

# Wykład 6

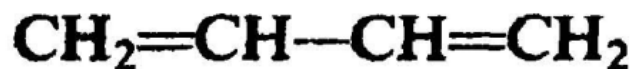
Korzystałem z : R. Morrison, R. Boyd: „Chemia organiczna” (wyd. ang.)

# Dieny

Dieny są alkenami, których cząsteczki zawierają 2 podwójne wiązania C=C. Zasadnicze właściwości dienów są takie jak alkenów.

Nazwy systematyczne dienów tworzy się jak nazwy alkenów, z tym, że dodaje się końcówkę „dien” oraz na początku 2 cyfry wskazujące położenie 2 wiązań podwójnych.

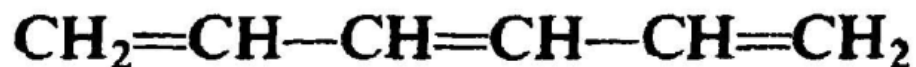
np.



**1,3-Butadiene**



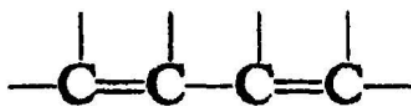
**1,4-Pentadiene**



**1,3,5-Hexatriene**

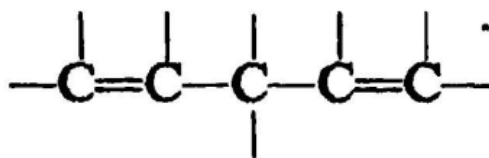
# Podział dienów

Dzielą się na 3 klasy:



**Conjugated  
double bonds**

Sprzężony układ wiązań



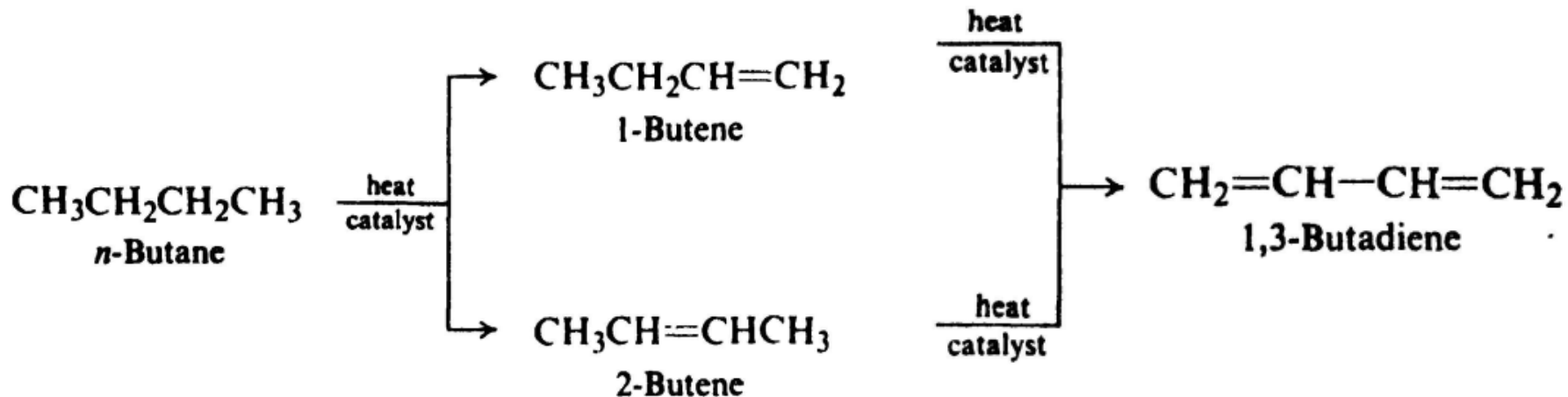
izolowany układ wiązań



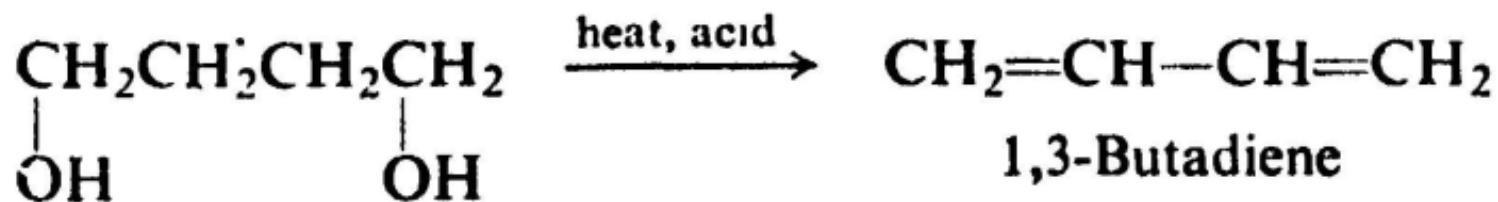
skumulowany układ wiązań,  
występuje w związkach zwanych allenami

# Otrzymywanie dienów

1. w krakingu

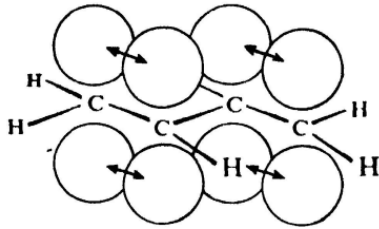
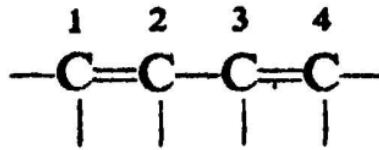


2. z glikoli (znacznie droższa)

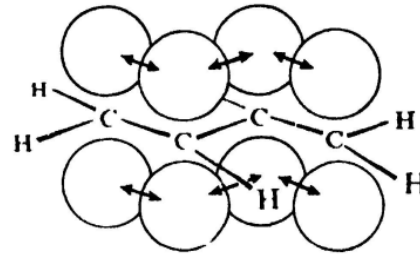
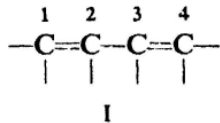


# Rezonans w dienach

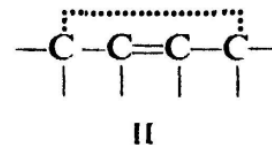
W cząsteczce 1,3-butadienu, delokalizacja elektronów jest pełna i cząsteczka jest bardzo stabilna.



