

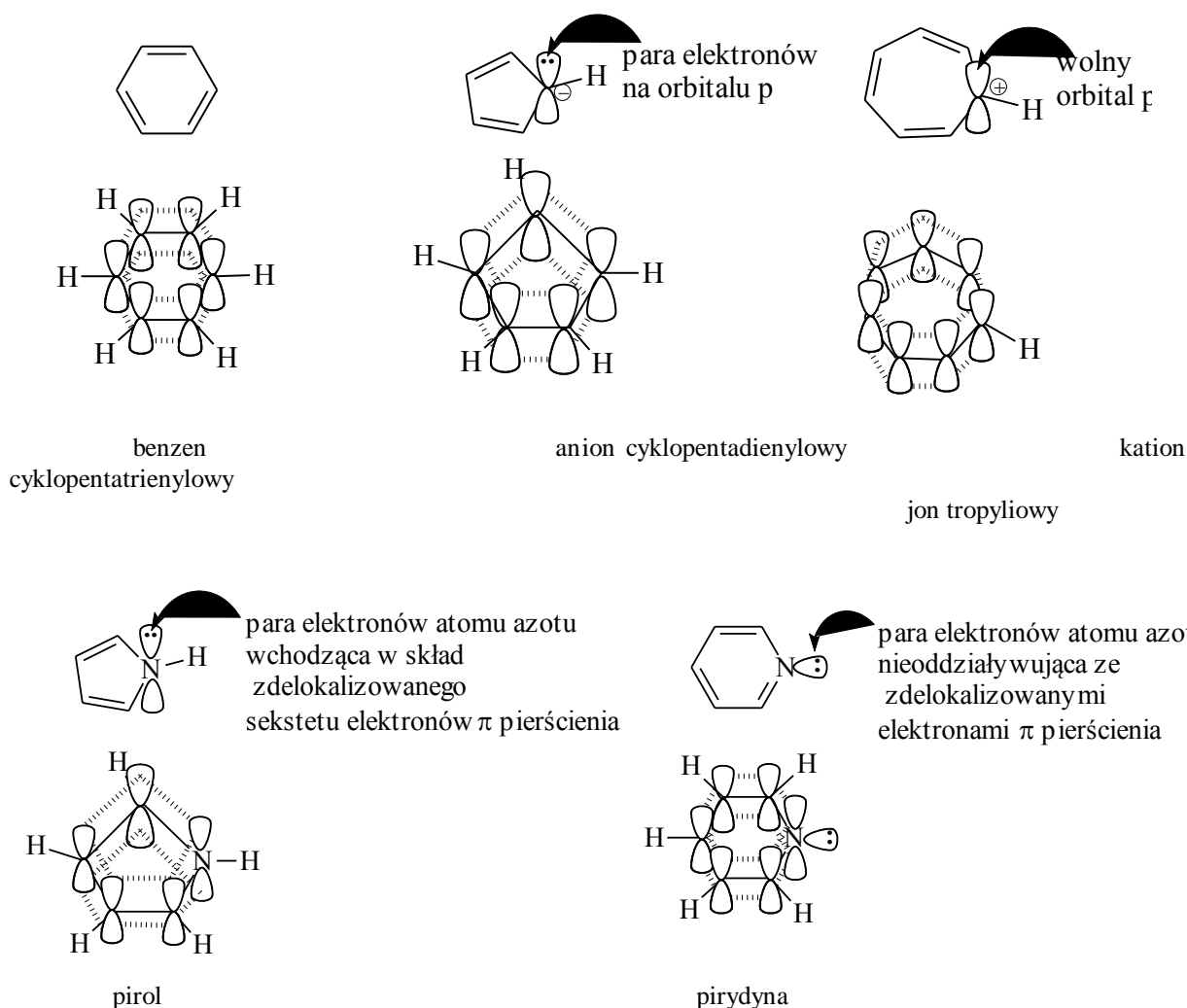
Substytucja elektrofilowa

Katarzyna Ostrowska

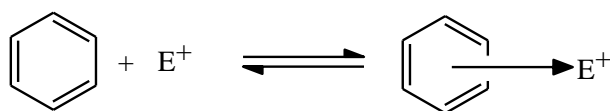
Reakcja substytucji elektrofilowej w układach aromatycznych zachodzi z wymianą atomu wodoru na reagent elektrofilowy.

