

Substytucja allilowa: chlorowanie (wysoka temperatura)

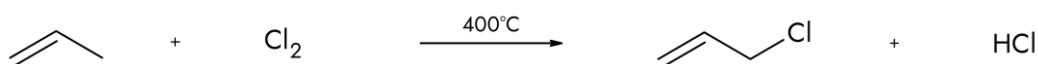
Grupą allilową nazywamy atom lub grupę przyłączoną do atomu węgla o hybrydyzacji sp^3 , który znajduje się bezpośrednio obok wiązania podwójnego w cząsteczce alkenu. Mówimy wtedy, że dana grupa zajmuje pozycję allilową.



Rysunek 1. Pozycje allilowe w cykloheksenie i 3-metylobut-1-enie.

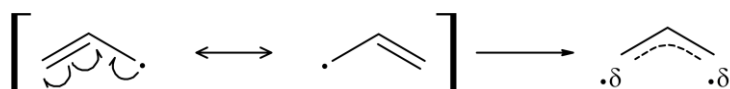
Wodory znajdujące się w tej pozycji wykazują szczególną reaktywność w reakcjach podstawienia rodnikowego. Dzięki temu możliwa jest synteza halogenków allilowych poprzez selektywne podstawienie tych właśnie atomów wodoru. Aby reakcja przebiegała preferencyjnie w pozycji allilowej, konieczne jest stworzenie odpowiednich warunków sprzyjających powstawaniu rodników oraz utrzymanie niewielkiego, lecz stabilnego stężenia halogenu w mieszaninie reakcyjnej.

Przykładowo, propen można poddać allilowemu chlorowaniu, prowadząc reakcję z chlorem w fazie gazowej w temperaturze 400°C :



Rysunek 2. Reakcja allilowego chlorowania propenu, prowadząca do substytucji a nie addycji.

Powodem dla którego rodniki allilowe są bardziej trwałe niż inne rodniki alkilowe, jest delokalizacja elektronów, np.:



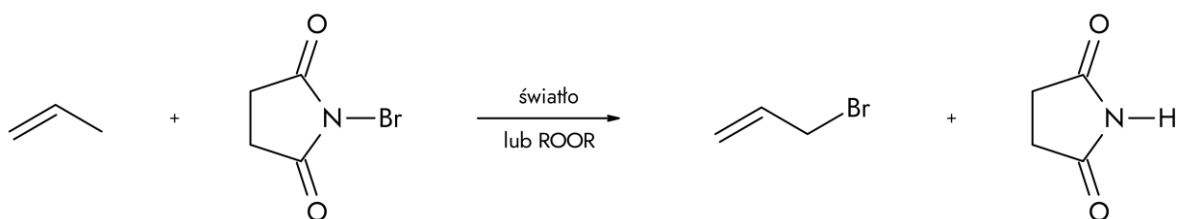
Rysunek 3. Struktury rezonansowe rodnika allilowego powstałego z propenu. Struktury równocenne.

Rezonansowa delokalizacja rodników allilowych oznacza, że przyłączenie halogenu może wystąpić przy obu końcach rodnika allilowego. W przypadku otrzymania takiego rodnika z propenu (Rys. 3) oba możliwe podstawienia są identyczne. Z drugiej strony, niesymetryczne rodniki allilowe prowadzą do produktów które są izomerami konstytucyjnymi.

Mechanizm substytucji allilowej jest identyczny jak substytucji rodnikowej.

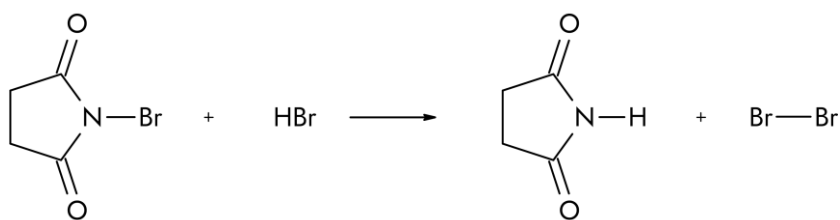
Substytucja allilowa: bromowanie (reakcja z *N*-bromosukcynimidem - NBS)

Propen może ulegać reakcji allilowego bromowania, jeśli zastosuje się *N*-bromosukcynimid (NBS) jako reagent, w obecności nadtlenu lub światła. Proces ten inicjowany jest przez powstanie niewielkiej ilości rodników bromowych ($\text{Br}\cdot$), które powstają w wyniku rozpadu wiązania N-Br w cząsteczce NBS.