Tworzenie się podwójnych wiązań



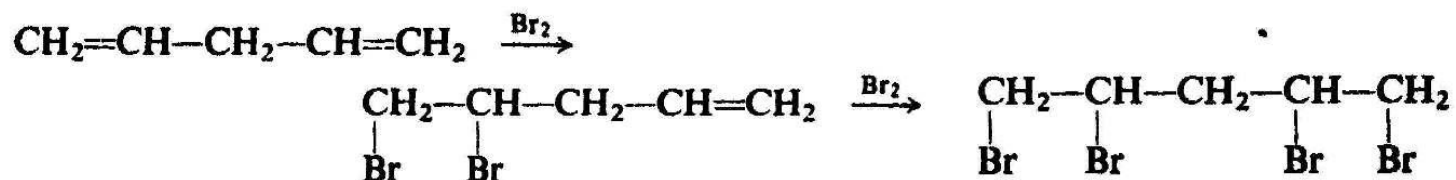
Tworzenie się sprzężonego układu wiązań



Hybryda rezonansowa struktur I i II

# Reakcje dienów o sprzężonym układzie wiązań

1° Elektrofilowa addycja 1,4



Stosunek w jakim związki 1,2 i 1,4 powstają zależy od temperatury. Izomery 1,4 są zawsze w przewadze, bo są trwalsze.

## 2° wolnorodnikowa addycja do dienów

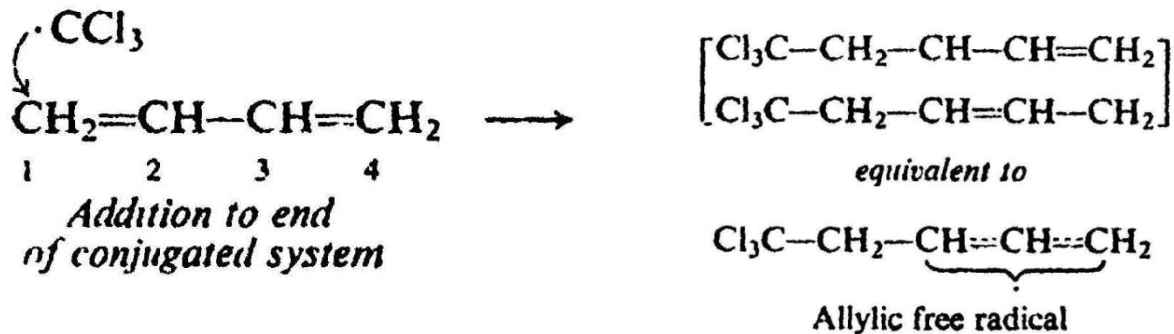
W tej reakcji dieny są bardziej reaktywne od alkenów

Ulegają zarówno addycji 1,2 jak i 1,4.

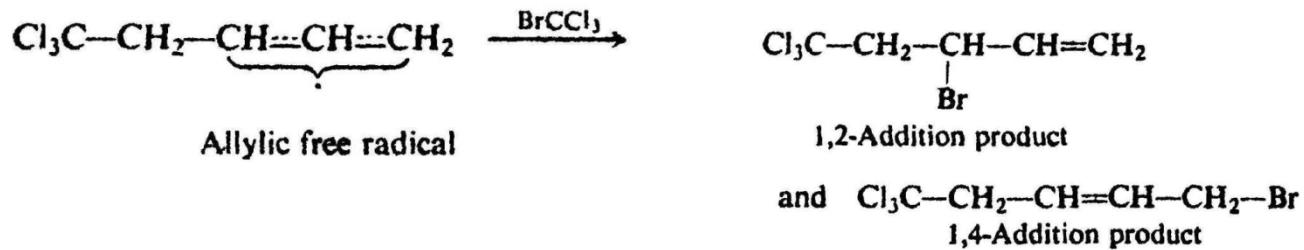
np. (1) nadtlenek  $\rightarrow$

(2)

(3)



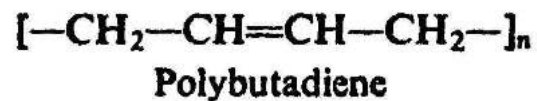
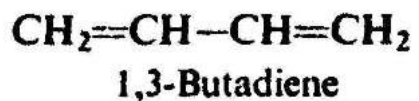
Wolny rodnik allilowy powoduje oderwanie atomu Br od BrCCl<sub>3</sub>, w wyniku czego tworzy się nowy rodnik ·CH<sub>3</sub>  
 (4)



Dieny o sprzężonych wiązaniach podwójnych ulegają polimeryzacji wolnorodnikowej np. polibutadien.

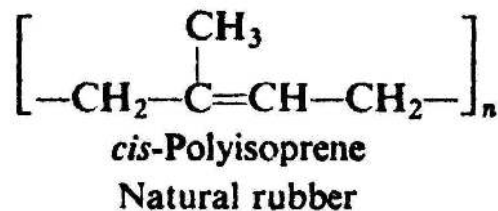
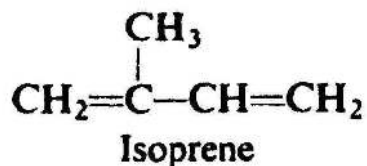


Dieny o sprzężonych wiązaniach podwójnych ulegają polimeryzacji wolnorodnikowej np. polibutadien.



