



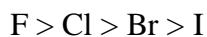
## Fluorowanie

Symbol	Nazwa otrzymywanego preparatu	strona
	Fluorowanie – część teoretyczna	2
F1	2,4,6-tribromoanilina	4
F2	2,4,6-tribromofenol	6
F3	Chlorek <i>tert</i> -butylu	7

## Fluorowcowanie

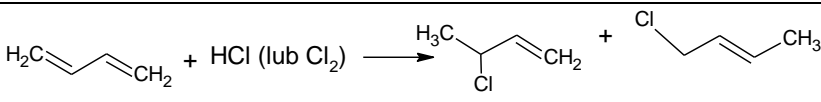
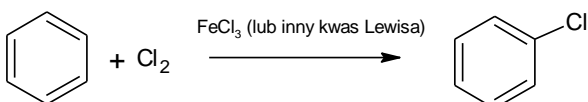
Wprowadzenie fluorowca do cząsteczki związku organicznego nazywamy reakcją fluorowcowania (halogenowania).

Reaktywność fluorowców można zestawić następująco:



Rozróżnia się następujące metody fluorowcowania (Tabela 1):

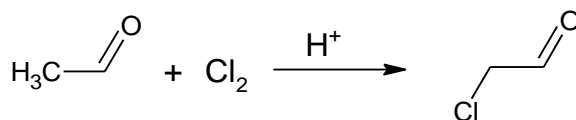
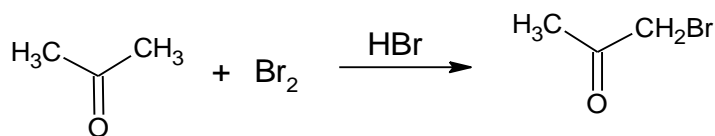
Tabela 1.

Typ związku	Zapis reakcji	Mechanizm reakcji
Alkany	$C_nH_{2n+2} + X_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}X + HX$ <p>- reaktywność X F&gt;Cl&gt;Br&gt;I - reaktywność H 3°&gt;2°&gt;1°</p>	Substytucja rodnikowa
Alkeny	$C_nH_{2n} + X_2 \longrightarrow C_nH_{2n}X_2$ $C_nH_{2n} + HX \longrightarrow C_nH_{2n+1}X$ <p>- należy pamiętać o regule Markownikowa</p>	Addycja elektrofilowa
Alkadieny (sprzężony układ wiązań podwójnych)		Addycja elektrofilowa 1,2 lub 1,4
Alkiny	$C_nH_{2n-2} + X_2 \longrightarrow C_nH_{2n-2}X_4$ $C_nH_{2n-2} + HX \longrightarrow C_nH_{2n-1}X \xrightarrow{HX} C_nH_{2n}X_2$ <p>- należy pamiętać o regule Markownikowa</p>	Addycja elektrofilowa
Areny	np.  <p>- przy podstawionych pochodnych arenów należy pamiętać o wpływie skierowującym podstawników</p>	Substytucja elektrofilowa
Alkohole	$R-OH \xrightarrow{PCl_3^*} R-Cl$ <p>- * środkami halogenującymi mogą być: PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, SOCl<sub>2</sub>, HBr, w przypadku alkoholi 2° i 3° może być st. HCl</p>	Substytucja nukleofilowa

## Fluorowcowanie w innych klasach związków organicznych:

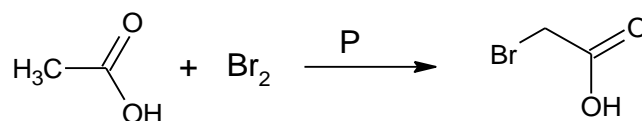
1. Związki z grupą karbonylową (aldehydy i ketony) – podstawieniu ulegają atomy wodoru związane z atomem węgla  $\alpha$ .

np.

