

Wykład 7

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

Otrzymywanie węglowodorów aromatycznych

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

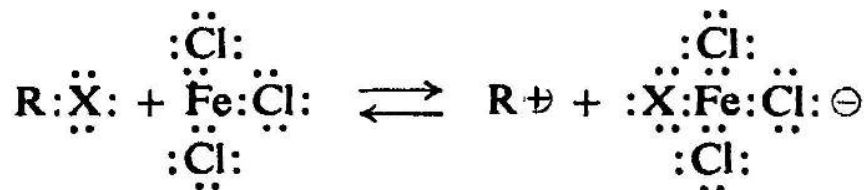
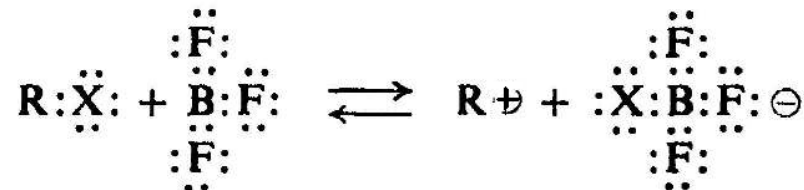
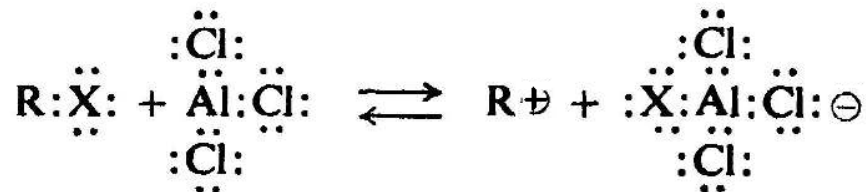
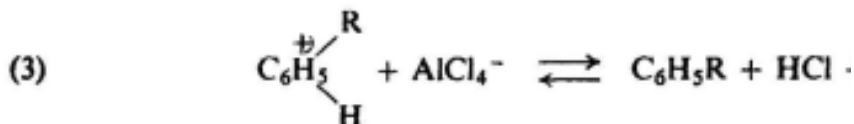
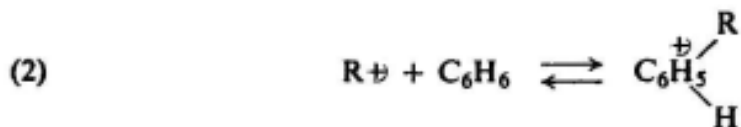
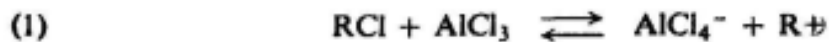
Mechanizm alkilowania benzenu metodą Friedla-Craftsa

Czynnikiem 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.

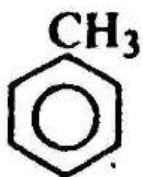
Tworzenie karbokationów w alkirowaniu metodą Friedla-Craftsa



Alkilowe pochodne benzenu (areny)

Najprostszym związkiem z tej grupy jest **toluen (metylobenzen)**

toluen



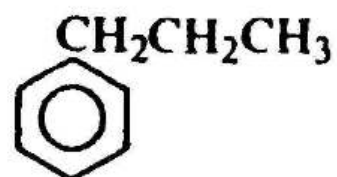
Toluene

etylobenzen



Ethylbenzene

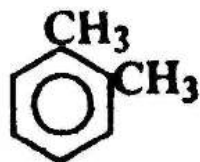
n-propylobenzen



n-Propylbenzene

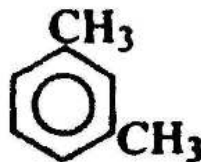
Najprostsze z dialkilowych pochodnych to ksyleny:

o-ksylen



o-Xylene

m-ksylen



m-Xylene

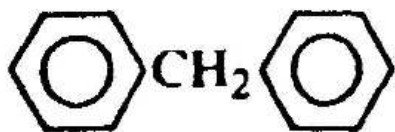
p-ksylen



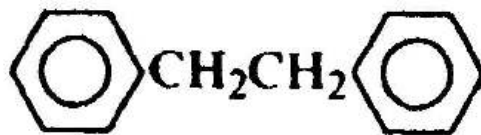
p-Xylene

Związki zawierające bardziej złożony łańcuch noszą nazwę **fenyloalkanów**

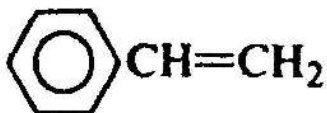
C_6H_5 – fenyl



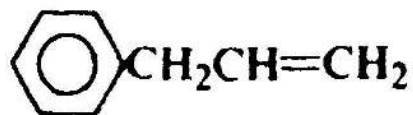
Diphenylmethane



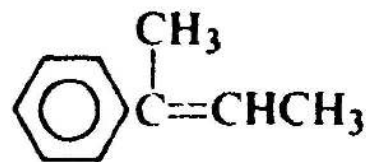
1,2-Diphenylethane



Styrene
(Vinylbenzene)
(Phenylethylene)



Allylbenzene
(3-Phenylpropene)

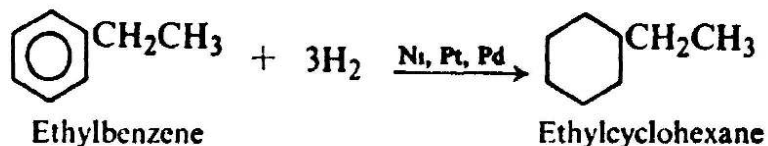


2-Phenyl-2-butene

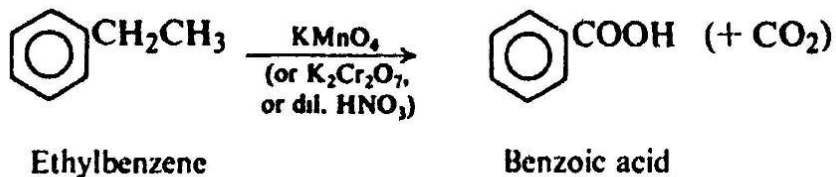
Reakcje alkilowych pochodnych benzenu

Typowe reakcje to substytucja elektrofilowa w pierścieniu i substytucja wolnorodnikowa w łańcuchu bocznym