Polibutadien jest stosowany jako syntetyczny kauczuk

cis – poliizopren (kauczuk naturalny)

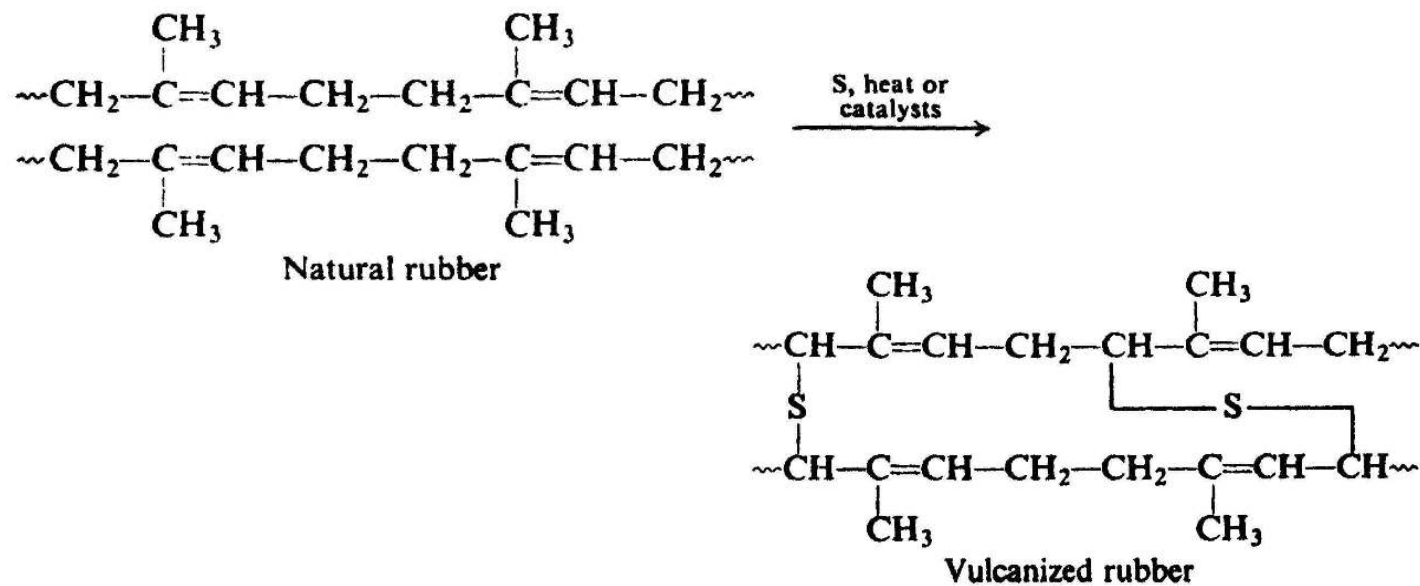


Kauczuk naturalny ma konfigurację cis

# Wulkanizacja

Przy próbach syntezy zawsze otrzymuje się mieszaninę cis-trans, o właściwościach nieco odmiennych od naturalnego kauczuku.

Wiązania podwójne obecne w kauczukach wykorzystuje się do sieciowania wulkanizacją siarką

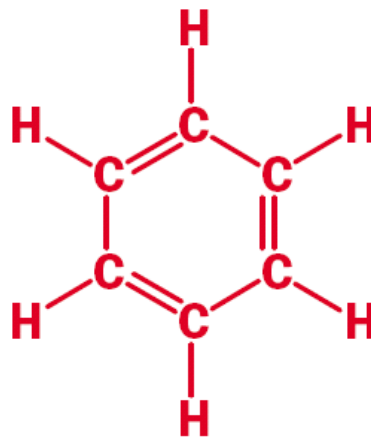


kauczuk wulkanizowany (guma)

# WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

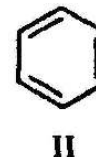
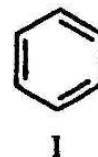
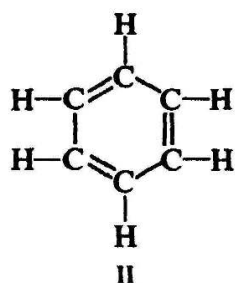
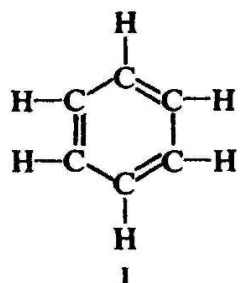
Najprostszym przedstawicielem tej grupy związków jest benzen,  $C_6H_6$  poza benzenem do grupy węglowodorów aromatycznych zaliczane są wszelkie związki wykazujące właściwości aromatyczne. Benzen jest znany od 1825r., ale jego budowa została poznana dopiero po II wojnie światowej.

I hipoteza na temat budowy benzenu wysunął Kekule w 1858r.



# Struktura benzenu

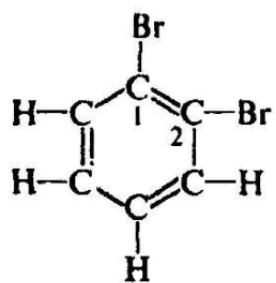
Strukturę benzenu zaproponowaną przez Kekule'go dziś przedstawilibyśmy wzorem:



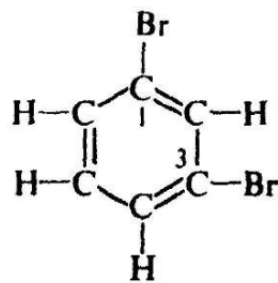
Dowód potwierdzający taką strukturę cząsteczki benzenu polegał na ustaleniu liczby możliwych izomerów.

a) z benzenu można otrzymać tylko jeden monopodstawiony produkt o wzorze  $C_6H_5X$ .

