

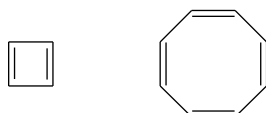


Materiały dodatkowe – węglowodory aromatyczne, halogenopochodne

Areny

1. Aromatyczność związków – niebenzoidowe związki aromatyczne.

Benzen oraz jego pochodne posiadają własności chemiczne nieodpowiadające wprost pojmowanemu wzorowi strukturalnemu (układ cykloheksa-1,3,5-trienu). Układ sprzężonych orbitali π obejmujący cały pierścień modyfikuje w sposób znaczący własności chemiczne, powodując, iż związki aromatyczne praktycznie nie ulegają najbardziej charakterystycznej dla układów nienasyconych reakcji addycji za to z powodzeniem można wykonać na nich reakcje substytucji elektrofilowej. Istotnym problemem jest określenie czy związki pierścieniowe posiadające większą lub mniejszą od benzenu liczbę atomów budujących pierścień oraz sprzężony układ wiązań podwójnych również będą wykazywać wszystkie cechy związków aromatycznych. Najbliższe w budowie do benzenu związki pierścieniowe, zawierające sprzężony układ wiązań podwójnych to cyklobutadien i cyklookta-1,3,5,7-tetraen:

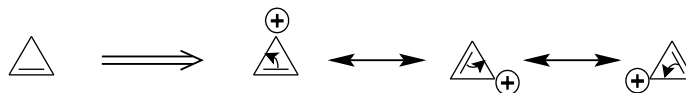


Pomimo dużych trudności w syntezie oba te związki udało się otrzymać i przebadać ich własności chemiczne. Okazuje się, że związki te nie wykazują żadnych cech stabilizacji mezomerycznej oraz nie posiadają w ogóle własności aromatycznych. Cyklobutadien udało się uzyskać jedynie w postaci kompleksów z metalami, natomiast nie jest zdolny do istnienia w postaci wolnej (ulega natychmiastowej reakcji cykloaddycji, w której jedna cząsteczka jest dienem a druga dienofilem). Cyklooktatetraen można otrzymać w stanie wolnym jednak zachowuje się jak typowy węglowodór nienasycony.

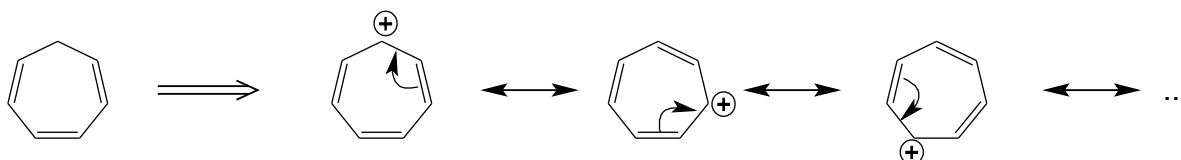
Z tego względu należy określić, jakie kryteria spełnić musi pierścieniowy układ zawierający sprzężone wiązania podwójne, aby związek posiadał własności aromatyczne. Zastosowanie teorii orbitali molekularnych oraz reguły Hunda określającej kolejność obsadzania orbitali przez elektrony wskazuje, iż układy trwałe otrzymuje się, kiedy liczba elektronów π w pierścieniu da się wyrazić wzorem $4n+2$, gdzie n to dowolna liczba naturalna lub 0. Jest to tzw. **reguła aromatyczności Hückela**. Benzen posiada 6 elektronów π (każdy atom węgla wnosi po jednym elektronie obsadzającym niezhybrydowany orbital typu p), zatem spełnia regułę Hückela dla $n=1$, natomiast cyklobutadien posiada 4 a cyklooktatetraen 8 elektronów π , więc oba te związki reguły tej nie spełniają. Najmniejsza liczba elektronów π , dla której reguła aromatyczności jest spełniona to 2 ($n=0$). Nie można jednak zrealizować układu pierścieniowego zbudowanego jedynie z dwóch atomów – najmniejszy taki układ jest trójatomowy. W cyklopropenie obecne są dwa elektrony π , jednakże wiązanie podwójne jest zlokalizowane, bowiem trzeci atom posiada hybrydyzację sp^3 i nie ma możliwości powstania układu zdelokalizowanego. Przekształcenie cyklopropenu w kation powoduje zmianę hybrydyzacji trzeciego atomu (karbokationy posiadają hybrydyzację sp^2). Orbital niezhybrydowany typu p karbokationu jest



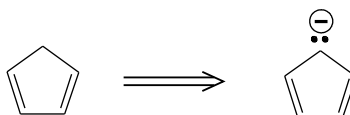
pusty i może nakładać się z orbitalami typu p sąsiadujących atomów węgla, tworząc układ zdelokalizowany o dwóch elektronach π :



Przedstawione powyżej struktury mezomeryczne wskazują, iż ładunek jest równomiernie rozproszony na wszystkie atomy węgla. Kation cyklopropenylowy jak i liczne jego pochodne udało się otrzymać w postaci soli i potwierdzić jego aromatyczny charakter. Podobnie zrealizować można układ aromatyczny w pierścieniu 7-członowym (cykloheptatrien – tropyliiden). Tropyliiden przekształcony w kation tropyliowy (zob. spektroskopia MS) posiada pierścień siedmioczłonowy z układem zdelokalizowanym obejmującym cały pierścień, posiadającym (podobnie jak benzen) 6 elektronów π :



