

Halogenki organiczne

R-X, gdzie R to reszta organiczna, X atom halogenu (chlorowca). Przykłady:



dichlorometan
chlorek metylenu
rozpuszczalnik



trichlorometan
chloroform
rozpuszczalnik



tetrachlorometan
„tetra”
rozpuszczalnik,
czynnik gaśniczy (wycofany)



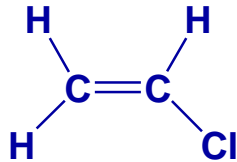
dichlorodifluorometan
freon R-12
czynniki chłodzące
(w znacznej mierze wycofane)



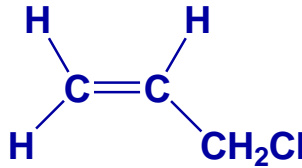
1,1,1,2-tetrafluoroetan
R-134a



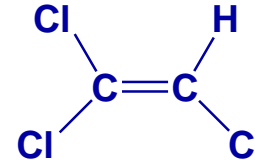
jodek metylu
jodometan



chlorek winylu



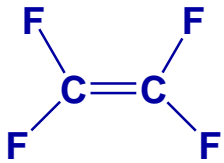
chlorek allilu



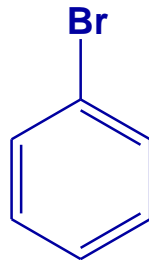
1,1,2-trichloroeten
"Tri" (wycofany)



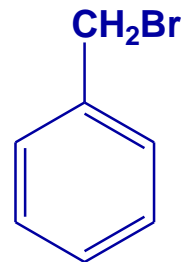
1,1,1-trichloroetan
(czyszczenie chemiczne)



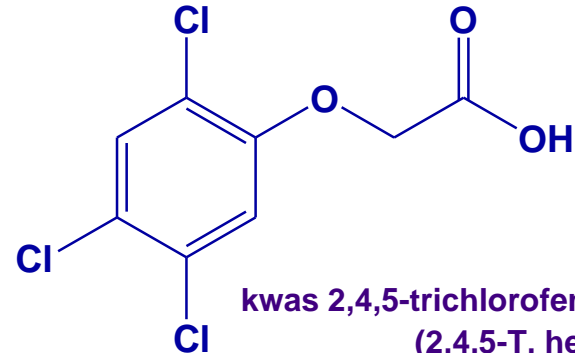
tetrafluoroetylen
(produkcja teflonu)



bromek fenylu
bromobenzen

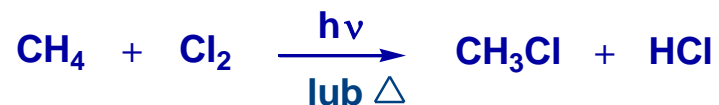


bromek benzylu



kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy
(2,4,5-T, herbicyd)

Jedną z metod otrzymywania tych związków jest substytucja rodnikowa, gdzie atom wodoru zostaje podstawiony przez chlorowec

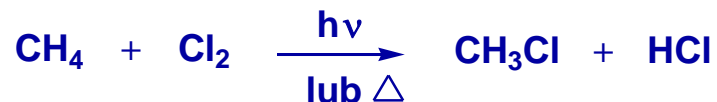


Reakcja ta biegnie mechanizmem rodnikowym, oprócz powstawania głównych produktów: chlorometanu i chlorowodoru uzyskuje się także niewielkie ilości etanu CH_3CH_3 .

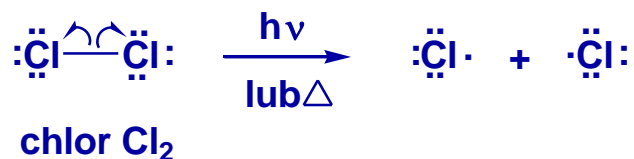
Przeprowadzenie reakcji w ciemności prowadzi do obniżenia wydajności, podobnie obecność inhibitorów reakcji rodnikowych np. tlen z powietrza.

Zaproponowany mechanizm powinien wyjaśniać te eksperymentalne obserwacje.