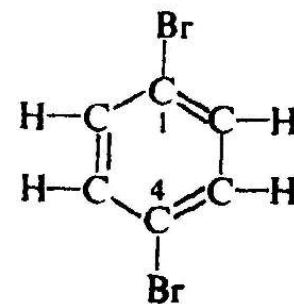
b) oraz 3 izomeryczne podstawione produkty o wzorach  $C_6H_5Y_2$  i  $C_6H_5XY$



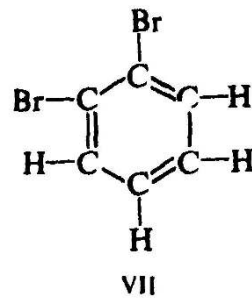
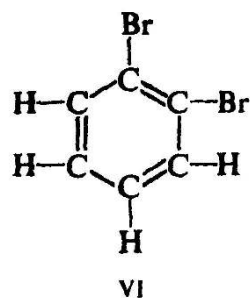
1,2-Dibromobenzene



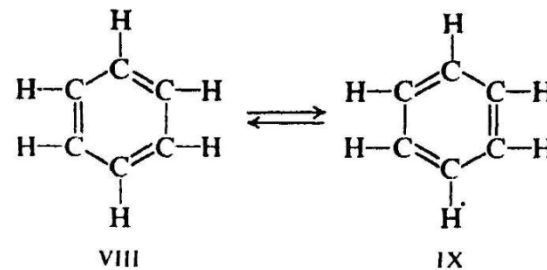
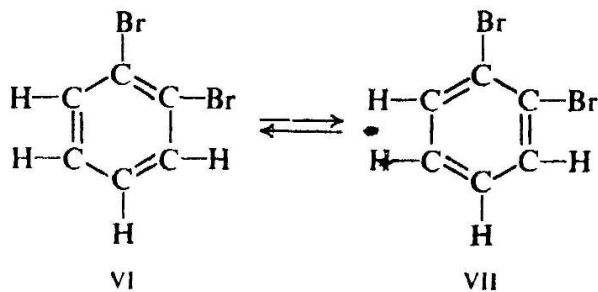
1,3-Dibromobenzene



1,4-Dibromobenzene



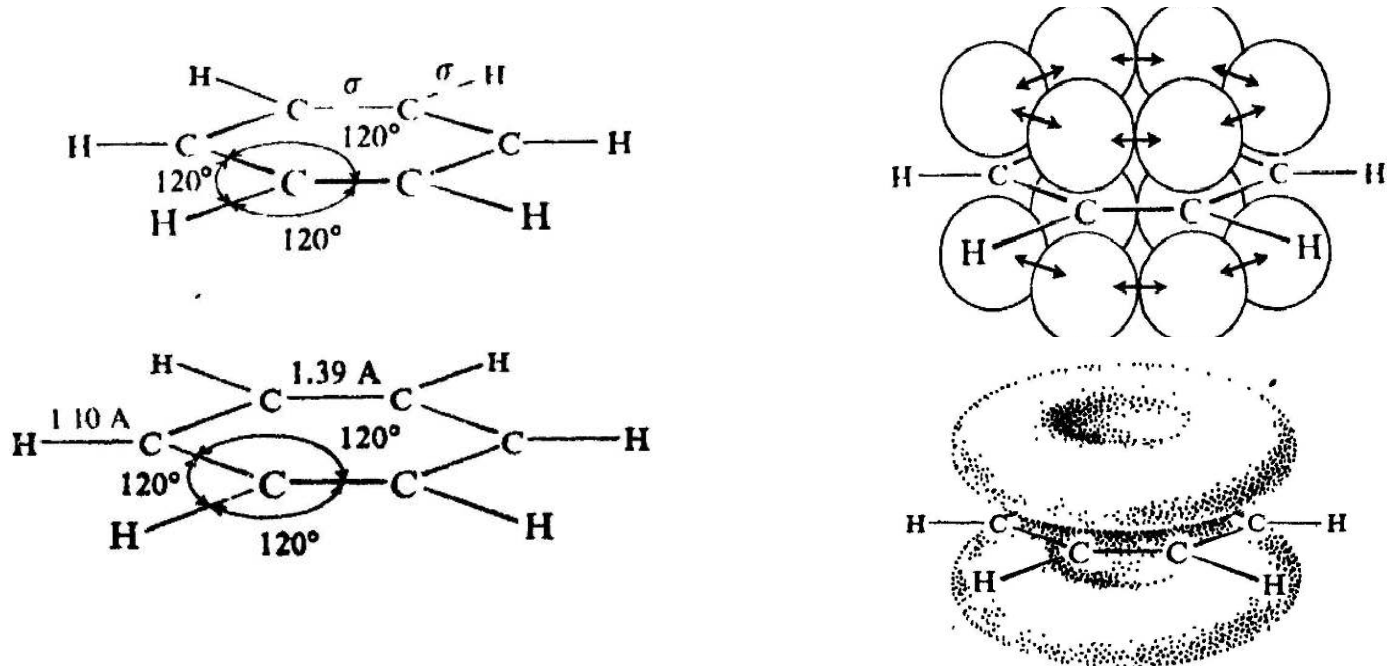
Teoretyczna możliwość istnienia dwóch izomerów



równowaga dynamiczna

# Kształt cząsteczki benzenu

Badania wykazały, że cząsteczka benzenu jest płaska, a długości wiązań C-C są jednakowe i wynoszą po 0,139 nm ( $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  0,149 nm,  $C=C$  0,134 nm). Długość wiązań C-H wynoszą po 0,109 nm. Wszystkie kąty =  $120^\circ$

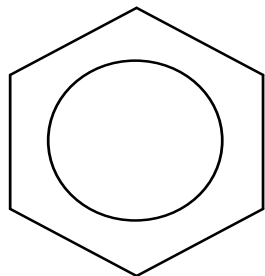


Wszystkie atomy C w cząsteczce benzenu są w stanie hybrydyzacji  $sp^2$ .

atomowe orbitale p

chmury elektronowe nad i pod  
płaszczyzną pierścienia

**Z 6 orbitali p powstaje 6 orbitali  $\pi$ , które się wzajemnie przenikają. Obecne w nich elektrony są całkowicie zdelokalizowane tj. jednakowo przynależą do każdego atomu C pierścienia**



Rzeczywista struktura benzenu

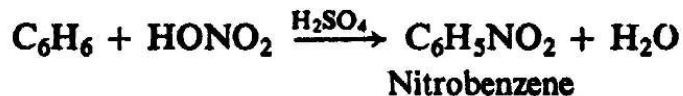
## Właściwości chemiczne węglowodorów aromatycznych

W większości r-cji związków aromatycznych dominującą rolę odgrywa obecność trwałego sekstetu elektronów  $\pi$  i dążność do jego zachowania.