Rysunek 4. Schemat allilowego bromowania propenu przy użyciu NBS.

NBS, jako ciało stałe, pełni rolę źródła bromu, gdzie utrzymuje jego bardzo niskie, ale stałe stężenie w mieszaninie reakcyjnej. Dzieje się tak, ponieważ brom cząsteczkowy (Br_2) jest na bieżąco regenerowany w szybkiej reakcji NBS z powstającym w trakcie procesu HBr. Każda cząsteczka HBr zostaje przekształcona w Br_2 (zwiększając równocześnie wydajność reakcji w myśl reguły Le Chateliera - Brauna), który następnie uczestniczy w dalszej reakcji.

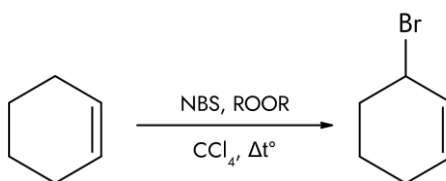


Rysunek 5. Schemat reakcji regenerowania Br_2 w reakcji allilowego bromowania z wykorzystaniem NBS.

W takich warunkach - **czyli w obecności niepolarnego rozpuszczalnika i przy bardzo niskim stężeniu bromu** - brom nie przyłącza się znacząco do wiązania podwójnego (reakcja addycji jest ograniczona). Zamiast tego przebiega selektywne podstawienie atomu wodoru znajdującego się w pozycji allilowej.

Typowym przykładem ilustrującym tę reakcję jest bromowanie cykloheksenu, gdzie również dochodzi do selektywnego podstawienia w pozycji allilowej (Rys. 6).

Substytucja allilowa i benzyłowa

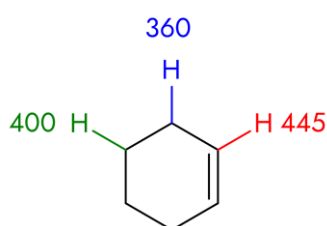


Rysunek 6. Schemat reakcji allilowego bromowania cykloheksenu.

Z tego względu NBS jest powszechnie stosowanym i skutecznym odczynnikiem w reakcjach tego typu.

Energie homolitycznego rozpadu wiązania C-H w cykloheksenie.

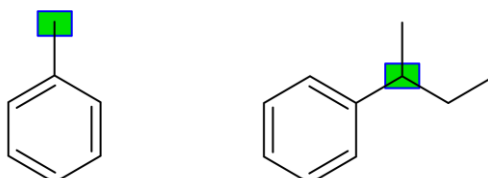
Reakcję przedstawioną na Rys. 6, zachodzącą z wydajnością na poziomie 82-87%, można wyjaśnić na podstawie analizy energii dysocjacji homolitycznego rozpadu wiązań poszczególnych atomów wodoru w cząsteczce cykloheksanu (Rys. 7), mając na uwadze, że to trwałość powstających rodników determinuje kierunek reakcji.



Rysunek 7. Energie homolitycznego rozpadu wiązań C-H w cykloheksenie [kJ/mol].

Substytucja benzyłowa: chlorowanie i bromowanie

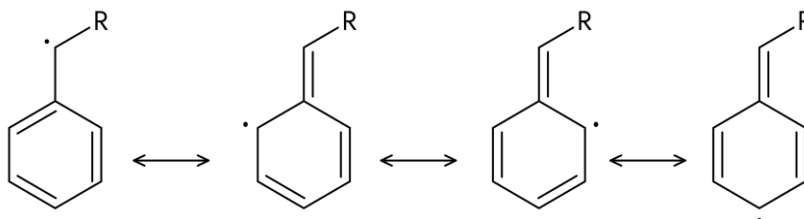
Atom lub grupa atomów związana z atomem węgla o hybrydyzacji sp^3 w sąsiedztwie pierścienia benzenowego to grupa benzyłowa. Mówi się, że grupa jest przyłączona w pozycji benzyłowej.



Rysunek 8. Pozycje benzyłowe w toluenie i but-2-ylobenzenie.

