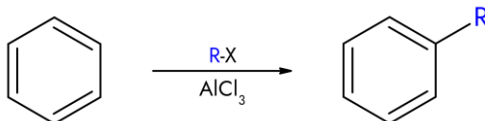


Alkilowanie Friedela-Craftsa

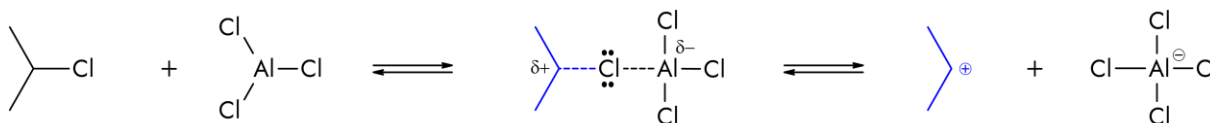
Ogólny przebieg reakcji alkilowania Friedela-Craftsa można opisać następująco:



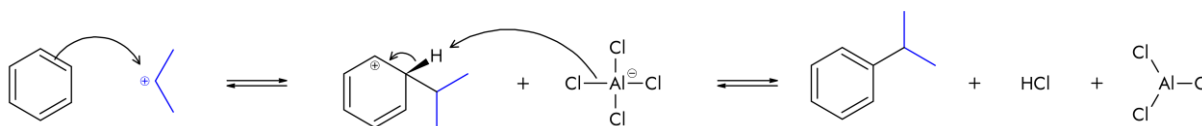
Rysunek 1. Przebieg ogólny reakcji alkilowania metoda Friedela-Craftsa.

- Reakcja rozpoczyna się od powstania karbokationu,
- ten karbokation działa jako elektrofil, który atakuje pierścień benzenowy, prowadząc do utworzenia jonu areniowego,
- następnie jon areniowy oddaje proton, co kończy reakcję.

Mechanizm ten zobrazowano na przykładzie reakcji benzenu z 2-chloropropanem.



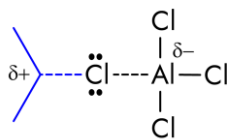
Rysunek 2. W wyniku reakcji halogenopochodnej z kwasem Lewisa (AlCl_3) powstaje kompleks, który w wyniku dysocjacji prowadzi to utworzenia odpowiedniego karbokationu oraz AlCl_4^- .



Rysunek 3. Karbokation, działając jako elektrofil, reaguje z benzenem tworząc jon areniowy, z którego następnie usuwany jest proton. Ostatecznie powstaje alkilobenzen, wydzielą się chlorowodór i odtwarza katalizator - AlCl_3 .

Jeśli zastosowany halogenek alkilowy (R-X) jest pierwszorzędowy, to utworzenie prostego karbokationu jest mało prawdopodobne - może dojść do jego przegrupowania karbokationu. W takiej sytuacji chlorek glinu tworzy kompleks z halogenkiem alkilowym, który sam staje się elektrofilem.

Reakcje związków aromatycznych



Rysunek 4. Kompleks chlorku glinu i halogenku alkilowego.

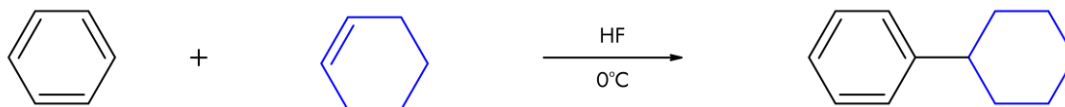
W tym kompleksie wiązanie między atomem węgla a halogenem jest już niemal zerwane, przez co atom węgla zyskuje silnie dodatni charakter. Choć nie jest to klasyczny karbokation, kompleks ten zachowuje się podobnie - przenosi dodatnio naładowaną grupę alkilową na pierścień aromatyczny. Właściwości tych kompleksów są na tyle zbliżone do karbokationów, że również mogą ulegać typowym przegrupowaniom (o czym będę pisał poniżej w ograniczeniach stosowania metody alkirowania Friedela-Craftsa).

Alkirowanie Friedela-Craftsa nie ogranicza się tylko do użycia halogenków alkirowych i chlorku glinu. W reakcji tej można również użyć innych par reagentów, które tworzą karbokationy:

- mieszanina alkenu i kwasu:



Rysunek 5. Alkirowanie benzenu za pomocą propenu w obecności kwasu fluorowodorowego.



Rysunek 6. Alkirowanie benzenu za pomocą cykloheksenu w obecności kwasu fluorowodorowego.