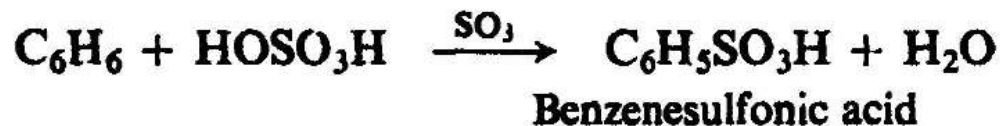
Reakcją charakterystyczną dla benzenu jest reakcja substytucji, gdyż w tej r-cji zostaje zachowany pierścień stabilizowany przez rezonans. W reakcjach typowych dla benzenu pierścień benzenowy jest źródłem elektronów, czyli spełnia rolę zasady. Związki, z którymi benzen reaguje mają niedobór elektronów; są więc kwasami lub odczynnikami elektrofilowymi

Reakcją charakterystyczną dla węglowodorów jest substytucja elektrofilowa, np.

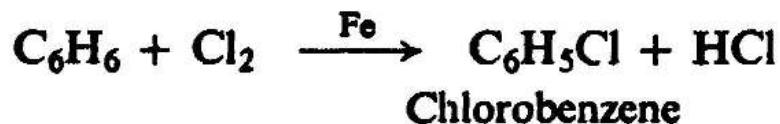
1° nitrowanie



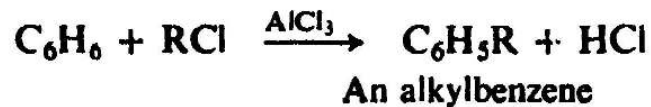
2° sulfonowanie



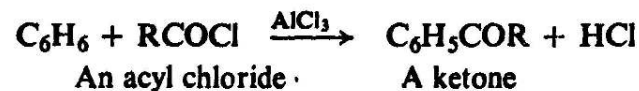
3° halogenowanie



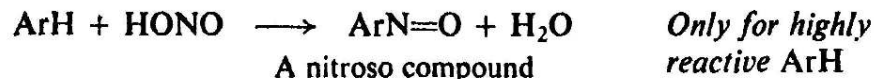
4° alkirowanie metodą Friedla-Craftsa



5° acylowanie metodą Friedla-Craftsa



6° nitrozowanie





## Mechanizm substytucji elektrofilowej

Mechanizm podstawienia elektrofilowego obejmuje szereg etapów. Częsteczka elektrofilowa, zbliżająca się do pierścienia aromatycznego, zostaje najpierw przyciągnięta przez chmurę elektronów otaczającą pierścień i tworzy się z całym pierścieniem połączenie typu kompleksu  $\pi$ .

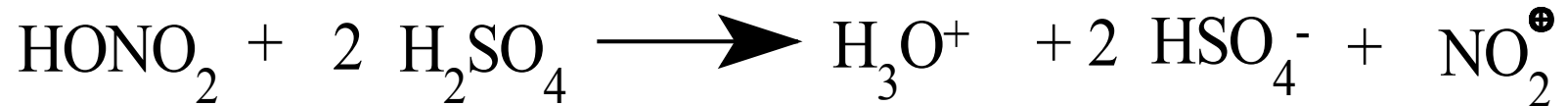
Kompleks  $\pi$  przekształca się w kompleks  $\sigma$  gdy cząsteczka elektrofilowa dotychczas luźno związana z całym pierścieniem zostaje przyłączona przez jeden z atomów C (jest to etap bardzo wolny całego procesu, bo zachodzi z małym prawdopodobieństwem).

W tym momencie kołowy orbital molekularny zostaje przerwany, bo jeden z pierścieniowych atomów C ulega rehybrydyzacji  $sp^2 \rightarrow sp^3$  i pierścień przestaje być aromatyczny. Kompleks  $\sigma$  posiada znacznie wyższą energię. Odszczepienie protonu pozwala układowi na powrót do stanu o niższej energii.

# Mechanizm nitrowania

Mechanizm ten obejmuje następującą sekwencję reakcji:

(1)



Zasada

kwasy

jon nitroniowy

$\text{HONO}_2$  ulega normalnej jonizacji  $\rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

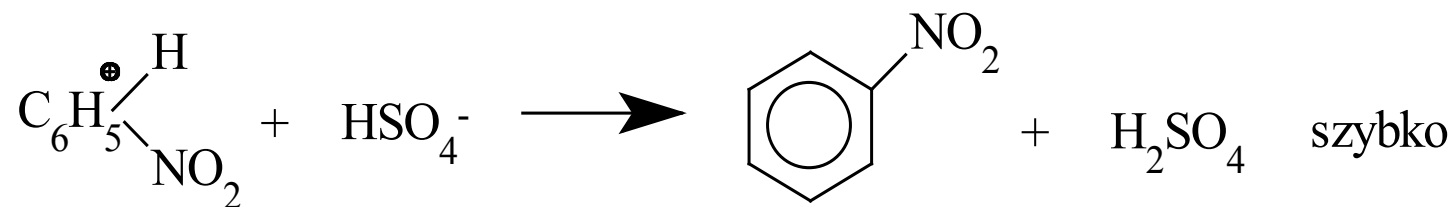
a w obecności  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HO}^- + \text{NO}_2^+$

W tym etapie jon nitroniowy jest właściwym czynnikiem atakującym pierścień



Co oznacza że ładunek dodatni nie jest zlokalizowany na jednym atomie, ale jest rozproszony w całej cząsteczce, przy czym gęstość jego jest szczególnie duża na atomach C w pozycjach orto i para.