6-elektronowy układ aromatyczny zrealizować również można przekształcając odpowiedni węglowodór w anion. Cyklopentadien posiada dwa, sprzężone wiązania podwójne (4 elektrony π) natomiast piąty atom węgla w pierścieniu posiada hybrydyzację sp^3 . Przekształcenie tego atomu w karboanion powoduje, iż przyjmuje on hybrydyzację sp^2 (karboaniony mogą przyjmować dowolny, charakterystyczny dla atomu węgla typ hybrydyzacji – najczęściej hybrydyzacja karboanionów jest identyczna z hybrydyzacją wyjściowej, niezjonizowanej cząsteczki, jednakże, jeżeli istnieje możliwość delokalizacji elektronów, karboaniony przyjmują hybrydyzację sp^2), dostarczając dwa dodatkowe elektrony π (niezhybrydyzowany orbital typu p jest obsadzony wolną parą elektronową karboanionu):

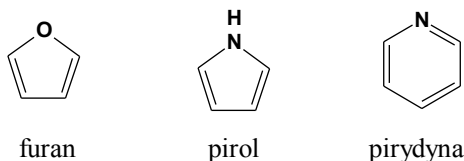


Reguła Hückela nie ogranicza wielkości pierścienia, podjęto zatem próby otrzymania związków aromatycznych o większych pierścieniach (związki takie noszą nazwę annulenów). Okazało się, iż pierścieniowe układy ze sprzężonymi wiązaniami podwójnymi o 10 ($n=2$) i 14 ($n=3$) atomach węgla są nietrwałe i pozbawione własności aromatycznych pomimo spełniania reguły Hückela. Przyczyną braku aromatyczności w tych związkach okazały się zawady przestrzenne wynikające z naprężeń kątowych bądź braku miejsca wewnątrz pierścienia dla koniecznych atomów wodoru i barciem możliwości przyjęcia przez te układy konformacji płaskiej. Udało się uzyskać odpowiednie pochodne tych układów pierścieniowych, pozbawione zawałd sterycznych poprzez wprowadzenie odpowiednich mostków węglowodorowych i zaobserwowano dla tych pochodnych własności aromatyczne. Układ 18-węglowy ($n=4$) jest już na tyle dużym pierścieniem, iż zawady przestrzenne w nim nie występują – po otrzymaniu tego węglowodoru okazał się być, zgodnie z regułą



Hückela, układem aromatycznym. Dla większych pierścieni własności aromatyczne, pomimo spełniania reguły Hückela ulegają zanikowi.

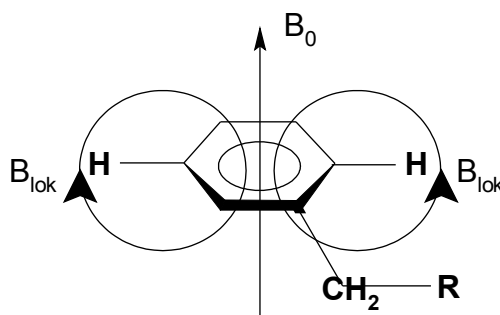
Układy aromatyczne nie muszą być zbudowane wyłącznie z atomów węgla. Znanych jest wiele układów heterocyklicznych posiadających własności aromatyczne. Jednymi z prostszych przedstawicieli są układy 6-elektronowe furanu, pirolu czy pirydyny:



Biorąc pod uwagę wszystkie podane wyżej informacje można zdefiniować układ aromatyczny jako:

- związek pierścieniowy,
- posiadający sprzężony układ wiązań podwójnych,
- sprężenie elektronów π obejmuje cały pierścień,
- układ musi przyjmować konformację płaską,
- liczba elektronów π w pierścieniu musi spełniać regułę Hückela.

Kolejne, ważne kryterium aromatyczności jest dostarczone przez spektroskopię ^1H NMR. W związkach aromatycznych pojawia się zjawisko prądu pierścieniowego (w polu magnetycznym zdelokalizowane elektrony π poruszają się w pierścieniu w sposób uporządkowany, generując lokalne pole magnetyczne):



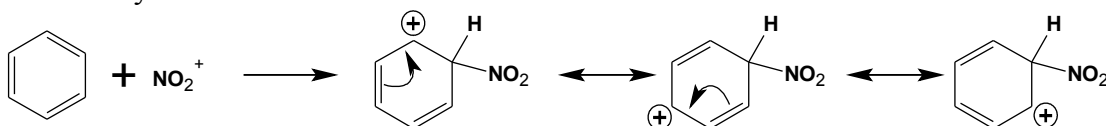
Wynikiem tego zjawiska jest duża wartość przesunięcia chemicznego protonów pierścienia aromatycznego stojących na zewnątrz tego pierścienia (δ 6,5-8 ppm) natomiast ewentualne protony znajdujące się wewnątrz pierścienia aromatycznego (protony takie są obecne w dużych pierścieniach aromatycznych, o których była mowa wyżej) dają sygnał przy ujemnych wartościach przesunięcia chemicznego. W układach niearomatycznych zjawiska tego się nie obserwuje, a protony związane z takimi pierścieniami dają sygnał rezonansowy przy przesunięciu chemicznym charakterystycznym dla alkenów, czyli w zakresie 4,5-6 ppm.

2. Substytucja elektrofilowa

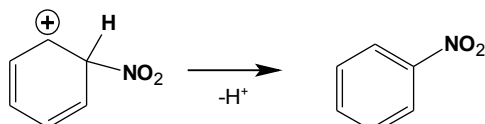
Reakcja substytucji elektrofilowej jest najbardziej charakterystycznym typem reakcji właściwym dla układu aromatycznego. Ze względu na nagromadzenie w układzie aromatycznym ładunku ujemnego elektronów π cząstka atakująca pierścień jest elektrofilem, wykazującym wysokie powinowactwo do elektronów – najczęściej jonem dodatnim. Do najważniejszych należą reakcje halogenowania (wprowadzanie