- mieszanina alkoholu i kwasu:

Reakcje związków aromatycznych



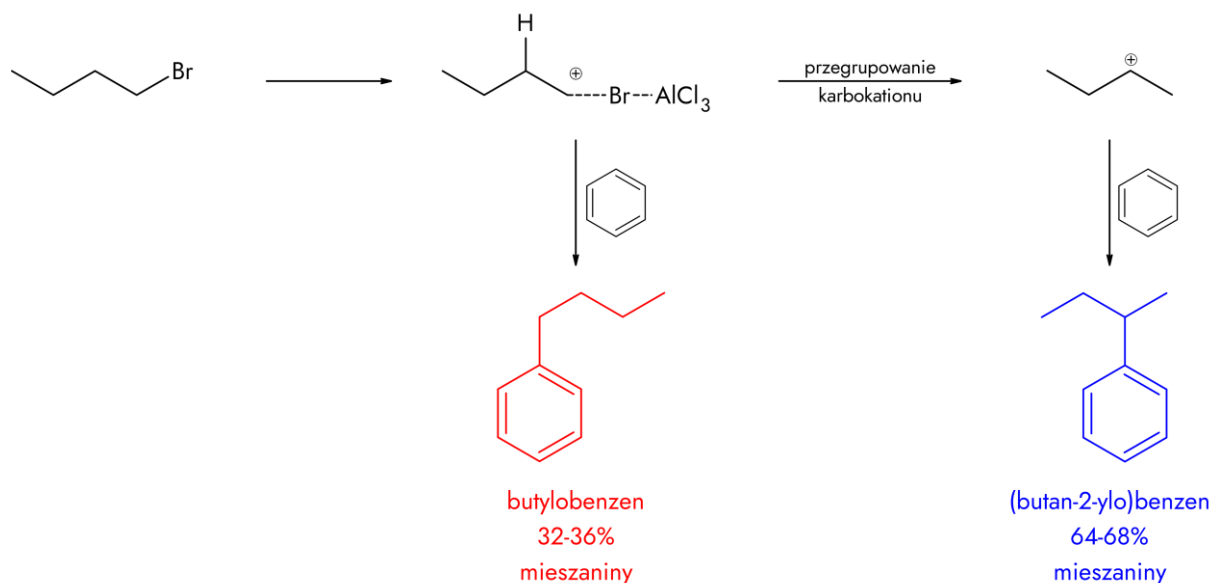
Rysunek 7. Alkilowanie benzenu za pomocą cykloheksanolu w obecności fluorku boru.

Ograniczenia reakcji Friedela-Craftsa:

Reakcja alkilowania Friedela-Craftsa nie zawsze przebiega idealnie - istnieje kilka istotnych ograniczeń:

1. Przegrupowania karbokationów (izomeryzacja elektrofiliu):

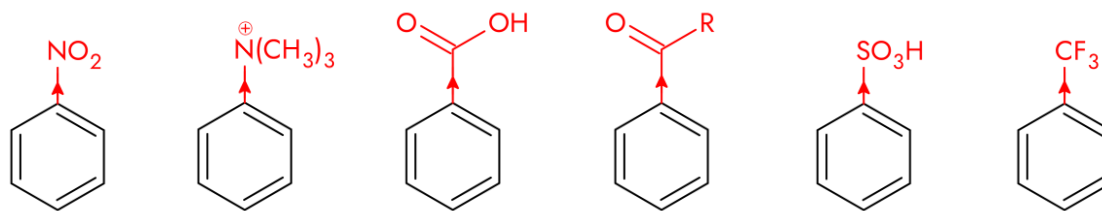
Jeśli karbokation powstający z halogenku alkilowego, alkenu lub alkoholu może przejść w stabilniejszą formę (wyżej rzędowy karbokation), to zazwyczaj taka przemiana zachodzi. W efekcie głównymi produktami reakcji są związki powstałe z tych bardziej trwałych karbokationów. Przykładowo, bromek butylu reagujący z benzenem może prowadzić do mieszaniny produktów - butylobenzenu i but-2-ylobenzenu – w wyniku przegrupowania karbokationu z 1° do 2°.



Rysunek 8. Schemat reakcji alkilowania Friedela-Craftsa przebiegającej z przegrupowaniem karbokationu.