(3)



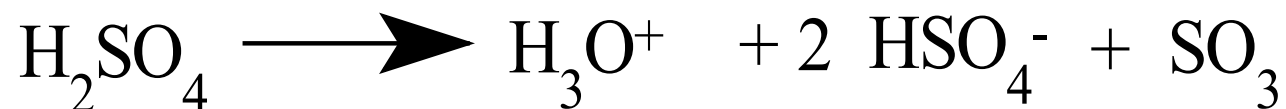
Utrata protonu jest jedną z typowych reakcji karbokationu.

Substytucja elektrofilowa, podobnie jak addycja elektrofilowa, jest procesem wieloetapowym, w którym związkiem przejściowym jest karbokation

# Ad. 2. Mechanizm sulfonowania

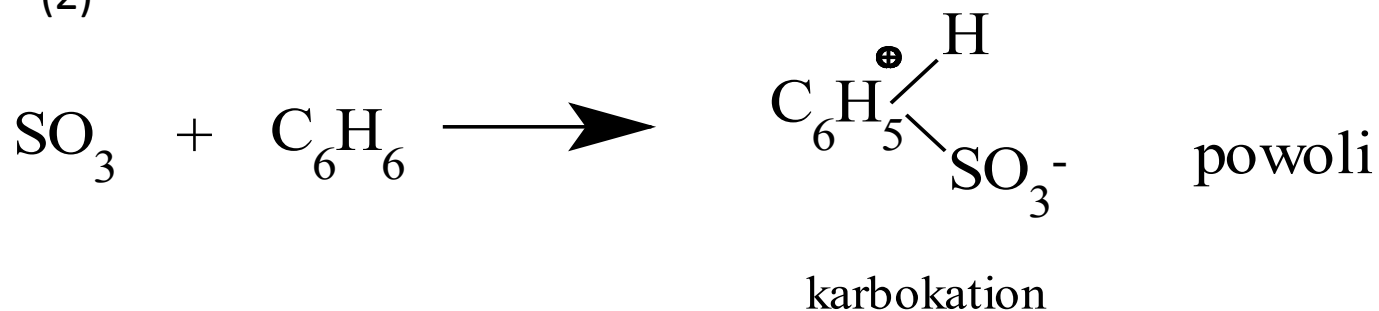
Reakcja sulfonowania obejmuje następujące etapy:

(1)



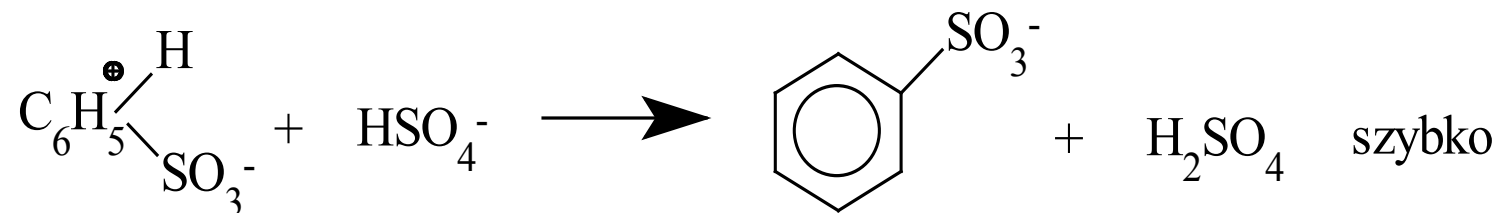
W tym etapie powstaje reagent elektrofilowy  $\text{SO}_3$

(2)

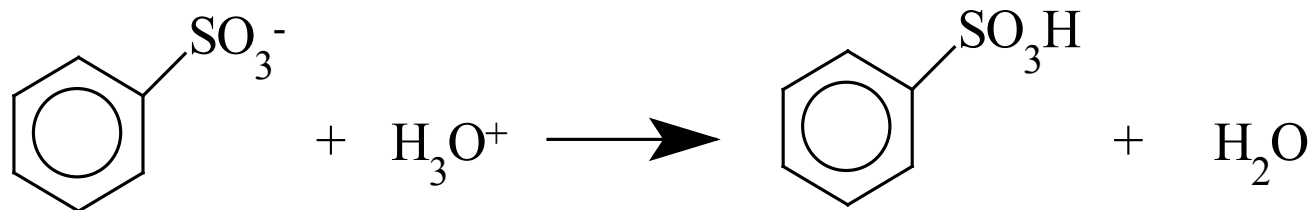


W etapie (2) przyłącza się do pierścienia benzenowego tworząc karbokation

(3)



(4)



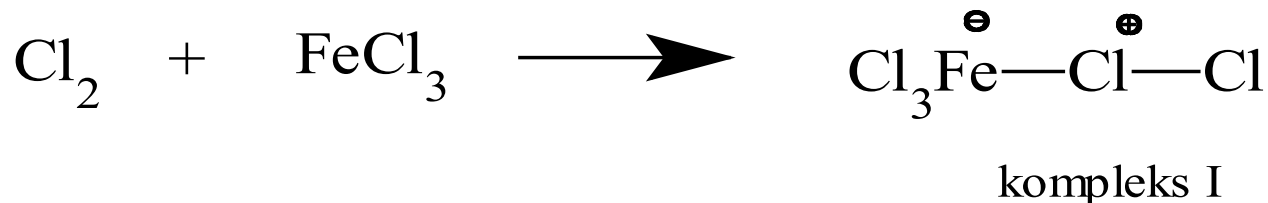
W ostatnim etapie karbokation traci jon wodorowy i powstaje stabilizowany przez rezonans produkt substytucji