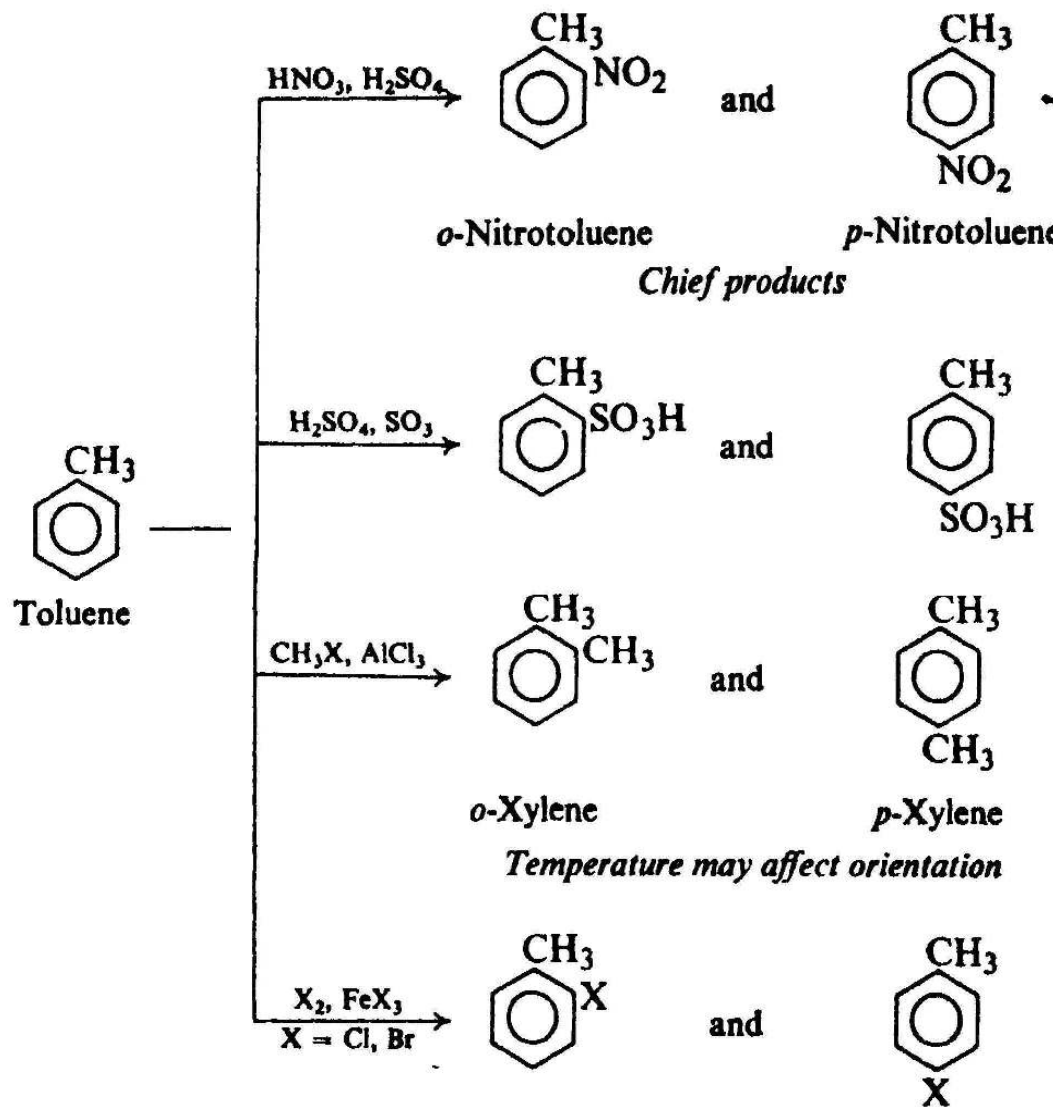
1. Hydrogenacja



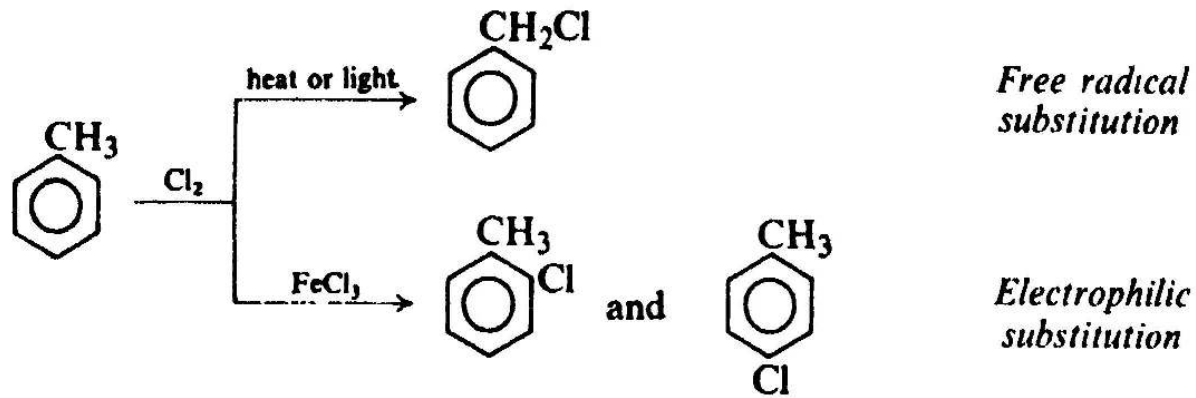
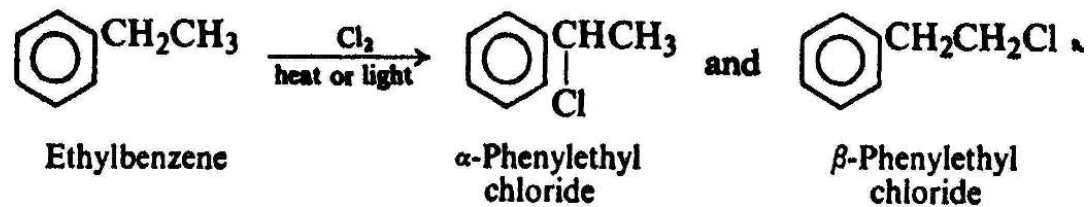
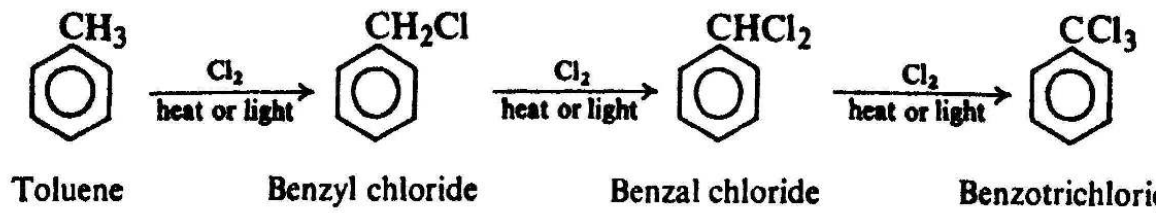
2. Utlenianie



3. substytucja w pierścieniu



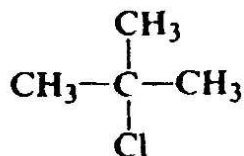
4. substytucja w łańcuchu bocznym



W cząsteczkach arenów istnieją 2 miejsca ataku atomów halogenu

HALOGENKI ALKILÓW

Halogenkami alkilów są związki o wzorze ogólnym R-X.



tert-Butyl chloride
2-Chloro-2-methylpropane



Allyl bromide
3-Bromo-1-propene



Cyclohexyl
bromide



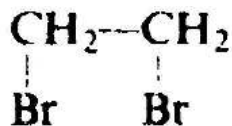
Benzyl chloride



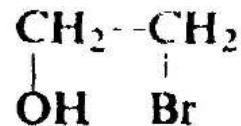
p-Nitrobenzyl bromide



Vinyl chloride



Ethylene bromide