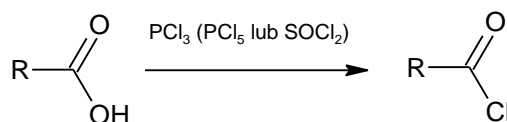


## 2. Kwasy organiczne

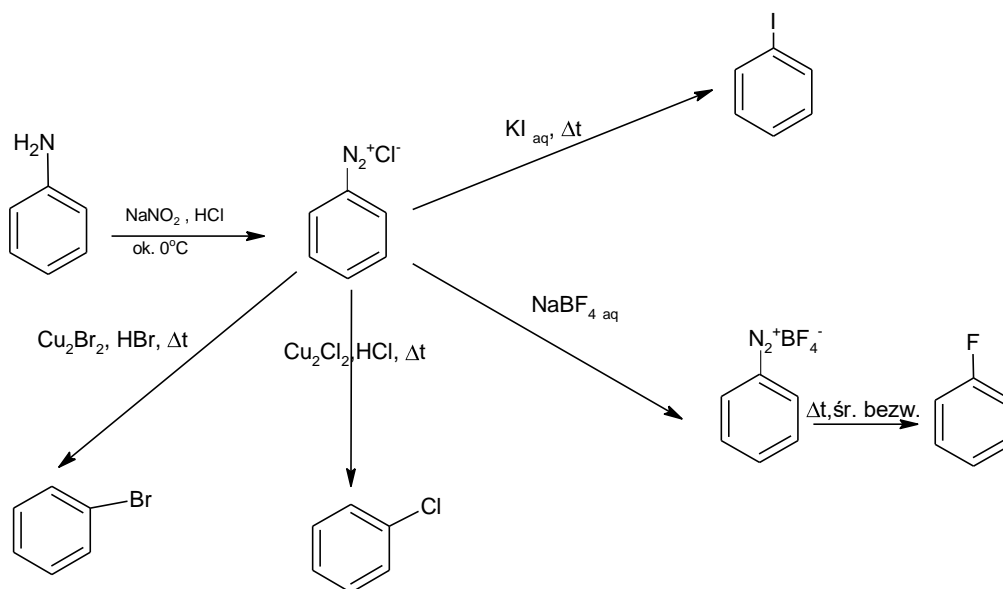
- fluorowcowanie w obecności fosforu; powstanie  $\alpha$  – halogenokarboksylowych kwasów



- otrzymywanie chlorków kwasowych

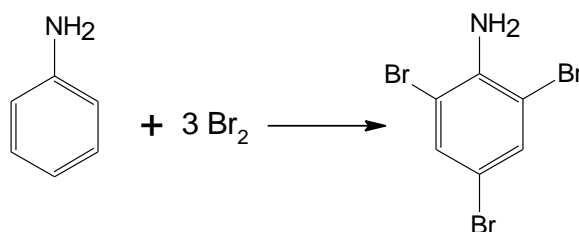


## 3. Reakcje rozkładu aromatycznych soli diazoniowych



## Fluorowcowanie

### 2,4,6-tribromoanilina [wg IUPC - 2,4,6-tribromoanilina] F1



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Anilina	0,5 cm <sup>3</sup>	* Etanol 75%
Kwas chlorowodorowy stężony	0,5 cm <sup>3</sup>	
Roztwór wody bromowej		

#### Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.  
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

#### BHP

1. Brom jest związkami silnie żrącym a jego pary trujące.
2. Anilina działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
3. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.
4. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
5. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.
6. **Podczas pracy z bromem należy używać okularów i rękawiczek, a wszelkie prace wykonywać pod digestorium.**

#### Synteza

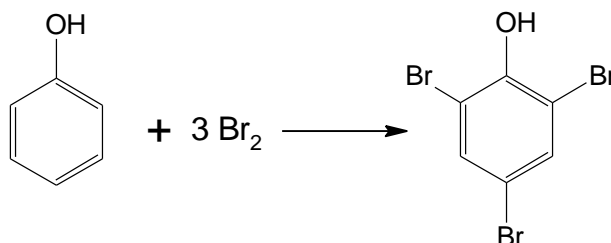
Do erlenmajerki o pojemności 250 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wlewa się 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, 0,5 cm<sup>3</sup> aniliny (**uwaga:** anilinę pobrać bezpośrednio do erlenmajerki) i 0,5 cm<sup>3</sup> kwasu chlorowodorowego. Zawartość kolby miesza się do całkowitego rozpuszczenia aniliny. Następnie montuje się wkraplacz o pojemności 100 cm<sup>3</sup> tak aby jego nóżka była wewnątrz erlenmajerki. Do wkraplacza wlewa się roztwór wody bromowej, otwór erlenmajerki zatyka się watą i rozpoczyna się wkraplanie z jednoczesnym mieszaniem zawartości (szybkość wkraplania: następną kroplę wody bromowej dodawać po odbarwieniu poprzedniej kropli). W trakcie wkraplania wytrąca się biały osad 2,4,6-tribromoaniliny. Wkraplanie prowadzi się tak długo, aż roztwór przybierze żółte zabarwienie. W razie potrzeby do wkraplacza należy dolewać następne porcje wody bromowej. Gdy roztwór przybierze żółte zabarwienie (ciągle mieszając), należy odczekać ok. 10 minut w celu sprawdzenia czy roztwór się nie odbarwi. Jeżeli nastąpi całkowite odbarwienie roztworu, należy wznowić wkraplanie.