# Ad. 3. Mechanizm halogenowania

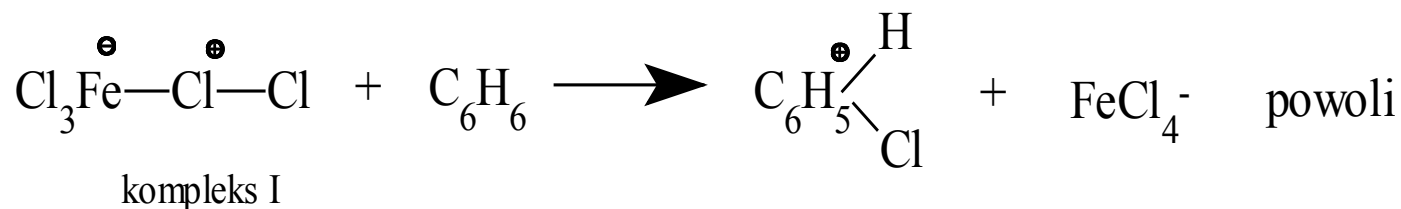
## Ad. 3. Mechanizm halogenowania

W tej reakcji można wyróżnić następujące etapy:

(1)



(2)



Etap (2) jest **etapem kluczowym**, w którym następuje przyłączenie dodatniego jonu chlorowego do pierścienia aromatycznego.  $\text{FeCl}_3$  łącząc się z  $\text{Cl}_2$  tworzy kompleks I, z którego atom chloru, bez swoich elektronów, zostaje przeniesiony bezpośrednio do pierścienia.

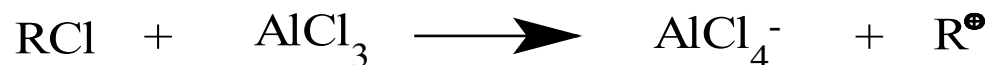
Bardziej reaktywne związki aromatyczne, tj. związki, których elektrony  $\pi$  są łatwiej dostępne, reagują z chlorowcami bez udziału kwasu Lewisa.

# Ad. 4. Mechanizm alkilowania metodą Friedla-Craftsa

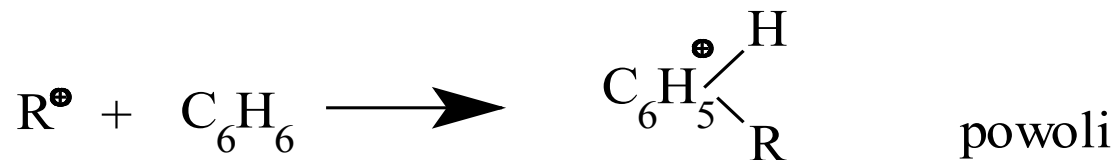
W tej reakcji czynnikiem elektrofilowym jest na ogół karbokation ( $R^+$ ).

Powstaje on w (1) etapie r-cji, polegającej na ustaleniu się równowagi typu kwas-zasada.

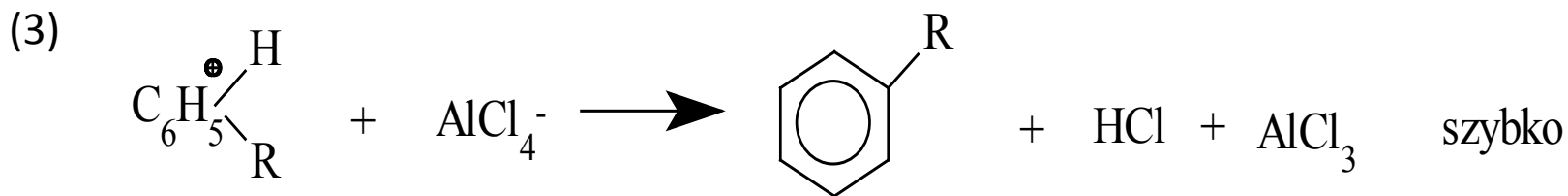
(1)



(2)

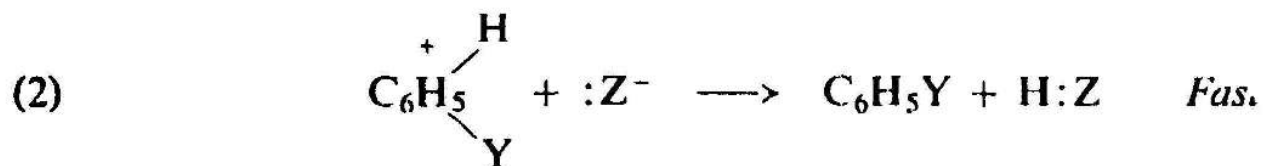
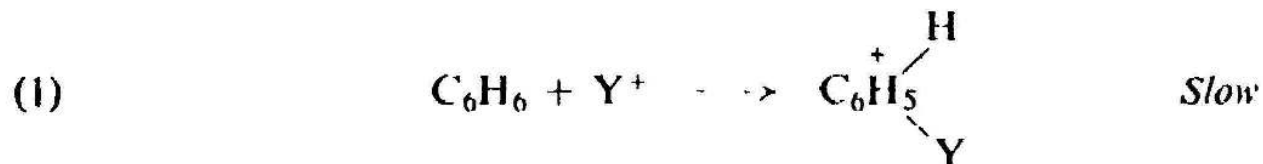






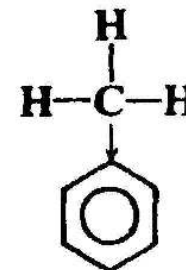
W oparciu o przedstawione reakcje można stwierdzić, że: reakcje **substytucji elektrofilowej** zachodzą według jednego mechanizmu, niezależnie od rodzaju reagenta biorącego w nich udział.