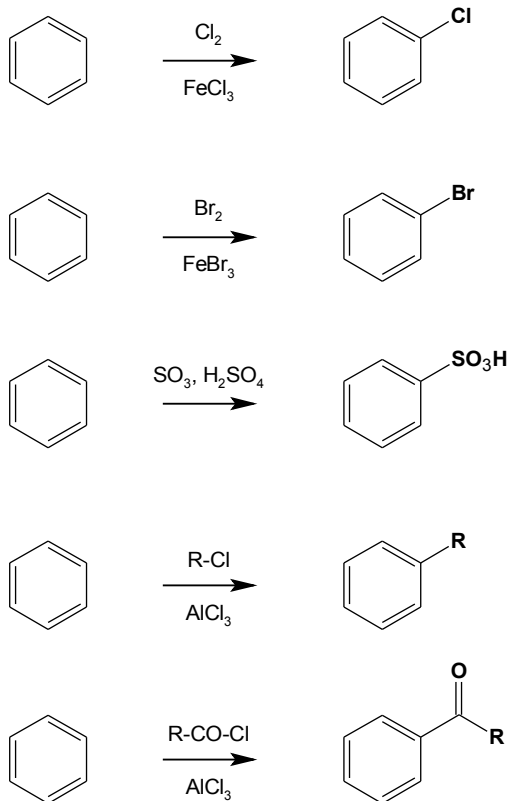
atomu Cl lub Br), nitrowania, sulfonowania, alkilowania i acylowania. Reakcja substytucji elektrofilowej jest procesem dwuetapowym. Mechanizm przedstawiono na podstawie reakcji nitrowania. Czynnikiem elektrofilowym w tej reakcji jest jon NO_2^+ , powstający w mieszaninie nitrującej w procesie: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_4^- + \text{NO}_2^+$. W pierwszym etapie powstaje tzw. kompleks σ , w którym jeden z atomów pierścienia staje się nasycony (przyjmuje hybrydyzację sp^3) a cały układ traci aromatyczność:



Powstały kompleks jest stabilizowany przez zjawisko mezomerii. W drugim etapie następuje odłączenie protonu, wskutek czego związek odzyskuje aromatyczność (odzyskanie aromatyczności w tym etapie reakcji jest głównym powodem, dla którego związki aromatyczne ulegają reakcjom substytucji, a nie addycji – odtworzony układ aromatyczny przynosi znacznie większą stabilizację, a co za tym idzie obniżenie energii układu niż byłoby to możliwe dla produktu addycji) i w wyniku otrzymuje się produkt podstawienia:



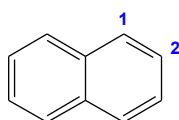
Pozostałe reakcje substytucji elektrofilowej do układu benzenu zebrano poniżej:



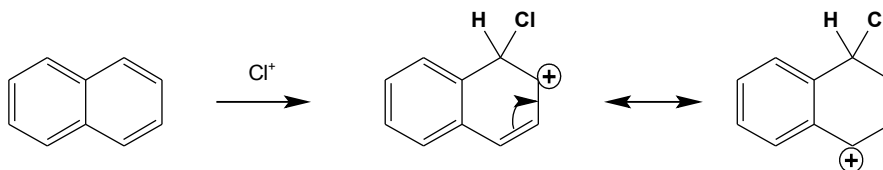


Dwie ostatnie reakcje to reakcje alkiłowania i acylowania Friedela-Craftsa. Alkiłowanie (wprowadzanie łańcucha alifatycznego) możliwe jest wyłącznie z użyciem chloro- lub bromopochodnych alifatycznych. Halogenopochodne aromatyczne lub halogenopochodne winylowe (tzn. takie, w których atom fluorowca jest związany z atomem węgla stojącym przy wiązaniu podwójnym) nie mogą być użyte do tego celu. Ograniczenie to nie występuje dla reakcji acylowania, gdzie R- może być dowolną grupą węglowodorową. Ze względu na to, że zarówno w reakcji alkiłowania jak i acylowania bierze udział słaby elektrofil, reakcja Friedela-Craftsa posiada dalsze ograniczenia. Nie jest możliwym przeprowadzenie tej reakcji dla związków aromatycznych posiadających już w pierścieniu silnie dezaktywujące podstawniki tj.: grupę nitrową, sulfonową, cyjankową, formylową, acylową, karboksylową i jej pochodne. Ze względu na używany w tej reakcji katalizator (AlCl_3), który jest silnym kwasem Lewisa, reakcji Friedela-Craftsa nie można również prowadzić dla amin aromatycznych, tworzących z tym związkiem kompleksy donorowe.

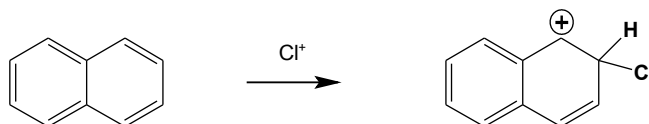
3. Substytucja elektrofilowa w skondensowanych pochodnych benzenu – naftalen
- W przypadku niepodstawionego benzenu wszystkie pozycje w tym związku są identyczne. W naftalenie są dwie nierównocenne pozycje – 1 (α) i 2 (β)



Należy zatem określić preferowany kierunek reakcji substytucji elektrofilowej do tego pierścienia. Analizę taką najłatwiej wykonać w oparciu o strukturę tworzącego się jako produkt pośredni kompleksu σ . Dla ataku w pozycję 1 kompleks ten posiada następujące struktury mezomeryczne (pominięto struktury, w których nie zostaje zachowana aromatyczność przynajmniej jednego z pierścieni jako te o mniejszej stabilizacji a co za tym idzie o wyższej energii):



Dla ataku w pozycję 2 możliwa jest tylko jedna taka struktura:



Ponieważ w przypadku ataku w pozycję 1 produkt pośredni można opisać większą liczbą struktur mezomerycznych układ ten jest trwalszy, a co za tym idzie chętniej się tworzy. Preferowaną drogą substytucji dla naftalenu jest zatem podstawienie w pozycji 1. Podobną analizę wykonać można dla antracenu czy fenantrenu – w tych przypadkach preferowane są pozycje 9 i 10 tych związków.