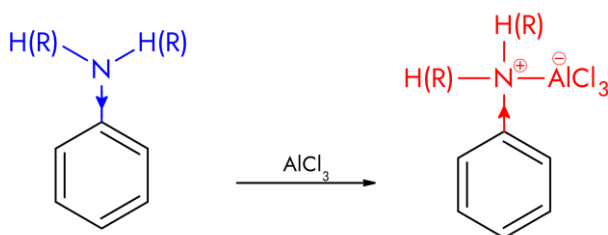
Reakcje związków aromatycznych

2. Niska reaktywność niektórych związków aromatycznych:



Te związki zazwyczaj dają małe wydajności w reakcji Friedela-Craftsa, ponieważ mają deficyt elektronów w pierścieniu aromatycznym. Obecne przy pierścieniu podstawniku wyciągają z niego elektrony zmniejszając jego nukleofilowość.

Areny zawierające silne grupy elektronoakceptorowe słabo reagują w reakcjach Friedela-Craftsa, co skutkuje niską wydajnością. Dotyczy to także związków z grupami aminowymi ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$), które w obecności kwasu Lewisa mogą działać jako wyciągające elektrony, ograniczając reaktywność pierścienia.

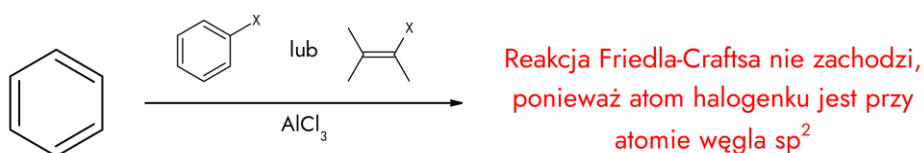


Rysunek 9. Kwas Lewisa katalizujący reakcję alkilowania F-C przekształcają grupy aktywujące - w dezaktywujące, które silnie wyciągają elektrony z pierścienia.

3. Brak reaktywności halogenków arylowych i winylowych:

Nie można ich użyć jako źródła karbokationu, ponieważ nie tworzą ich łatwo, co uniemożliwia zajście klasycznego mechanizmu reakcji. Atom halogenku w związkach arylowych i winylowych połączony jest z węglem o hybrydyzacji sp^2 a nie sp^3 .

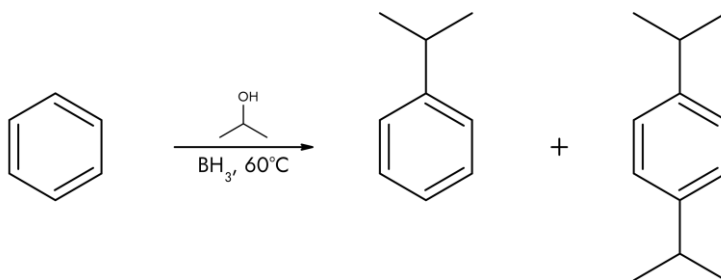
Reakcje związków aromatycznych



Rysunek 10. Atom halogenu w cząsteczce halogenku połączony jest z węglem o hybrydyzacji sp^2 a nie sp^3 co nie sprzyja powstawaniu karbokationów.

4. Tendencja do polialkilowania:

Grupy alkilowe już wprowadzone do pierścienia działają jako donory elektronów (aktywują pierścień aromatyczny zwiększając gęstość elektronową pierścienia), zwiększając reaktywność benzeny i sprzyjając kolejnym podstawieniom elektrofilowym. W efekcie może dojść do nadmiernego alkilowania tzw. polialkilowania.



Rysunek 11. Schemat reakcji alkilowania benzeny za pomocą propan-2-olu. Reakcja nie zatrzymuje się na etapie monopodstawienia pierścienia aromatycznego.

Podsumowanie:

Alkilowanie Friedla-Craftsa polega na wprowadzeniu grupy alkilowej do pierścienia aromatycznego poprzez elektrofilowy atak karbokationu lub kompleksu przypominającego karbokation. Mechanizm obejmuje tworzenie karbokationu, jego atak na benzen i utratę protonu. W przypadku pierwszorzędowych halogenków reakcję prowadzi kompleks z $AlCl_3$. Można też stosować inne źródła karbokationów, np. alkeny z kwasem.

Reakcje związków aromatycznych

Reakcja Friedela-Craftsa ma ograniczenia:

- możliwe są przegrupowania karbokationów,
- niska reaktywność związków z grupami wyciągającymi elektrony,
- brak reaktywności halogenków arylowych/winylowych
- skłonność do polialkilowania ze względu na aktywujący wpływ grup alkilowych.