Mechanizm reakcji substytucji wolnorodnikowej na przykładzie monochlorowania metanu



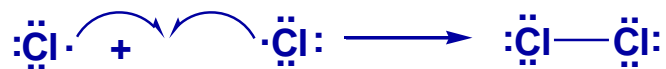
Inicjacja łańcucha – generowanie wolnych rodników



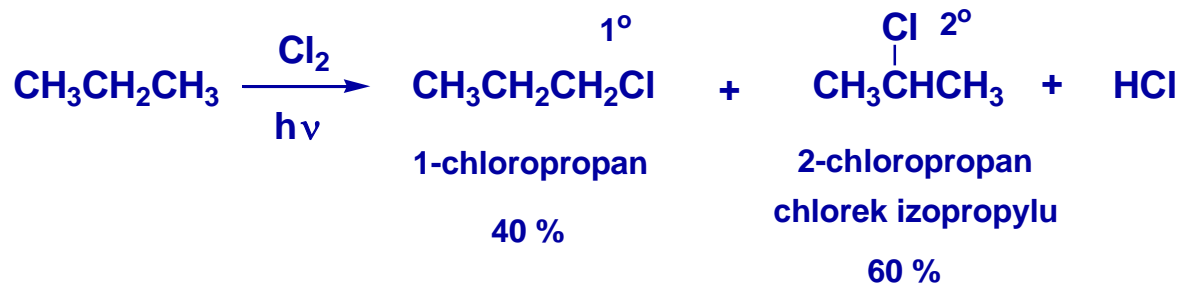
Propagacja łańcucha – powstaje główny produkt i rodniki



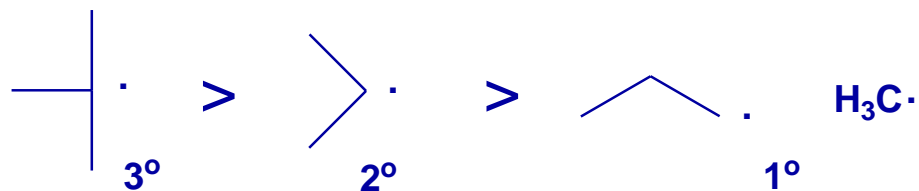
Terminacja łańcucha – wygaszanie reakcji i rekombinacja rodników

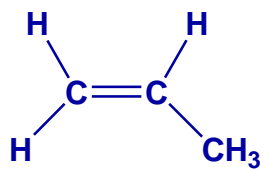


Selektywność reakcji halogenowania alkanów

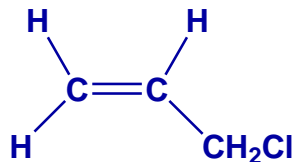
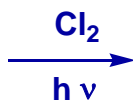


Trwałość rodników węglowych

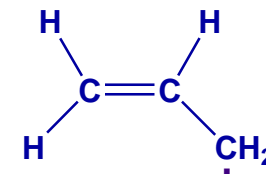




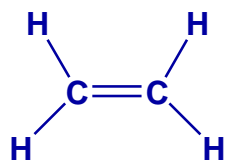
propen



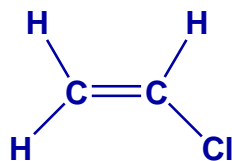
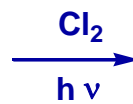
chlorek allilu



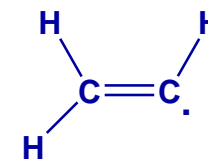
rodnik allilowy
stabilny



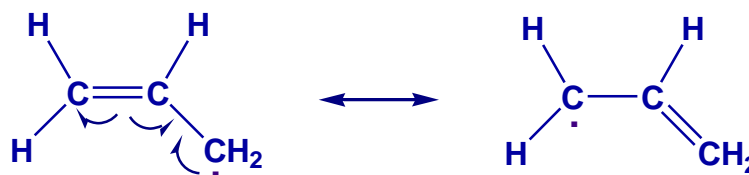
eten, etylen



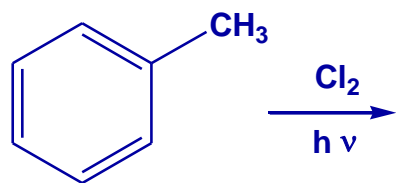
chlorek winylu (nie powstaje w tych warunkach)



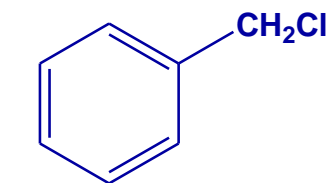
rodnik winylowy
niestabilny



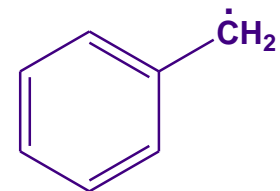
Stabilizacja rezonansowa rodnika allilowego