1,2-Dibromoethane



Ethylene bromohydrin
2-Bromoethanol

Te halogenki, w których atom halogenu połączony jest z pierścieniem aromatycznym noszą nazwę halogenków arylów, np.

o-chlorotoluen

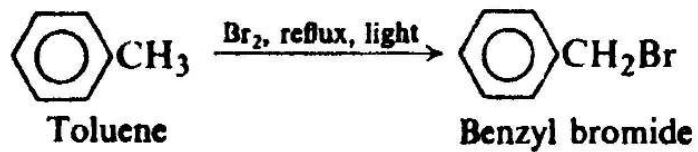
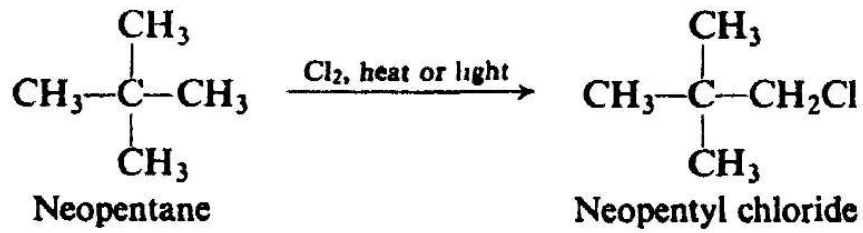
bromobenzen

m-dichlorobenzen

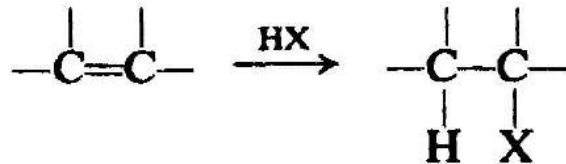
Metody otrzymywania chlorowcopochodnych

1. **Chlorowcowanie alkanów** (metoda znajduje zastosowanie tylko wtedy, gdy produktem może być mieszanina związków), np. podobny przebieg ma reakcja otrzymywania tetrafluoroetylenu – monomeru do syntezy teflonu

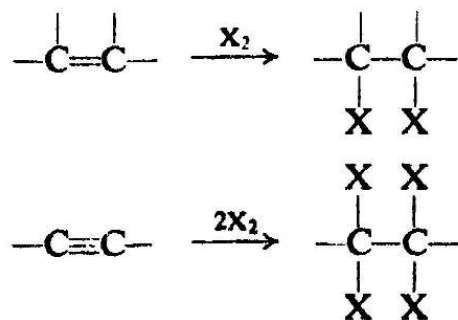
W pewnych przypadkach stosuje się Br_2 lub Cl_2 w obecności ciepła lub światła, np.