**Ogólny mechanizm można zapisać następująco:**



Toluen, podobnie jak benzen, ulega reakcjom substytucji elektrofilowej, np. sulfonowaniu

Obecność grupy CH<sub>3</sub> powoduje, że toluen jest bardziej reaktywny od benzenu



## Aktywacja i dezaktywacja pierścienia aromatycznego

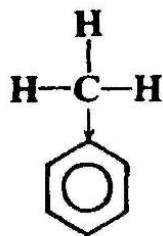
Każda grupa przyłączona do pierścienia benzenowego wywiera wpływ na reaktywność pierścienia i określa orientację reakcji substytucji. Grupa ta określa szybkość i miejsce ataku elektrofilowego.

Grupa, która zwiększa reaktywność pierścienia w porównaniu z pierścieniem benzenu nazywana jest grupą aktywującą.

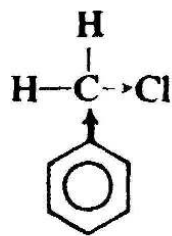
Grupa, która zmniejsza reaktywność pierścienia w stosunku do pierścienia benzenu – grupą dezaktywującą.

grupa aktywująca – I rodzaju

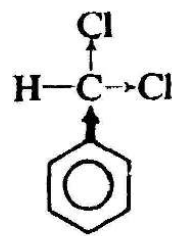
grupa dezaktywująca – II rodzaju



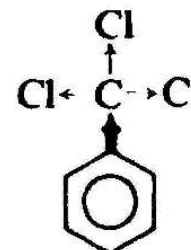
Activating



Weakly  
deactivating



Moderately  
deactivating



Strongly  
deactivating

# Klasyfikacja podstawników

Podstawnik	wpływ kierujący	wpływ na reaktywność pierścienia
<b>-OH, -NH<sub>2</sub> (-NHR, NR<sub>2</sub>)</b>	orto, para	Silnie aktywizujące
<b>-OR (eterowa) -NH-CO-R (amidowa) -SH (tiolowa) -CH=CH<sub>2</sub> (winyłowa)</b>	orto, para	aktywizujące
<b>-CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (fenyłowa)</b>	orto, para	słabo aktywizujące
<b>-F, -Cl, -Br, -I</b>	orto, para	słabo dezaktywizujące
<b>-NO<sub>2</sub>, -CN, -COOH, - COOR -SO<sub>3</sub>H, -CHO, -COR</b>	meta	silnie dezaktywizujące

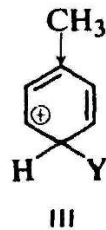
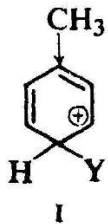
Grupa, która oddaje elektrony aktywuje pierścień, a grupa, która wyciąga elektrony – dezaktywuje pierścień.

benzen

nitrobenzen

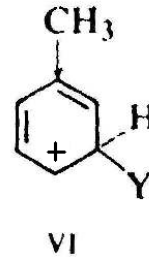
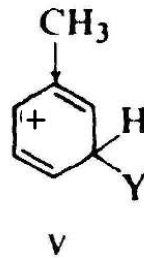
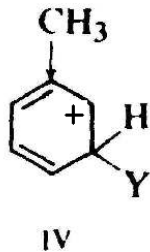
toluen

Porównanie karbokationów powstałych na skutek zaatakowania pozycji para i meta w toluenie (posiadającym grupę aktywującą)



**Para attack**

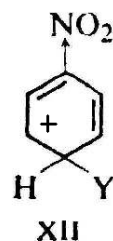
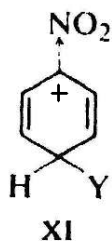
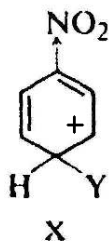
*Especially stable:  
charge on carbon  
carrying substituent*



**Meta attack**

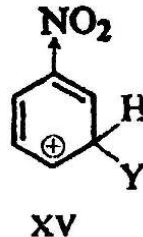
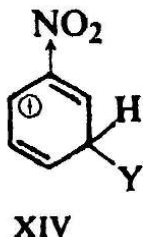
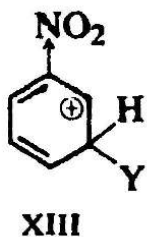
**Najtrwalsza jest struktura II.** Ładunek dodatni związany jest z atomem C związanym z grupą  $\text{CH}_3$ . Produkty meta powstają tylko jako produkt uboczny.  $\text{CH}_3$  wywiera największy wpływ na atom C z nią związany.

Porównanie karbokationów powstałych na skutek zaatakowania pozycji para i meta w nitrobenzenie (posiadającym grupę dezaktywującą)



*Para attack*

*Especially unstable:  
charge on carbon  
carrying substituent*



*Meta attack*

**Struktura XI jest najbardziej nietrwała.**

Substytucja w pozycji para zachodzi więc z **mniejszą szybkością** niż w pozycji meta.

Każda grupa- niezależnie od tego, czy jest grupa aktywującą czy dezaktywującą wywiera najsilniejszy wpływ na pozycje orto i para.

# Otrzymywanie węglowodorów aromatycznych

1. z katalitycznego reformingu (frakcje  $C_6-C_{10}$ )
2. synteza alkilowych pochodnych benzenu metodą Friedla-Craftsa

Mechanizm alkilowania benzenu metodą Friedla-Craftsa

Czynnikami alkilującym są węglowodory nienasycone lub halogenopochodne.

Katalizatory – kwasy Lewisa lub kwasy protonowe.

Katalityczne działanie kwasó protonowych w r-cji alkilowania alkenów sprowadza się do wytworzenia karbokationów.

a)

b)