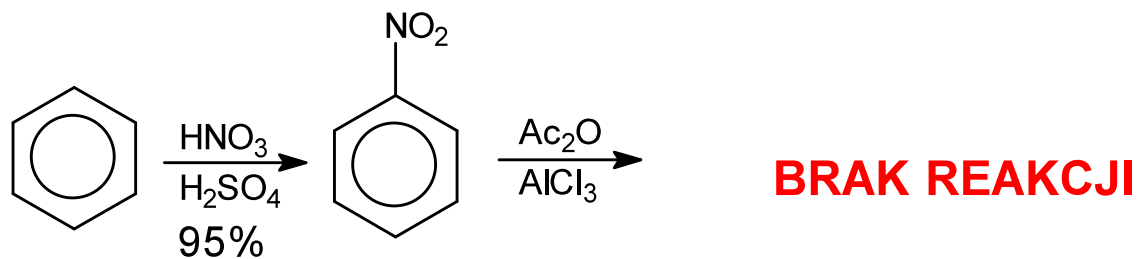
ALE



SYNTEZY REGIOSELEKTYWNE

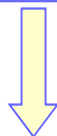


ALE



ROPA NAFTOWA

RAFINACJA – kolumnowa destylacja frakcyjna prowadzona do temperatury 400°C



gaz ziemny	$\leq 20^{\circ}\text{C}$	$\text{C}_1 - \text{C}_4$
benzyna lekka	30 - 200°C	$\text{C}_5 - \text{C}_{11}$
nafta	200 - 300°C	$\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$
olej napędowy	300 - 400°C	$\text{C}_{15} - \text{C}_{25}$

pozostałość o temp. wrzenia $> 400^{\circ}\text{C}$



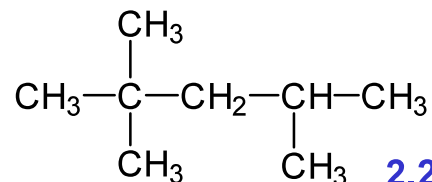
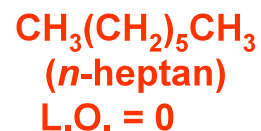
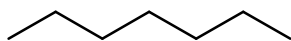
DESTYLACJA POD ZMNIEJSZONYM CIŚNIENIEM

OLEJE SMAROWE

WOSKI

ASFALT

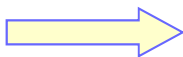
LICZBA OKTANOWA – miara jakości paliwa



2.2.4-trimetylopentan

L.O. = 100

L.O. = 95



Paliwo o takich właściwościach przeciwstukowych jak mieszanina składająca się z 5% *n*-heptanu oraz 95% 2.2.4-trimetylopentanu

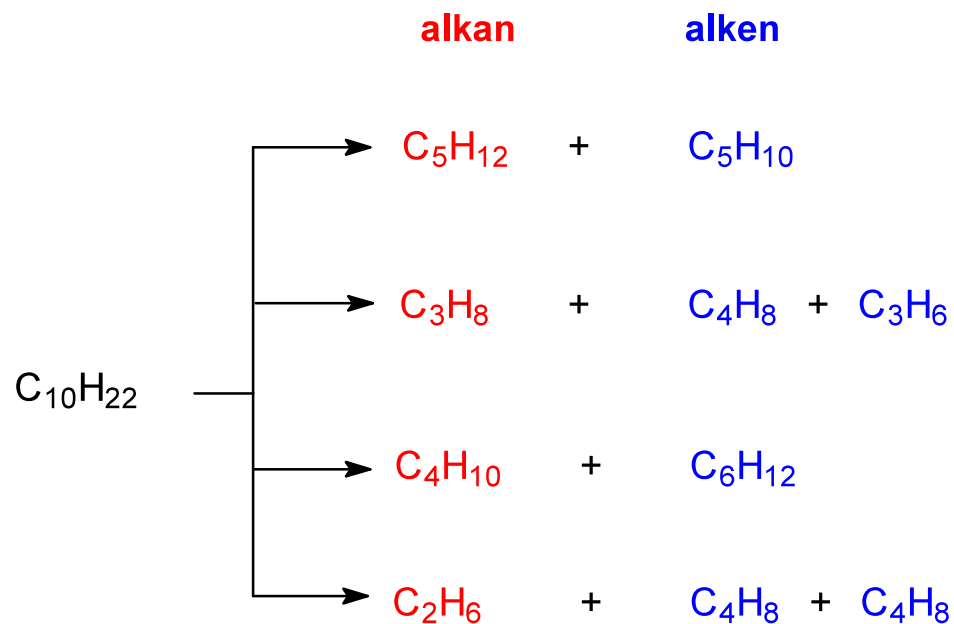
OGÓLNIE

- ❖ węglowodory o łańcuchach prostych – niskie L.O.
- ❖ węglowodory o łańcuchach rozgałęzionych – wyższe L.O.

ROPA NAFTOWA

NAFTA, CIĘŻKIE OLEJE, MAZUT

KRAKING KATALITYCZNY – rozpad cząsteczek większych alkanów na dwie mniejsze cząsteczki (najczęściej alkanu i alkenu) pod działaniem temperatury 400 - 500°C w obecności katalizatora



KATALIZATORY: $SiO_2 + Al_2O_3$
lub krzemiany Al, Mg, Zr

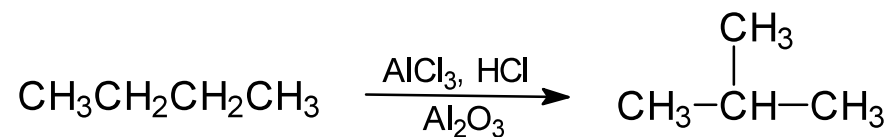
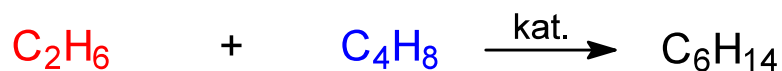
WĘGLOWODORY $C_3 - C_5$

ROPA NAFTOWA

WĘGLOWODORY C₃ – C₅

KATALITYCZNE REKOMBINOWANIE

IZOMERYZACJA



REFORMING KATALITYCZNY – tzw. aromatyzacja; polega na cyklizacji *n*-alkanów, a następnie odwodornieniu do arenów w obecności katalizatora