2. Addycja halogenowodorów do alkenów

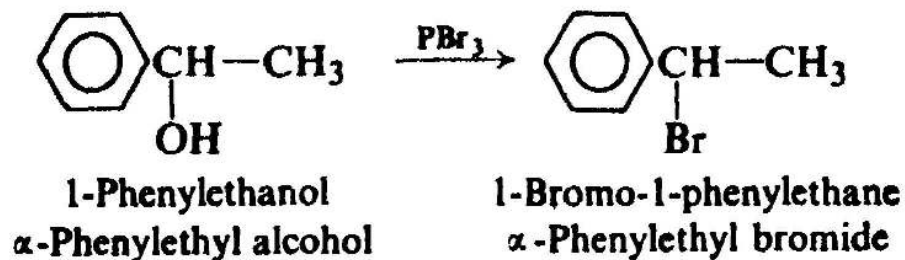
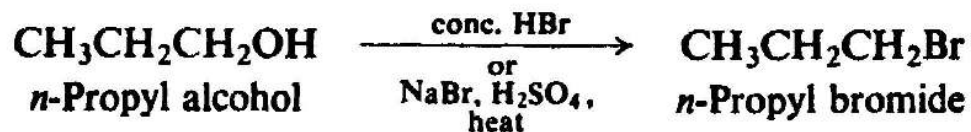
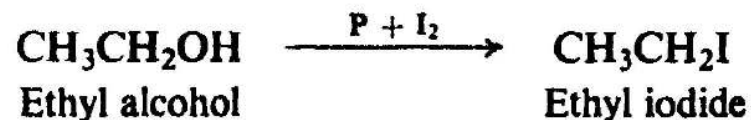
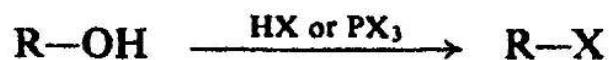


3. Addycja halogenów do alkenów i alkinów



Metodę tę wykorzystuje się do otrzymywania chlorku winylu – surowca do produkcji PCV

4. Wymiana grupy –OH w alkoholach



Zastosowanie chlorowcopochodnych (halogenków) alkilowych

Chlorowcopochodne znajdują zastosowanie jako polarne rozpuszczalniki np. CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

oraz jako środki ochrony roślin (pestycydy i herbicydy), np.

heksachlor

DDT – (dichlorodifenylotrichloroetan) – okres półtrwania 10 lat.

polichlorowane bifenyle stosowane są w wymiennikach ciepła, jako oleje transformatorowe

4-chlorobifenyl

Wszystkie chlorowcopochodne mają właściwości **rakotwórcze i mutagenne**

Reakcje halogenków alkilów

Typową reakcją halogenków alkilów jest reakcja **substytucji nukleofilowej** (podstawienia nukleofilowego), polegająca na wymianie atomu fluorowca na inny bardziej zasadowy podstawnik.

Zasadowe, bogate w elektrony reagenty nazywa się **reagentami nukleofilowymi** (łac. *nucleus* –jądro, gr. *phileo* – lubię).



Reagent nukleofilowy może być anionem lub cząsteczką obojętną dysponującą wolną parą elektronową, np. H₂O, NH₃.

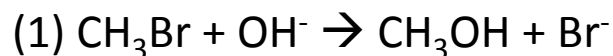
Reakcja substytucji nukleofilowej jest jedną z najbardziej użytecznych reakcji w chemii organicznej.

Przykłady substytucji nukleofilowej

1. $R-X + :OH^- \rightarrow R-OH + :X^-$ alkohol
2. $R-X + H_2O \rightarrow R-OH + HX$ alkohol
3. $R-X + NH_3 \rightarrow R-NH_2 + HX$ amina 1°
4. $R-X + NH_2R' \rightarrow R-NHR' + HX$ amina 2°
5. $R-X + NHR'R'' \rightarrow R-NR'R'' + HX$ amina 3°
6. $R-X + CN^- \rightarrow R-CN + X^-$ nitryl
7. $R-X + HS^- \rightarrow R-SH + X^-$ tiol
8. $R-X + :SR \rightarrow R-SR' + X^-$ sulfid (tioeter)
9. $R-X + :OR' \rightarrow R-OR' + X^-$ eter (r-cja Williamsona)
10. $R-X + R'COO^- \rightarrow R-COOR' + X^-$ ester
11. $R-X + ArH + AlCl_3 \rightarrow ArR$ alkilobenzen (r-cja Friedla-Craftsa)
12. $R-X + AgNO_2 \rightarrow RNO_2 + AgX$ nitrozwiązek (r-cja Meyera)

Mechanizm reakcji substytucji nukleofilowej

Reakcja substytucji nukleofilowej przebiega według dwóch różnych mechanizmów. Porównanie kinetyki reakcji bromku alkilu z wodorotlenkiem sodowym i bromku tert-alkilu z wodorotlenkiem sodowym.



Przy założeniu, że reakcja jest wynikiem zderzenia między OH^- i cząsteczką CH_3Br , to jej szybkość powinna zależeć od stężenia obydwu substratów. Stwierdzono eksperymentalnie, że w przypadku reakcji (1), tak jest istotnie

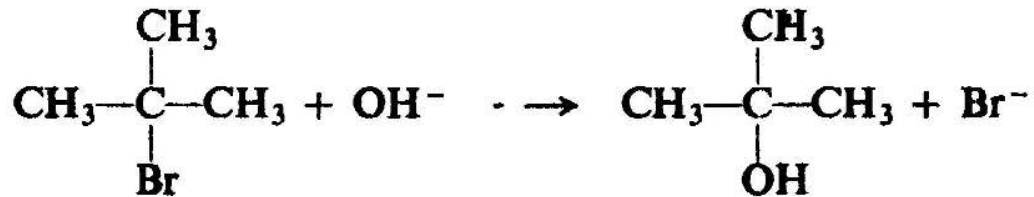
$$\text{szybkość reakcji} = k [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

współczynnik k nosi nazwę **stałej szybkości reakcji**

Reakcja bromku metylu z OH^- przebiega według **kinetyki II rzędu**, ponieważ szybkość reakcji zależy od stężeń **obu substratów**

Szybkość reakcji = częstotliwość zderzeń x czynnik energetyczny x współczynnik prawdopodobieństwa

(2) bromek tert-butylu + OH⁻ →



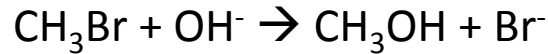
Eksperymentalnie stwierdzono, że zmniejszenie lub zwiększenie [OH⁻] nie wpływa na zmianę szybkości reakcji, co oznacza, że szybkość reakcji jest niezależna od stężenia jonów OH⁻.