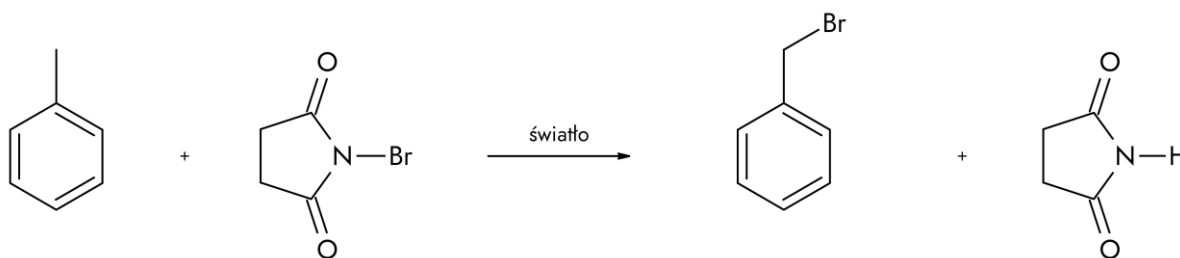
Substytucja allilowa i benzyłowa

W reakcjach podstawienia radicalowego atomy wodoru w pozycji benzyłowej wykazują jeszcze większą reaktywność niż wodory allilowe, co wynika z dodatkowej stabilizacji radicala benzyłowego poprzez delokalizację elektronów.



Rysunek 9. Delokalizacja elektronu w radicalu benzyłowym.

Przykładowo, w reakcji metylobenzenu (toluenu) z N-bromosukcynoimidem (NBS) w obecności światła głównym produktem jest bromometylobenzen (dawniej: bromek benzyłu). NBS utrzymuje niskie, lecz stałe stężenie bromu, a mechanizm tej reakcji przebiega analogicznie jak w przypadku bromowania allilowego.

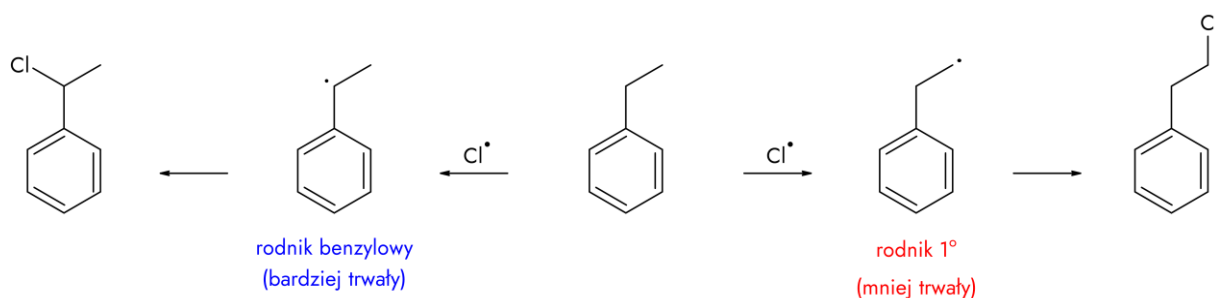


Rysunek 10. Schemat reakcji benzyłowego bromowania metylobenzenu (toluenu).

Z kolei benzyłowe chlorowanie metylobenzenu można przeprowadzić w fazie gazowej, w temperaturze 400-600°C, lub w warunkach fotochemicznych (światło). Gdy używamy nadmiaru dochodzi do wielokrotnego chlorowania łańcucha bocznego.

Większa trwałość radicalów benzyłowych powoduje, że np. podczas chlorowania etylobenzenu, głównym produktem reakcji jest (1-chloroetylo)benzen a nie (2-chloroetylo)benzen. Radical benzyłowy powstaje znacznie szybciej niż radical 1°.

Substytucja allilowa i benzyłowa



Rysunek 11. Schemat przebiegu chlorowania etylobenzenu prowadząca do (1-chloroetylo)benzenu (produkt preferowany, rodnik benzyłowy) i (2-chloroetylo)benzenu (produkt mniej preferowany, rodnik 1°).

Podsumowanie

Substytucja allilowa to reakcja, w której atom wodoru w pozycji allilowej (czyli przy węglu o hybrydyzacji sp^3 sąsiadującym z wiązaniem podwójnym) zostaje zastąpiony przez atom halogenu. W takich reakcjach najczęściej wykorzystuje się warunki sprzyjające tworzeniu rodników: wysoką temperaturę, światło UV lub obecność nadtlenków.

Chlorowanie allilowe zachodzi np. w reakcji propenu z chlorem w fazie gazowej w temperaturze około 400°C . Proces ten prowadzi do selektywnego podstawienia w pozycji allilowej.

Bromowanie allilowe przebiega najczęściej z użyciem NBS (N-bromosukcynoimidu), który zapewnia niskie, ale stałe stężenie bromu w układzie reakcyjnym. Dzięki temu reakcja zachodzi głównie przez podstawienie rodnikowe, a nie przez addycję do wiązania podwójnego. NBS jest zatem szczególnie użytecznym odczynnikiem do selektywnego bromowania pozycji allilowej.