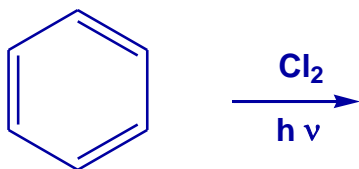
toluen



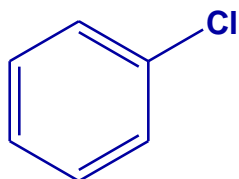
chlorek benzylu



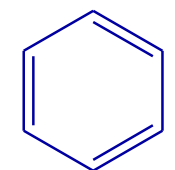
rodnik benzylowy
stabilny



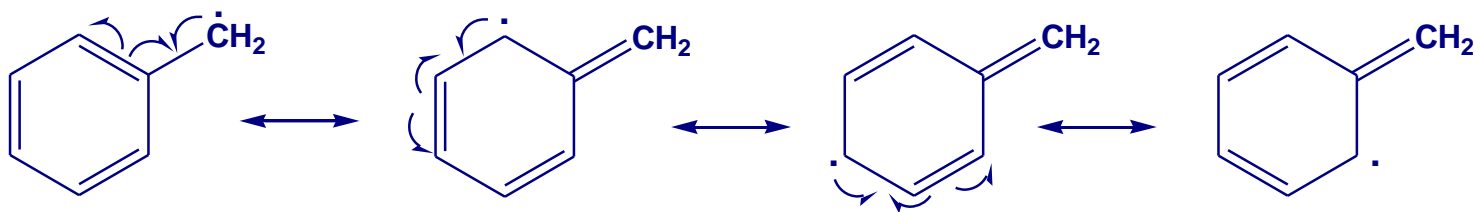
benzen



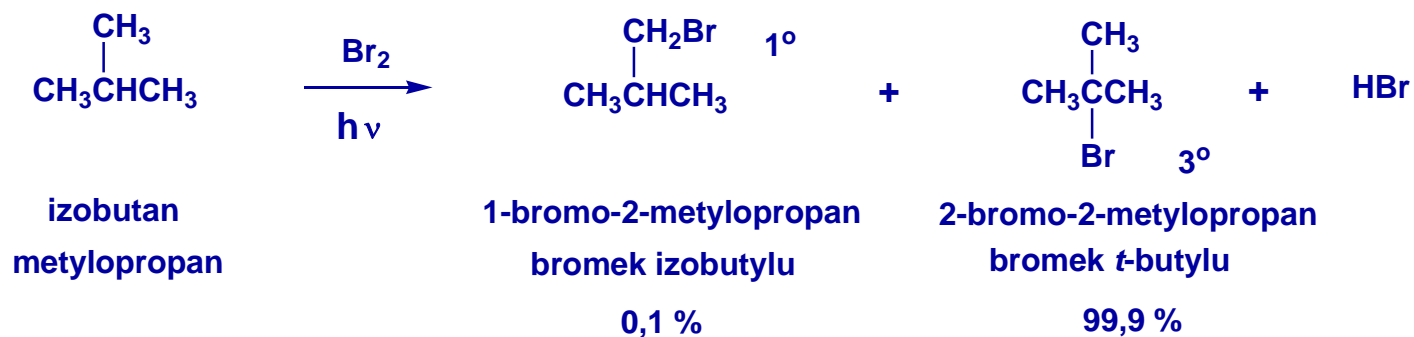
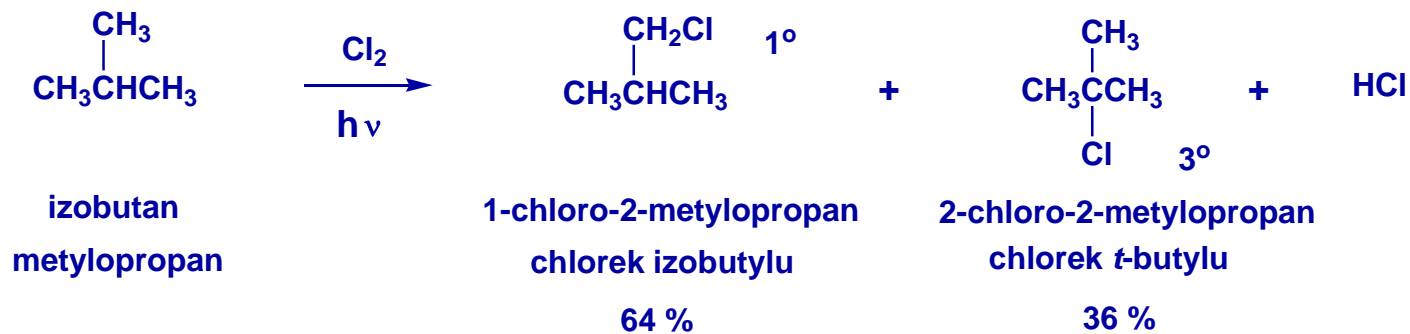
chlorek fenylu (nie powstaje w tych warunkach)