Szybkość reakcji bromku tert-butylu z OH⁻ zależy tylko od [(CH₃)₃CBr]
szybkość reakcji = k [RBr]

RBr – oznacza 3^o bromek

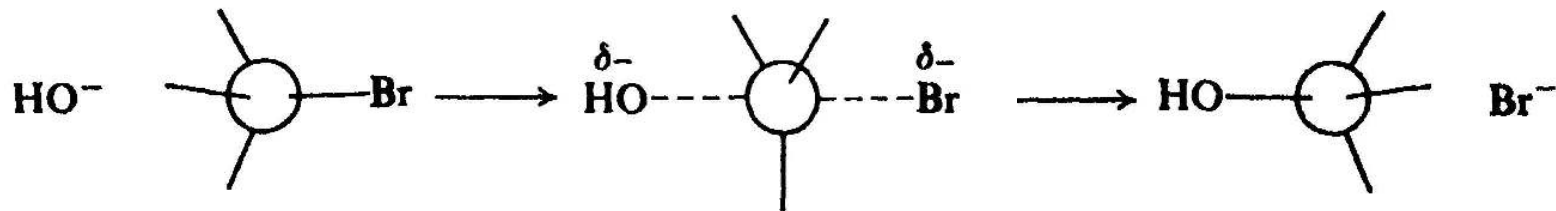
Reakcja bromku tert-butylu z OH⁻ przebiega według **kinetyki I rzędu**, bo jej szybkość zależy tylko od stężenia bromku tert-butylu

Reakcja S_N2. Mechanizm i stereochemia



Reakcja ta przebiega według kinetyki II rzędu.

Taką kinetykę reakcji można tłumaczyć tym, że podczas ataku jon OH^- znajduje się w możliwie jak największej odległości od atomu Br, co oznacza że atakuje od cząsteczkę „od tyłu”, tj. od strony przeciwnej niż ta w której znajduje się grupa opuszczająca



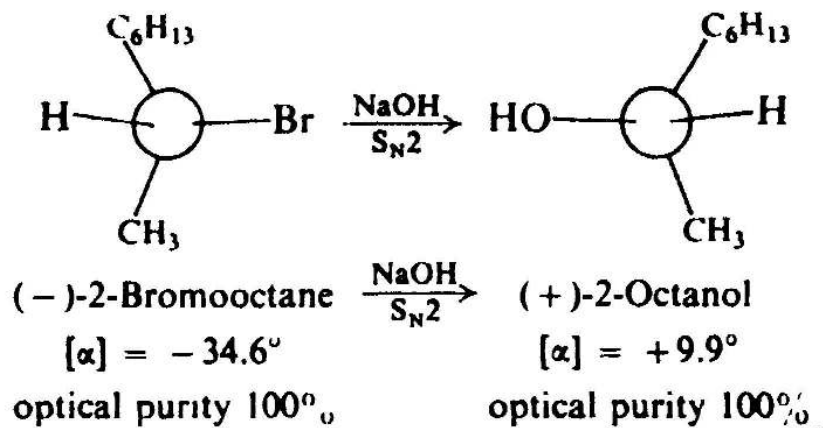
W kompleksie aktywnym obie grupy OH^- i Br^- są ujemnie naładowane, a zatem dążą do zajęcia położeń w przestrzeni możliwie najbardziej odległych od siebie, czyli po przeciwnych stronach atomu, przy których następuje podstawienie. Pozostałe 3 podstawniki leżą w jednej płaszczyźnie i tworzą między wiązaniami kąty po 120° .

Nukleofil (OH^-) będący silniejszą zasadą od jonu bromkowego zmusza brom do oddalenia się wraz z parą elektronową tworzącą rozpadające się wiązanie C-Br.

W chwili gdy grupa odchodząca oddali się ostatecznie, następuje powrót do układu tetraedycznego (sp^3), ale nie identycznego z pierwotnym, lecz będącego jego odbiciem zwierciadlanym.

Ostatecznym skutkiem reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$ jest odwrócenie konfiguracji cząsteczki czyli **inwersja**.

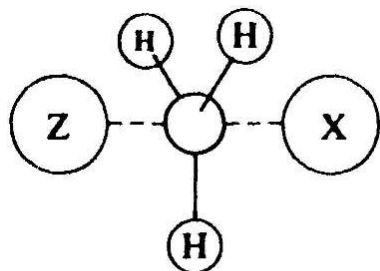
Zastosowanie związków z asymetrycznym atomem C pozwoliło na prześledzenie stereochemii procesu i udowodnienie hipotezy na temat przebiegu reakcji $\text{S}_{\text{N}}2$, np. reakcja optycznie czynnego 2-bromooktanu z NaOH.