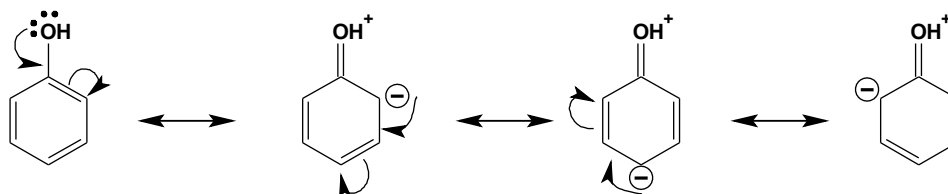
Nierównocенność atomów w naftalenie pozwala również w pewnych przypadkach na kierowanie miejsca ataku cząsteczki elektrofilowej. Sytuacja taka ma miejsce podczas



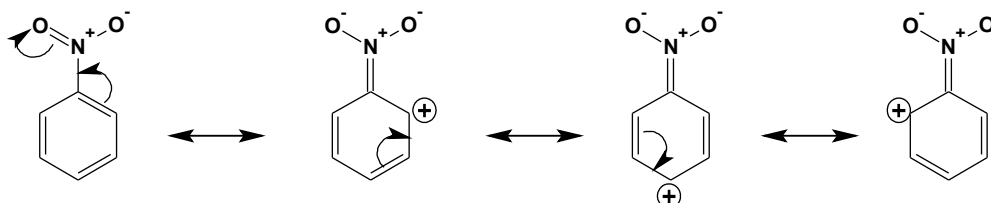
sulfonowania naftalenu. Na zimno tworzy się pochodna podstawiona w pozycji 1 (zgodnie z preferowanym kierunkiem podstawienia) natomiast na gorąco chętniej się tworzy pochodna podstawiona w pozycji 2 (w tym przypadku wpływ skierowujący, determinowany przez produkt pośredni, ze względu na agresywne warunki reakcji ma mniejsze znaczenie, natomiast chętniej się tworzy produkt termodynamicznie stabilniejszy w odniesieniu do produktu końcowego reakcji).

4. Substytucja elektrofilowa – wpływ skierowujący.

Obecność podstawnika w pierścieniu benzenu zmienia warunki reakcji substytucji elektrofilowej. W zależności od rodzaju podstawnika kolejna grupa będzie wprowadzana w odpowiednią pozycję pierścienia benzenowego. Aby wykazać wpływ skierowujący obecnego w pierścieniu podstawnika na miejsce wprowadzenia nowego podstawnika można posłużyć się regułą właściwą również dla analizy widm ^1H NMR układów aromatycznych, stwierdzającą, iż każdy podstawnik, niezależnie od rodzaju wpływu, jaki wywiera, najsilniej działa na pozycję *orto*, słabiej na pozycję *para* a na pozycję *meta* nie wpływa prawie w ogóle. Podstawniki elektronodonorowe będą w tych pozycjach zwiększać gęstość elektronową:



W przedstawionych powyżej strukturach mezomerycznych wyraźnie można zaobserwować pojawienie się w pozycjach *orto* i *para* ładunku ujemnego (następuje w tych pozycjach zwiększenie gęstości elektronowej) dlatego też atakująca w substytucji elektrofilowej cząstka obdarzona ładunkiem dodatnim chętniej wybierze te pozycje. Dojdzie również tutaj do zwiększenia podatności pierścienia na atak elektrofilowy ze względu na wzrost gęstości elektronowej (nastąpi aktywacja pierścienia aromatycznego). To zwiększenie gęstości elektronowej widoczne będzie również na widmach ^1H NMR, w których nastąpi zmniejszenie przesunięcia chemicznego sygnału protonów dla pozycji, w których ten wzrost będzie najsilniejszy. Podstawniki elektroakceptorowe wywoływać będą wpływ przeciwnie skierowany (w pierścieniu pojawią się pozycje obdarzone ładunkiem dodatnim):



Jedynie pozycje, w których ładunek dodatni się nie pojawia to pozycje *meta* i tylko w te pozycje może atakować cząstka elektrofilowa, sama obdarzona ładunkiem dodatnim, jednak sama obecność ładunku dodatniego w pierścieniu aromatycznym zmniejsza gęstość elektronową, utrudniając atak elektrofilowy (dezaktywacja pierścienia). Podsumowując – wszystkie podstawniki elektronodonorowe (czyli takie, które mogą wskutek efektu mezomerycznego czy indukcyjnego przekazać elektrony do pierścienia

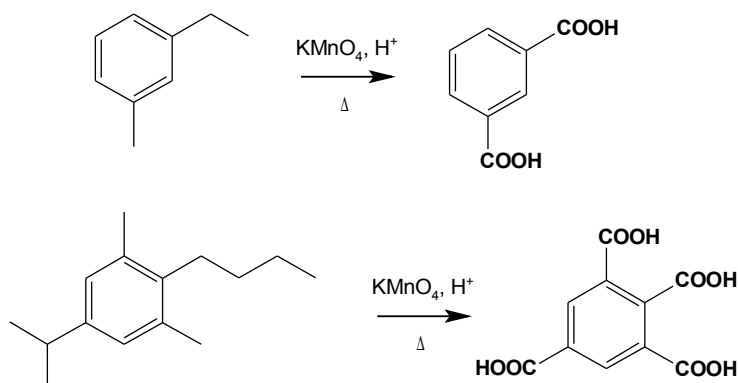


– będą to grupy posiadające atom z wolną parą elektronową (związany bezpośrednio z pierścieniem lub reszty alkilowe) kierują w pozycję *orto* i *para* przy jednoczesnej aktywacji pierścienia (wyjątkiem są tu chlorowce, które wywierają wpływ dezaktywujący ze względu na swą dużą elektroujemność) natomiast wszystkie podstawniki elektronoakceptorowe (czyli takie, które wyciągają elektrony z pierścienia – grupy, w których atom bezpośrednio związany z pierścieniem niesie całkowity bądź cząstkowy ładunek dodatni) kierują atak elektrofilowy w pozycję *meta* przy jednoczesnej dezaktywacji pierścienia.