### **Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie**

Po zakończeniu reakcji zawartość erlenmajerki sączy się przez lejek Büchnera, a osad przemywa dokładnie wodą (czynności należy wykonywać pod digestorium), wymywając nadmiar bromu. Otrzymany produkt krystalizuje się z 75% etanolu. Po krystalizacji powstały związek suszy się na powietrzu.

## Fluorowcowanie

### 2,4,6-tribromofenol [wg IUPC - 2,4,6-tribromofenol] F2



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Fenol	0,5 g	* Etanol 50%
Roztwór wody bromowej		

### Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.  
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

### BHP

1. Brom jest związkiem silnie żrącym a jego pary trujące.
2. Fenol działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu. Powoduje oparzenia.
3. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
4. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.
5. **Podczas pracy z bromem należy używać okularów i rękawiczek, a wszelkie prace wykonywać pod digestorium.**

### Synteza

Pod digestorium, w erlenmajerce o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, umieszczonej na mieszadle magnetycznym rozpuszcza się 0,5 g fenolu (**uwaga:** fenol pobrać bezpośrednio do erlenmajerki) w 25 cm<sup>3</sup> wody. Roztwór miesza się do całkowitego rozpuszczenia fenolu. Następnie montuje się wkraplacz o pojemności 100 cm<sup>3</sup> tak aby jego nóżka była wewnątrz erlenmajerki i wlewa się do wewnątrz roztwór wody bromowej. Otwór erlenmajerki zatyka się watą i rozpoczyna się wkraplanie wody bromowej z jednoczesnym mieszaniem zawartości erlenmajerki (szybkość wkraplania: następną kroplę wody bromowej dodawać po odbarwieniu poprzedniej kropli). W trakcie wkraplania wytrąca się biały osad 2,4,6-tribromofenolu. Wkraplanie prowadzi się tak długo, aż roztwór przybierze żółte zabarwienie. W razie potrzeby do wkraplacza należy dolewać następne porcje wody bromowej. Gdy roztwór przybierze żółte zabarwienie, należy odczekać ok. 10 minut w celu sprawdzenia czy roztwór się nie odbarwi. Jeżeli nastąpi całkowite odbarwienie roztworu, należy wznowić wkraplanie.

### Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

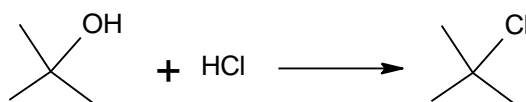
Po zakończeniu reakcji zawartość erlenmajerki sączy się przez lejek Büchnera, a osad przemywa dokładnie wodą (czynności należy wykonywać pod digestorium), wymywając nadmiar bromu. Otrzymany produkt krystalizuje się z 50% etanolu. Po krystalizacji powstały związek suszy się na powietrzu.

## Fluorowcowanie

### Chlorek *tert*-butylu

[wg IUPC – 2-chloro-2-metylopropan]

#### F3



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
2-metylopropan-2-ol	10 cm <sup>3</sup>	* Wodorowęglan sodu 5% 10 cm <sup>3</sup>
Kwas chlorowodorowy stężony	50 cm <sup>3</sup>	* Chlorek wapnia bezwodny

#### Zalecenia

Dla otrzymanego produktu należy zmierzyć temperaturę wrzenia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

#### BHP

1. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.

#### Synteza

W rozdzielaczu o pojemności 250 cm<sup>3</sup> umieszcza się 10 cm<sup>3</sup> 2-metylopropan-2-olu i 30 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu chlorowodorowego. Mieszaninę wstrząsa się co pewien czas w ciągu 20 minut. Po każdym wytrząsaniu należy otworzyć korek w celu wyrównania ciśnienia oraz pozostawić mieszaninę na kilka minut, aż nastąpi wyraźne rozdzielenie warstw. Następnie oddziela się dolną warstwę i do rozdzielacza dodaje się następną porcję 20 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu chlorowodorowego. Zawartość rozdzielacza wstrząsa się przez około 10 minut.

#### Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Po zakończeniu wstrząsania warstwę chlorku (górna) oddziela się i przemywa **bardzo ostrożnie!**\* 10 cm<sup>3</sup> 5% wodorowęglanu sodu. Następnie po rozdzieleniu warstwę organiczną przemywa się 10 cm<sup>3</sup> wody. Tak otrzymany surowy chlorek *tert*-butylu przenosi się do kolby stożkowej ze szlifem (25 cm<sup>3</sup>) i suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia\*\* szczelnie zamykając. Osuszoną ciecz dekantuje się z osadu i mierzy temperaturę wrzenia jako kryterium czystości.

\* w wyniku zubożenia kwasu może nastąpić gwałtowne wydzielenie gazów i podwyższenie temperatury

\*\* stały chlorek wapnia wsypuje się do cieczy