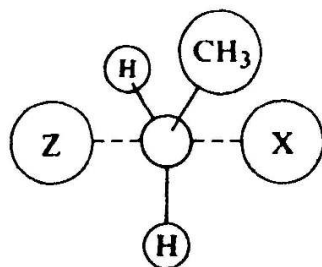
Produkt skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego w kierunku przeciwnym. Oznacza to, że nastąpiło tu odwrócenie konfiguracji – tzw. **inwersja Waldena**

Wpływ struktury substratu na przebieg reakcji substytucji nukleofilowej

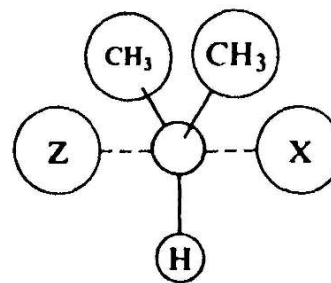
W miarę zastępowania atomów H większymi od nich grupami metylowymi wzrasta stłoczenie wokół atomu C



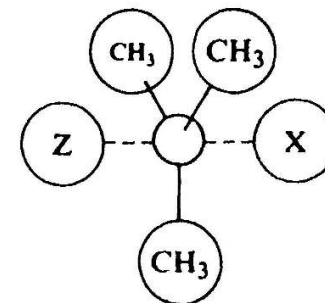
Methyl



Ethyl



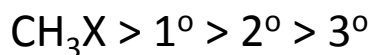
Isopropyl



tert-Butyl

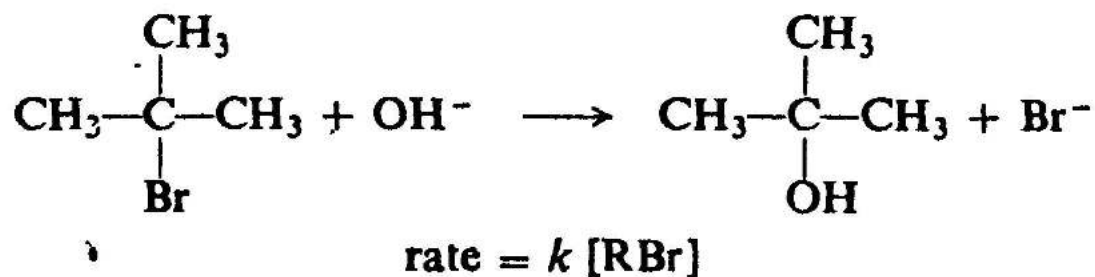
Różnice między szybkościami dwóch reakcji S_N2 są wywołane głównie przez czynniki steryczne. Im większe podstawniki przy atomie C, tym trudniej zachodzi reakcja S_N2 .

Szereg reaktywności halogenków RX w reakcjach S_N2 :

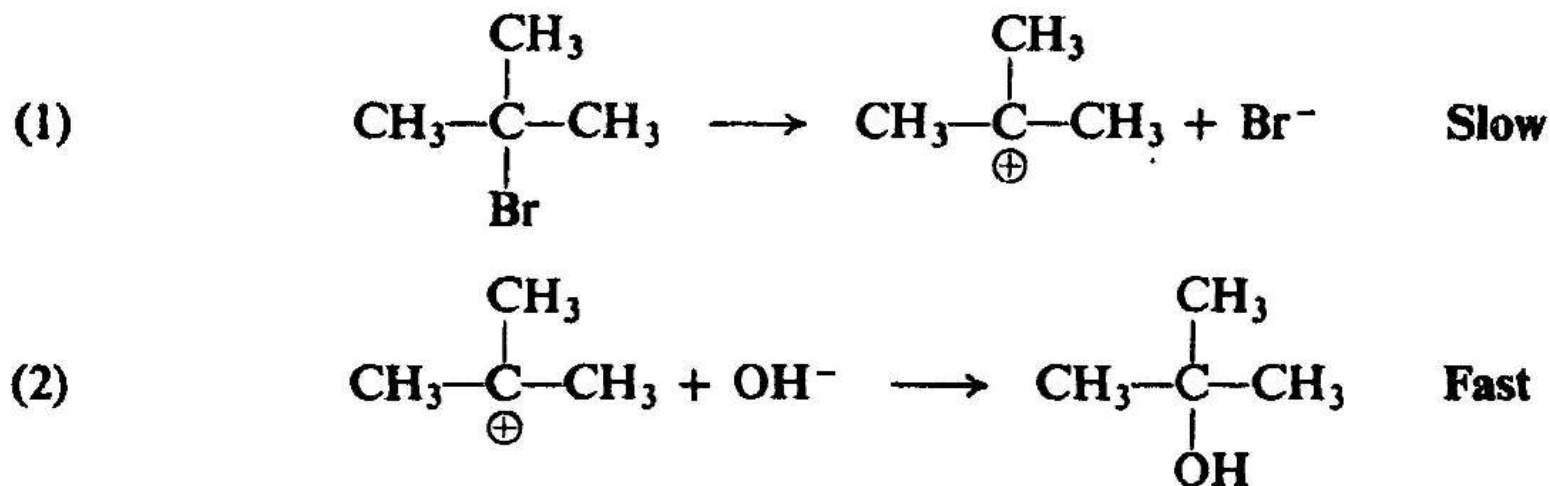


Reakcja S_N1. Mechanizm i stereochemia

Reakcja ta zachodzi według kinetyki I rzędu. Szybkość tej reakcji nie zależy od [OH⁻] co oznacza, że w reakcji nie uczestniczą jony OH⁻.