Bardziej szczegółowe rozważania można przeprowadzić analizując struktury mezomeryczne kompleksu σ tworzącego się podczas reakcji substytucji do układu benzenu posiadającego już wcześniej wprowadzony podstawnik.

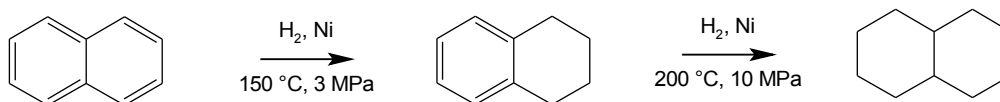
5. Utlenianie łańcucha bocznego.

W warunkach wyczerpującego utleniania alifatycznych pochodnych węglowodorów aromatycznych następuje całkowite utlenienie łańcucha bocznego takiego związku do odpowiedniego kwasu karboksylowego, z grupą karboksylową związaną bezpośrednio z pierścieniem (niezależnie od długości łańcucha bocznego) w miejscu, w którym obecny był łańcuch boczny takiej pochodnej. Reakcja wymaga ostrych warunków (KMnO_4 w środowisku kwaśnym, długotrwałe ogrzewanie) i może prowadzić do otrzymania kwasów posiadających wiele grup karboksylowych, o ile wyjściowy węglowódor posiadał więcej niż jeden łańcuch boczny.:

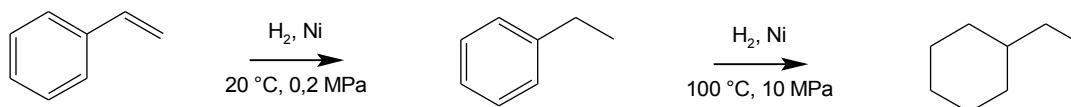


6. Redukcja (uwodornienie) układów aromatycznych.

Poprzez działanie wodorem pod ciśnieniem w obecności katalizatora (Pd, Pt, Ni) możliwe jest całkowite uwodornienie układu aromatycznego do układu alicyklicznego (pierścieniowego układu nasyconego). W układach wielopierścieniowych (np. naftalen) możliwe jest selektywne uwodornienie:

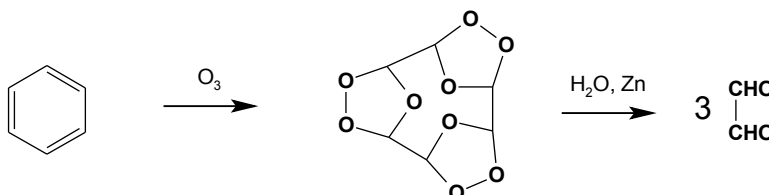


Ze względu na stabilizację mezomeryczną układu aromatycznego, ulega on uwodornieniu znacznie trudniej niż wiązania wielokrotne w łańcuchu bocznym. Możliwa jest zatem ich selektywna redukcja:

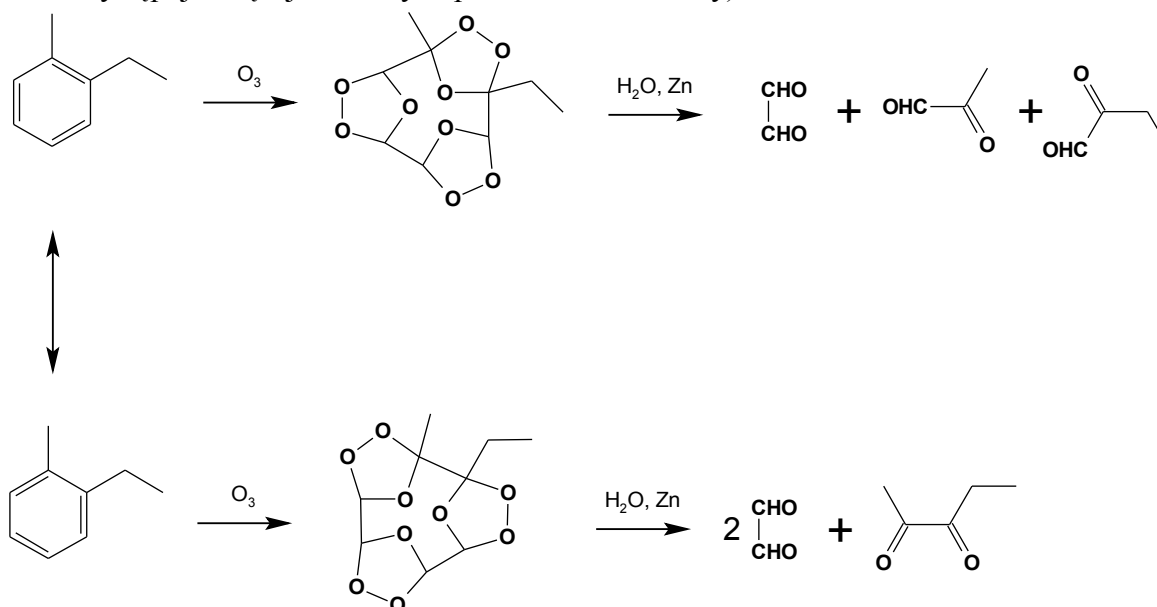


7. Ozonoliza układów aromatycznych.

Benzen i jego pochodne zachowują się w reakcji ozonolizy jak układ nienasycony – cykloheksatrien:



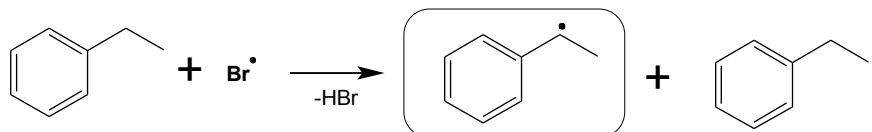
W przypadku podstawionych pochodnych należy pamiętać o możliwych strukturach mezomerycznych i rozpatrzyć związane z tym możliwości (może wtedy okazać się, iż występuje więcej możliwych produktów ozonolizy):



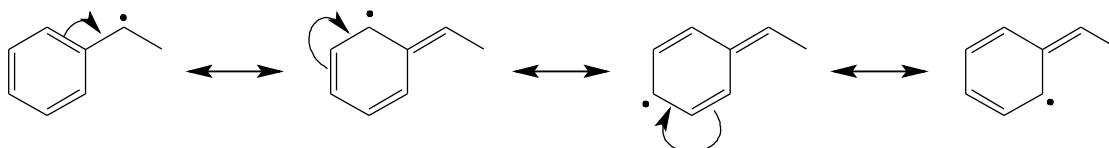
Rozpatrzenie drugiej struktury mezomerycznej w przykładzie powyżej pozwala przewidzieć pojawienie się wśród produktów ozonolizy cząsteczki ketonu.

8. Fluorowcowanie w łańcuchu bocznym alifatycznych pochodnych benzenu.

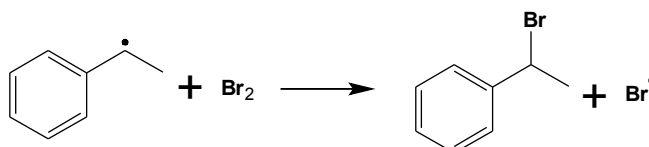
Przeprowadzenie reakcji z chlorem czy bromem w warunkach reakcji rodnikowej (niepolarny rozpuszczalnik, światło, inicjatory reakcji rodnikowych – nadtlenki $\text{ROO}\cdot$) powoduje zachodzenie reakcji substytucji rodnikowej do łańcucha bocznego związku. Reakcja jest regioselektywna, tzn. preferowane jest określone miejsce podstawienia – tzw. pozycja benzyłowa. W pierwszym etapie, powstały w wyniku homolitycznego rozpadu cząsteczki fluorowca rodnik reaguje z węglowodorem, tworząc cząsteczkę fluorowcowodoru i nowy rodnik:



Rodnik obwiedziony ramką na powyższym schemacie (rodnik benzyłowy) należy do grupy szczególnie trwałych, w związku z czym jest produktem głównym tego etapu reakcji i jednocześnie determinuje miejsce podstawienia atomu fluorowca do łańcucha bocznego (niezależnie od jego długości czy stopnia rozgałęzienia). Swoją trwałość zawdzięcza delokalizacji niesparowanego elektronu poprzez sprzężenie z układem aromatycznym. Pojawia się szereg struktur mezomerycznych:

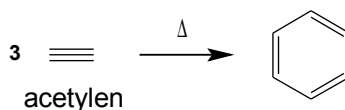


Stabilizacja taka jest niemożliwa, jeśli niesparowany elektron pojawi się w pozycji bardziej oddalonej od pierścienia – zatem drugi rodnik powstający w pierwszym etapie reakcji fluorowcowania nie wykazuje stabilizacji poprzez mezomerię i jest znacznie mniej trwały. W ostatnim etapie reakcji rodnik reaguje z kolejną cząsteczką fluorowca, dając halogenopochodną:

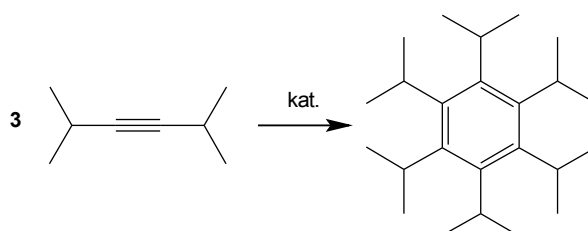


9. Otrzymywanie węglowodorów aromatycznych.

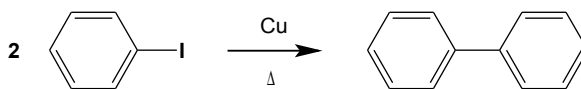
Głównym źródłem węglowodorów aromatycznych, jak i ich alkilowych pochodnych jest ropa naftowa. Możliwa jest również synteza układu benzenu poprzez trimeryzację acetyleny:



Ze względu na dużą dostępność benzenu reakcja ta nie znajduje praktycznego zastosowania. Metodę tą stosuje się jednak do otrzymywania skomplikowanych, wielopodstawionych pochodnych benzenu, dzięki odkryciu wydajnych katalizatorów:



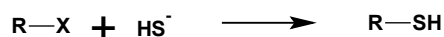
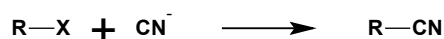
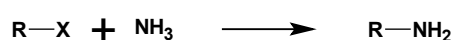
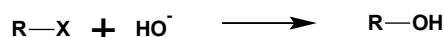
Alifatyczne pochodne benzenu otrzymuje się w reakcji Friedela-Craftsa. Pochodne bifenyłu można otrzymać w reakcji jodopochodnych z miedzią:



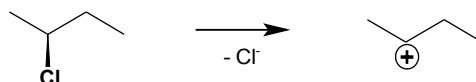
Halogenopochodne

1. Substytucja nukleofilowa

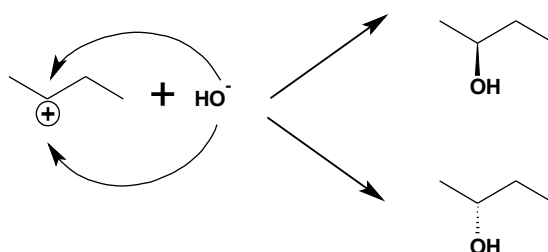
Charakterystyczną reakcją halogenopochodnych alifatycznych (pochodne aromatyczne reakcji tej na ogół nie ulegają) jest substytucja nukleofilowa. Do najważniejszych należą reakcje wymiany:



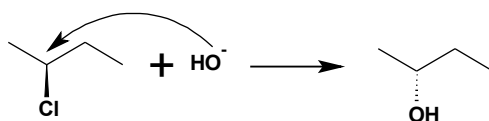
Cząstką atakującą jest nukleofil – anion lub cząsteczka obojętna posiadająca wolną parę elektronową. Reakcja oczywiście nie jest ograniczona do podanych powyżej przykładów – znanych jest bardzo wiele różnych cząstek nukleofilowych zdolnych do reakcji z halogenopochodnymi. Substytucja nukleofilowa może przebiegać według dwóch odmiennych mechanizmów niosących za sobą określone konsekwencje stereochemiczne. W mechanizmie typu $\text{S}_{\text{N}}1$ reakcja rozpoczyna się od dysocjacji halogenopochodnej z utworzeniem karbokationu:



Ponieważ utworzony karbokation jest płaski (hybrydyzacja sp^2), to cząsteczka nukleofilu może atakować go z dowolnej strony płaszczyzny, dając w rezultacie mieszaninę racemiczną produktów (o ile wyjściowa halogenopochodna była optycznie czynna):

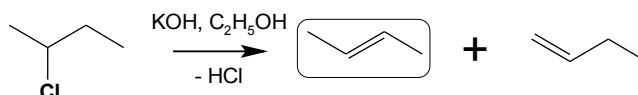


W mechanizmie $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcja przebiega jednoetapowo, zatem atakujący nukleofil musi zbliżać się od przeciwnej strony względem położenia odchodzącego atomu fluorowca. W wyniku następuje **inwersja konfiguracji** w otrzymanym produkcie reakcji (należy pamiętać, iż rozpatrując konfigurację absolutną substratu i produktu pomimo inwersji konfiguracji nie zawsze zmienia się konfiguracja absolutna – w wyniku podstawienia ulec również może zmianie kolejność ważności podstawników):



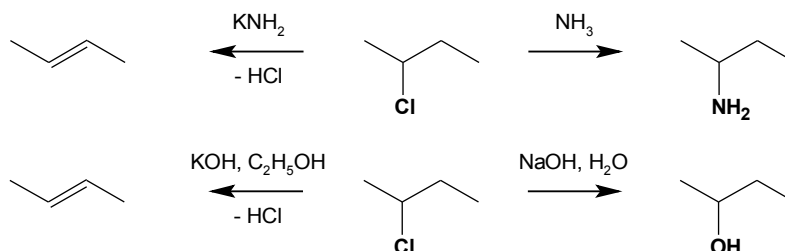
Ponieważ w mechanizmie S_N1 , jako produkt pośredni powstają karbokationy, ta droga reakcji jest preferowana dla halogenopochodnych, z których utworzyć się mogą stabilne karbokationy tj. halogenopochodne benzyłowe, allylowe, III-rzędowe i ewentualnie II-rzędowe, które często reagują według mechanizmu mieszanego, (część S_N1 a część S_N2) natomiast poprzez staranny dobór warunków reakcji udaje się przeprowadzić reakcję substytucji nukleofilowej halogenopochodnych II-rzędowych na wybranej drodze. Halogenopochodne I-rzędowe reagują zawsze wg mechanizmu S_N2 .

2. Eliminacja – reakcja konkurencyjna w stosunku do substytucji nukleofilowej
Zasadowość odczynników nukleofilowych może prowadzić do konkurencyjnej reakcji eliminacji cząsteczki H-X z halogenopochodnej alifatycznej:



Dla niesymetrycznie podstawionych halogenopochodnych o przewidywanym kierunku eliminacji decyduje **reguła Zajcewa**. Stwierdza ona, iż chętniej tworzy się alken termodynamicznie trwalszy tzn. alken posiadający jak najbardziej podstawione wiązanie podwójne. W powyższym przykładzie 2-chlorobutan ulec może reakcji eliminacji dając dwa produkty: but-2-en i but-1-en. Produkt otrzymywany jako główny zaznaczono ramką – jest to alken posiadający większą liczbę podstawników przy wiązaniu podwójnym. Należy jednak zauważyć, że o ile reguła Markownikowa wskazująca na kierunek addycji do alkenów związana była z mechanizmem reakcji i w związku z tym wskazywała jedyny produkt reakcji, tak reguła Zajcewa odnosi się jedynie do trwałości powstającego alkenu, wskazuje więc jedynie preferowany kierunek reakcji.

Konkurencyjność reakcji substytucji i reakcji eliminacji wskazuje na konieczność zdefiniowania, w jakich warunkach dany typ reakcji przeważa. Generalna reguła stwierdza, że im bardziej zasadowy jest odczynnik, tym chętniej zachodzi reakcja eliminacji:



Reakcja halogenopochodnej z amoniakiem, będącym słabą zasadą daje produkt podstawienia, podczas gdy zastosowanie amidku potasu, który jest bardzo silną zasadą (formalnie również nadawałby się do wprowadzenia grupy NH_2) prowadzi wyłącznie do produktu eliminacji. Podobną sytuację obserwuje się, działając na

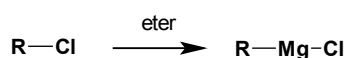


halogenopochodną jonami OH^- . W roztworze alkoholowym jony te, ze względu na mniejszą solwatację, posiadają silniejsze własności zasadowe więc w tych warunkach główną staje się reakcja eliminacji, podczas gdy w roztworze wodnym przeważa reakcja substytucji. Bardzo często jednak zdarza się, iż nie udaje się otrzymać wyłącznie produktu podstawienia – towarzyszy mu w mniejszym lub większym stopniu (w zależności od warunków reakcji) produkt eliminacji.