rodnik fenylowy
niestabilny

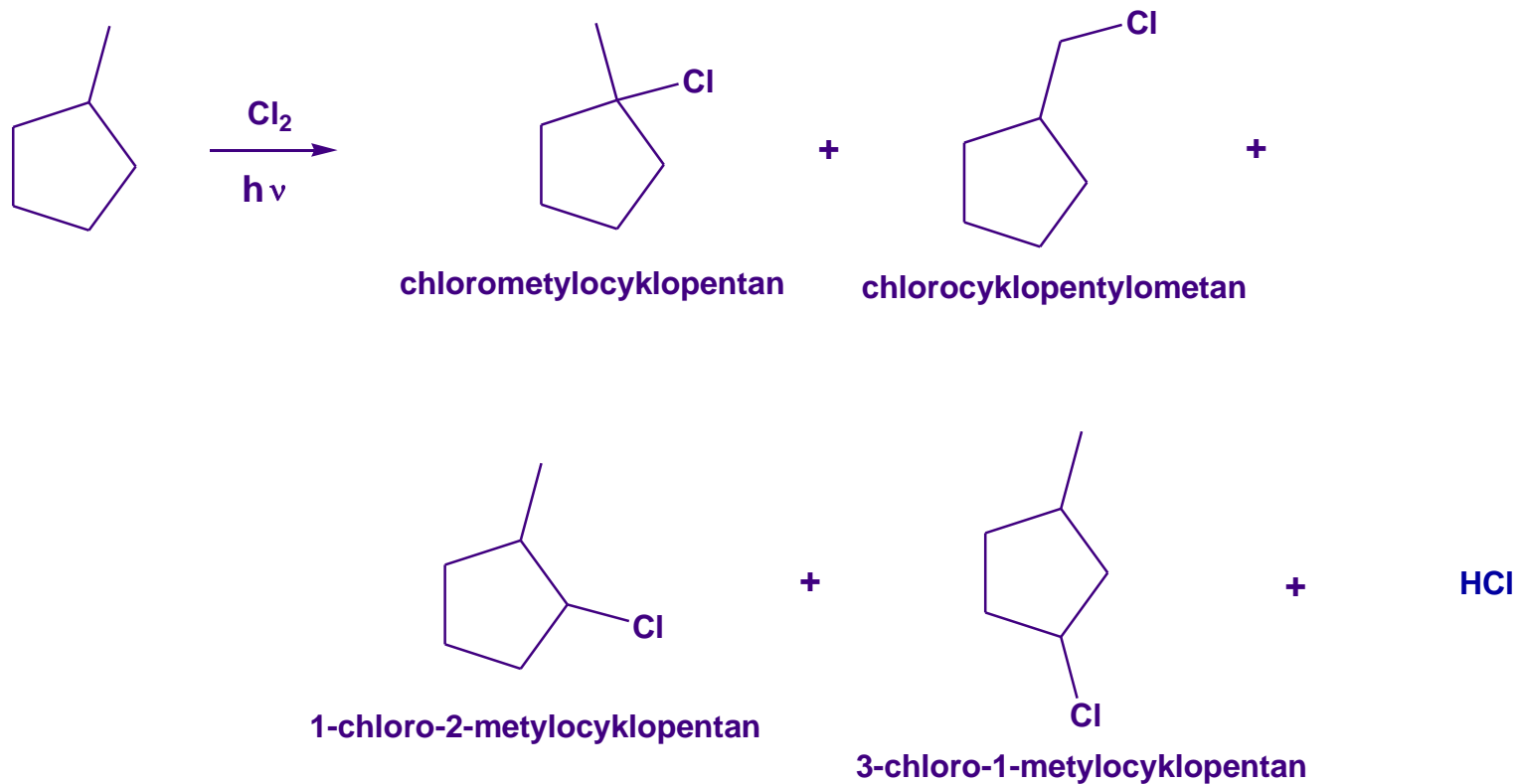


Stabilizacja rezonansowa rodnika benzylowego

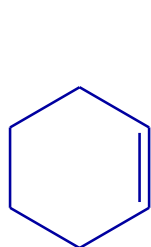


Trwałość rodników: $\text{Br} \cdot > \text{Cl} \cdot$

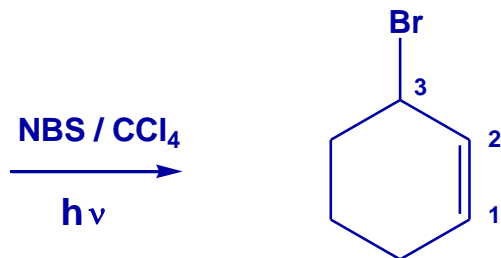
Przykład: podaj możliwe produkty monochlorowania rodnikowego metylocyklopentanu



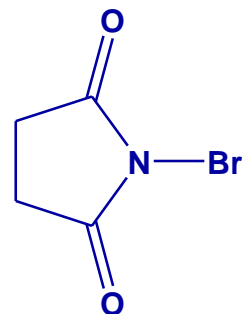
Przykład: *N*-bromoimid kwasu bursztynowego stanowi źródło rodników bromowych.