Obserwacje przebiegu reakcji są zgodne z przyjętym mechanizmem S_N1



Reakcja S_N2 a reakcja S_N1

Szereg reaktywności halogenków alkilów w reakcjach S_N1 jest taki sam jak szereg trwałości karbokationów, tj.:

halogenek allilu > 3° > 2° > 1° > CH₃X

Oznacza to, że na szybkość reakcji S_N1 wpływają efekty elektronowe, czyli skłonność podstawników do oddawania lub wyciągania elektronów.

wzrasta udział S_N2

←-----

RX = CH₃X > 1° > 2° > 3°

-----→

wzrasta udział S_N1

II. Reakcje eliminacji

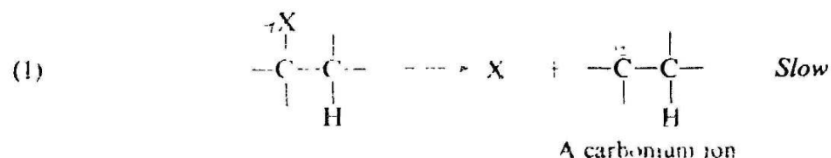
Odczynniki nukleofilowe są jednocześnie zasadami, zatem obok tworzenia wiązań z atomem C mają również zdolność do odrywania protonów od związków organicznych. Utworzenie wiązania C-nukleofil prowadzi do podstawienia, natomiast konsekwencją oderwania atomu jest eliminacja cząsteczki H-X.

Reakcja E1

Eliminacja E1 jest procesem dwuetapowym, podobnie jak podstawienie S_N1 . Warunkiem eliminacji prowadzącej do powstawania wiązań podwójnych jest obecność wodoru przy atomie C sąsiadującym z dodatnim atomem C ($C\beta$)

(1) powoli

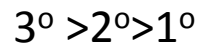
(2) szybko



O szybkości reakcji decyduje dysocjacja wiązania C-X; jest to zatem reakcja I rzędu, tak samo jak reakcja S_N1.

Reakcja E1 najczęściej zachodzi jako niepożądana reakcja konkurencyjna towarzysząca podstawieniu S_N1, np. solwoliza bromku tert-butyłu w alkoholu etylowym

Szereg reaktywności halogenków allilów w reakcji E1 jest taki sam jak w reakcji E2

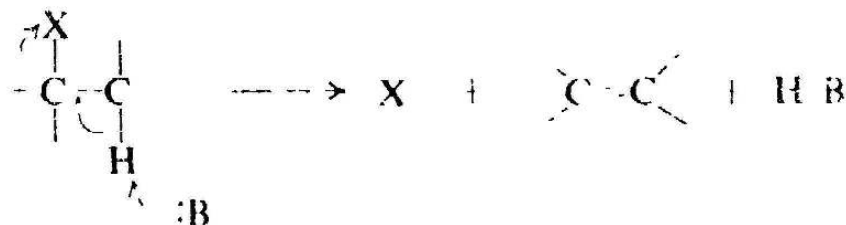


W reakcji E1 szereg ten odzwierciedla trwałość karbokationów powstających w (1) etapie reakcji.

W reakcji E2 szereg ten odzwierciedla względną trwałość powstających alkenów. Wzrost zasadowości odczynników nukleofilowych sprzyja reakcjom eliminacji, przy czym rośnie tu prawdopodobieństwo reakcji E2 w stosunku do E1.

Reakcja E2

Mechanizm reakcji E2 obejmuje 1 etap, w którym równocześnie zasada odrywa proton od atomu C i jednocześnie w efekcie solwatacji przez polarne cząsteczki rozpuszczalnika zostaje oderwany jon halogenkowy.



O kierunku eliminacji z substratu R-X, z których mogą powstać węglowodory nienasycone, różniące się położeniem wiązania podwójnego, decyduje termodynamiczna trwałość produktów, która w sposób makroskopowy opisuje regułą Zajcewa: W trakcie eliminacji E1 i E2 uprzywilejowane jest powstawanie węglowodoru zawierającego więcej grup alkilowych przy podwójnym wiązaniu. Mechanizmy reakcji E1 i E2 zostały podobnie jak S_N1 i S_N2 potwierdzone badaniami stereochemicznymi

Halogenki arylów

Są związkami zawierającymi atom halogenu bezpośrednio przyłączony do pierścienia aromatycznego.

Nie ulegają substytucji nukleofilowej.

Otrzymywanie

z soli diazoniowych

halogenowanie pierścienia aromatycznego

1° substytucja elektrofilowa w pierścieniu aromatycznym –
zasadniczy typ reakcji jakim ulegają halogenki arylu

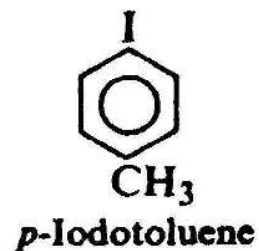
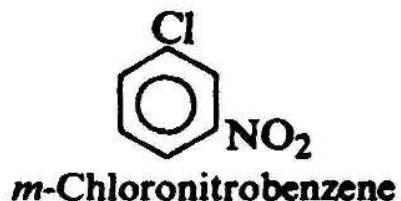
2° substytucja nukleofilowa w pierścieniu aromatycznym

Wobec takich reagentów nukleofilowych jak: OH^- , OR^- , NH_3 , CN^- , halogenki arylów wykazują bardzo małą reaktywność, np. chlorobenzen można przeprowadzić fenol dopiero w temp. wyższej niż 300°C .

1. chlorobenzen

fenol

Jednak obecność pewnych grup w pierścieniu znacznie uaktywnia atom halogenu w reakcjach substytucji nukleofilowej. Przykładem takiej grupy jest $-\text{NO}_2$. W miarę zwiększania się liczby grup nitrowych w położeniach o- i p-, reaktywność atomu chlorowca rośnie.



WĘGLOWODORY WIELOPIERŚCIENIOWE

Zawierają 2 lub więcej pierścieni skondensowanych, w których ewne atomy C są wspólne dla 2 lub nawet 3 pierścieni, np. naftalen, antracen, fenantren, piren, itd.