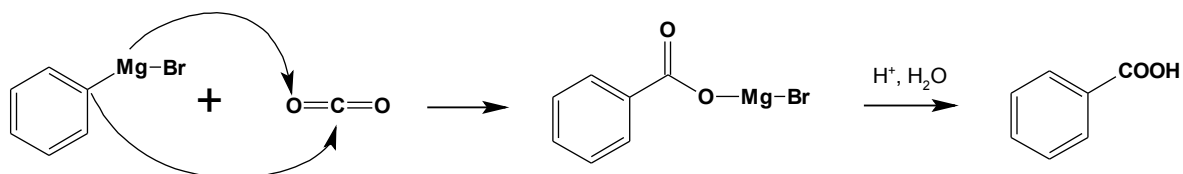
Reakcja eliminacji w układach aromatycznych nie zachodzi.

3. Związki Grignarda:

Związki te należą do klasy połączeń zwanej związkami metaloorganicznymi. Powstają w wyniku działania metalicznym magnezem na eterowy roztwór halogenopochodnej:

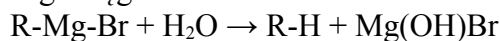


Zastosowane w równym stopniu mogą być zarówno bromo- jak i chloropochodne alifatyczne, jak i aromatyczne. Związki te są połączeniami bardzo reaktywnymi i nie otrzymuje się ich w stanie wolnym – eterowy roztwór, powstający w wyniku powyższej reakcji używa się do dalszych przemian. Najczęściej wykonuje się reakcję addycji do spolaryzowanych wiązań wielokrotnych (np. $=\text{C}=\text{O}$):

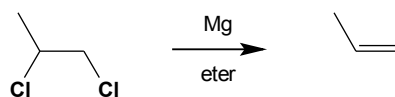


Atom magnezu o niewielkiej elektroujemności jest zawsze w związkach Grignarda spolaryzowany dodatnio (posiada cząstkowy ładunek dodatni), łączy się zatem z fragmentem spolaryzowanym ujemnie drugiej cząsteczki. Fragment węglowodorowy zawsze jest zatem spolaryzowany ujemnie i łączy się będzie z dodatnim fragmentem drugiego reagenta.

Bardzo ważna (z punktu widzenia trwałości i możliwości syntezy) jest również reakcja ze związkami typu H-A (dowolne związki o charakterze kwaśnym – wśród nich np.: woda, alkohole i fenole, kwasy, aminy itd.) - w jej wyniku następuje rozkład związku Grignarda do odpowiedniego węglowodoru i soli kwasu:



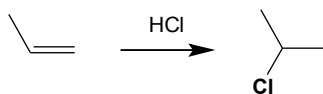
Niemożliwe jest zatem otrzymanie związków Grignarda z halogenopochodnych, w których oprócz atomu fluorowca znajdzie się jakaś grupa funkcyjna. Nie udaje się również otrzymać związków Grignarda z dihalogenopochodnych, w których atomy fluorowca stoją przy sąsiednich atomach węgla:



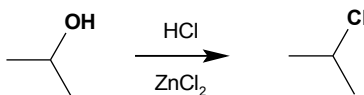
Następuje wtedy reakcja eliminacji.

4. Otrzymywanie halogenopochodnych

Halogenopochodne alifatyczne najdogodniej można otrzymać z węglowodorów nienasyconych w reakcji addycji z fluorowcami lub halogenokwasami (należy pamiętać o regule Markownikowa):



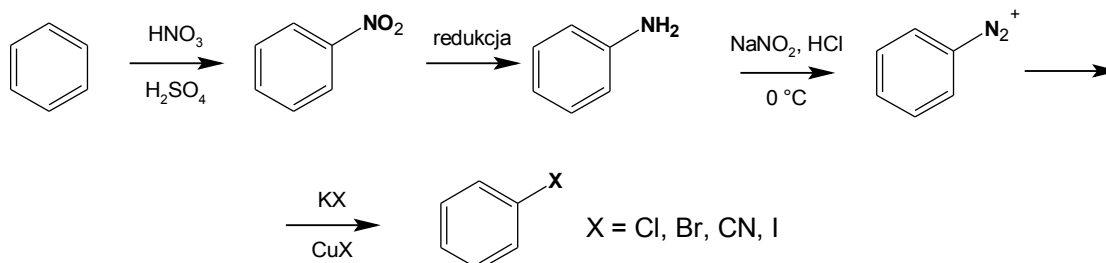
Bardzo dogodną drogą syntezy jest również wymiana grupy OH alkoholi na fluorowec:



(w reakcji z kwasem solnym stosowany jest chlorek cynku(II) jako katalizator, w reakcji z HBr czy z HI nie ma takiej potrzeby).

Halogenopochodne aromatyczne można otrzymywać wprost, w reakcji substytucji elektrofilowej do pierścienia, z udziałem katalizatora. Metoda ta jest ograniczona do bromo- i chloropochodnych.

Bardzo ważną drogą syntezy halogenopochodnych aromatycznych jest cykl przemian z wykorzystaniem tzw. soli diazoniowych:



UWAGA: w celu otrzymania jodopochodnych katalizatora (CuI) **nie stosuje się**