Podaj strukturę głównego produktu monobromowania rodnikowego:



cykloheksen



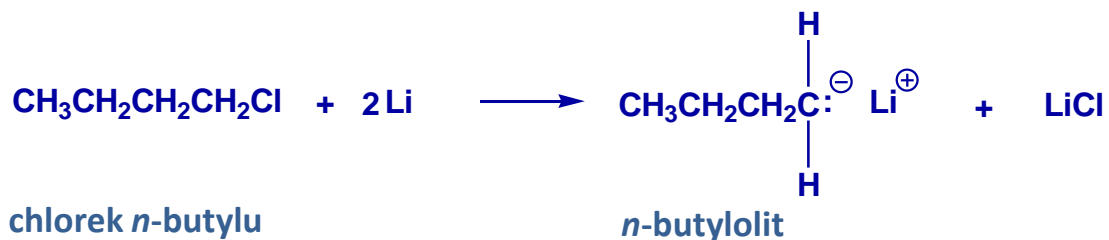
3-bromocykloheks-1-en



N-bromoimid kwasu bursztynowego

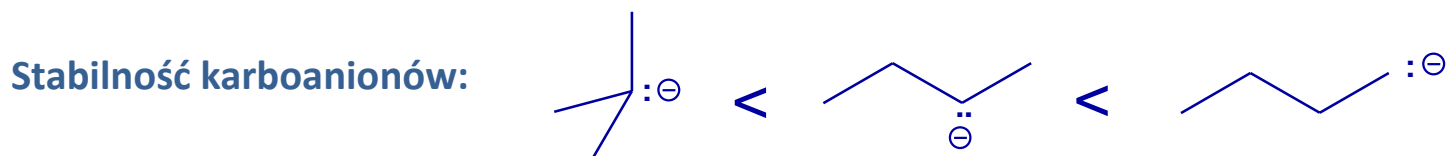
NBS

Wymiana halogenu na metal – związki metaloorganiczne

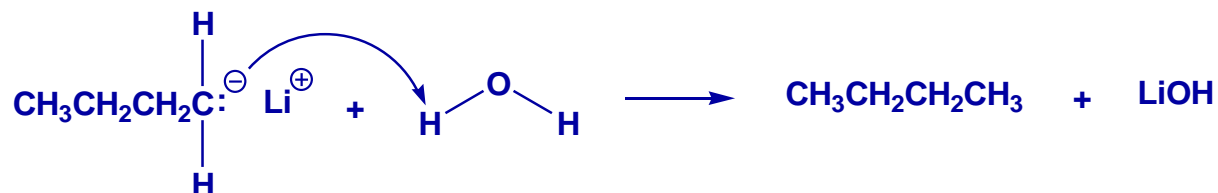


Wiązanie węgiel – lit jest w znacznej mierze jonowe. Biorąc pod uwagę fakt, iż węglowodory nasycone są bardzo słabymi kwasami (pKa ok. 49), to sprzężone z nimi karboaniony są bardzo silnymi zasadami.