Do tej grupy związków zalicza się węglowodory z pierścieniami izolowanymi.

I. Węglowodory z pierścieniami izolowanymi
bifenyl

Bifenyl wykazuje właściwości podobne do benzenu, ulega nitrowaniu, sulfonowaniu, chlorowcowaniu.

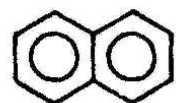
Jest toksyczny, w małych dawkach powoduje bóle głowy, wymioty. W dużych zahamowanie pracy serca.

Bifenyl nie posiada asymetrycznych atomów węgla, a mimo to pewne pochodne bifenylu wykazują czynność optyczną, ponieważ ich cząsteczki jako całość są niesymetryczne.

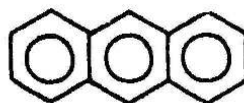
Węglowodory o pierścieniach skondensowanych

Węglowodory o pierścieniach skondensowanych (nie występują w organizmach żywych)

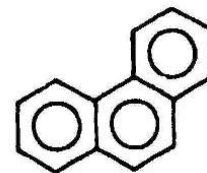
1. Naftalen



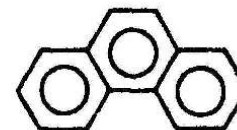
Naphthalene



Anthracene



or



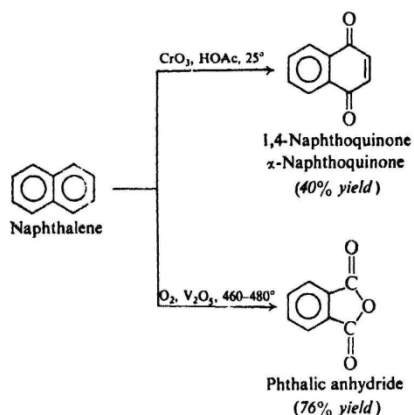
Phenanthrene

Ulega sublimacji (jest lotny z parą wodną). Częsteczka jest płaska, zawiera 10 elektronów π wspólnych dla obydwu pierścieni.

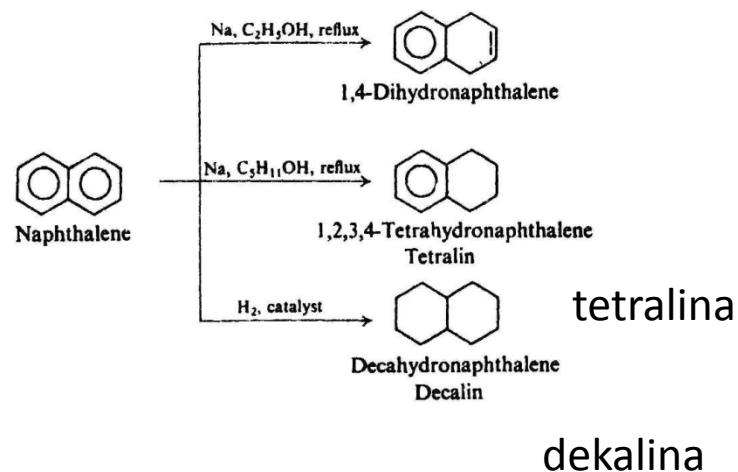
Naftalen tworzy 2 izomeryczne pochodne jednopodstawione (α i β) i 10 pochodnych dwupodstawionych.

Reakcje naftalenu

utlenianie



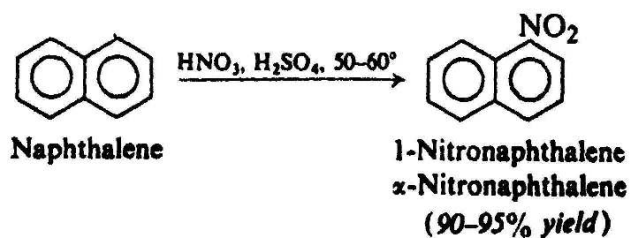
redukcja



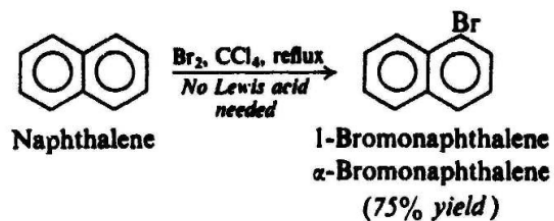
Są to dobre rozpuszczalniki.

Substytucja elektrofilowa

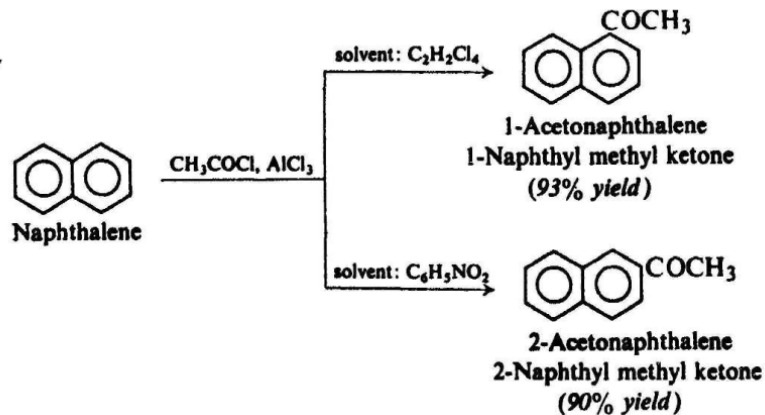
Nitrowanie prowadzi wyłącznie do α -nitronaftalenu



Halogenowanie



Acylowanie metodą Friedla - Craftsa



Sulfonowanie