Podstawniki alkilowe posiadają efekt elektrodonorowy, a zatem destabilizują karboanion zwiększając jego zasadową reaktywność. Innymi słowy, karboanion trzeciorzędowy jest mniej stabilny niż drugo – czy pierwszorzędowy; *t*-butylolit jest bardziej reaktywny niż *sec*-butylolit, czy *n*-butylolit.

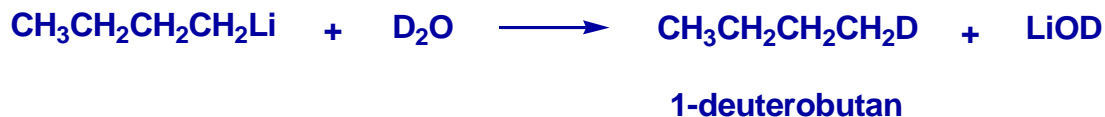


Reakcja butylitu z wodą jako kwasem przebiega bardzo szybko. Tego typu odczynniki stosuje się jako roztwory w ciekłych węglowodorach i należy zachować szczególną ostrożność

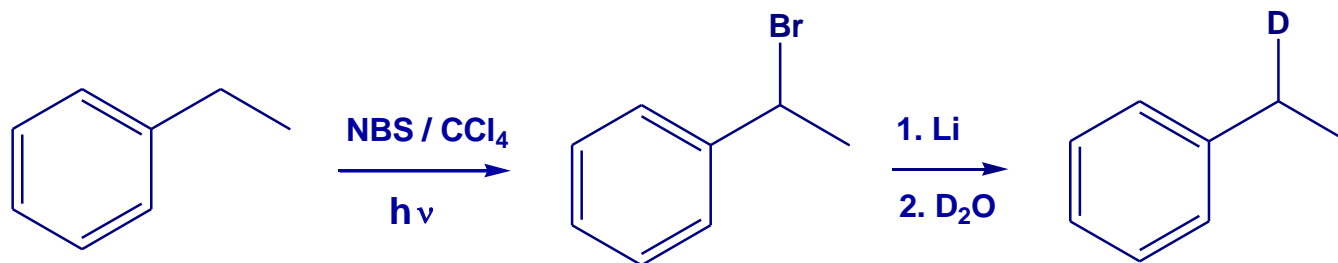
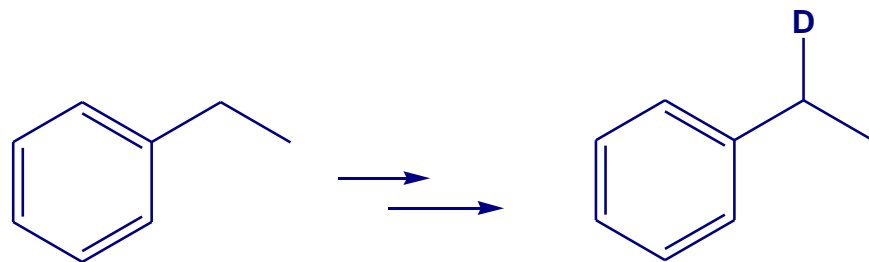


Zapłon może nastąpić już przy zetknięciu z wilgocią powietrza, wszelkie prace wykonuje się w atmosferze gazu obojętnego (np. argon, azot)

Zastosowanie związków metaloorganicznych (w tym wysoce reaktywnych) jest jednak bardzo istotne, np. znakowanie izotopowe (badanie mechanizmów reakcji, szlaków metabolicznych)



Przykład: zaproponuj optymalną drogę syntezy 1-deutero-1-fenyletanu z etylobenzenu



Nie wszystkie związki metaloorganiczne cechuje tak wysoka reaktywność. Np. pochodne litoorganiczne można przekształcić w miedzioorganiczne (odczynnik Gilmana), które są znacznie stabilniejsze oraz mają zastosowanie do tworzenia wiązania węgiel - węgiel