Związki aromatyczne są płaskimi związkami cyklicznymi zawierającymi zgodnie z regułą Hückla ($4n+2$) elektrony π ($n= 0,1,2,\dots$). Każdy atom w pierścieniu posiada hybryzację sp^2 z niezhybryzowanym orbitalem p. Orbitale p nakładają się tworząc chmurę elektronów π nad i pod płaszczyznę pierścienia. W wyniku nakładania się orbitali p następuje ich delokalizacja, co wiąże się z obniżeniem energii cząsteczki i stabilizacją układu.

Związki aromatyczne zawierające zgodnie z regułą Hückla ($n=1$) 6 elektronów π

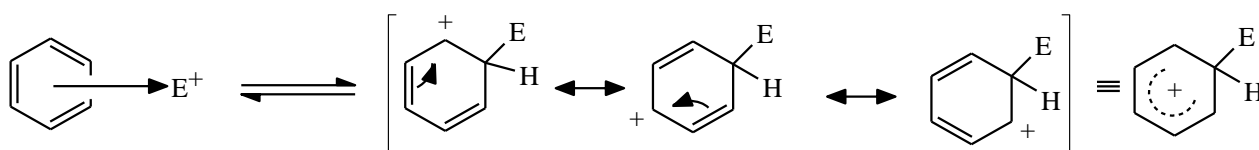


Związki aromatyczne biorą udział w reakcjach, w których zostaje zachowany nienaruszony układ zdelokalizowanych elektronów π . Do takich reakcji należy substytucja elektrofilowa, zachodząca zgodnie z następującym mechanizmem. W pierwszym odwracalnym etapie reagent elektrofilowy E^{\oplus} oddziałuje z chmurą zdelokalizowanych elektronów pierścienia benzenowego, tworząc kompleks π .

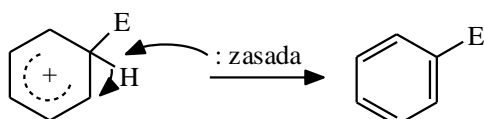


kompleks π

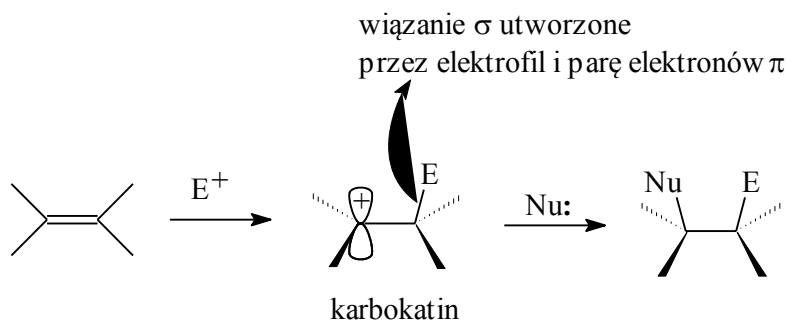
Następnie kompleks π przekształca się w kompleks σ , w którym chmura zdecentralizowanych elektronów oddaje jedną parę elektronów π tworząc wiązanie σ pomiędzy czynnikiem elektrofilowym a atomem węgla. Utworzenie wiązania σ powoduje zmianę hybrydyzacji atomu węgla z sp^2 na sp^3 co wiąże się z utratą aromatyczności. Kompleks σ posiada rozproszony ładunek dodatni w położeniach orto i para w stosunku do atomu węgla o hybrydyzacji sp^3 . Ostatni etap reakcji polega na oderwaniu protonu i utworzeniu ponownie uprzywilejowanego stabilnego układu aromatycznego.



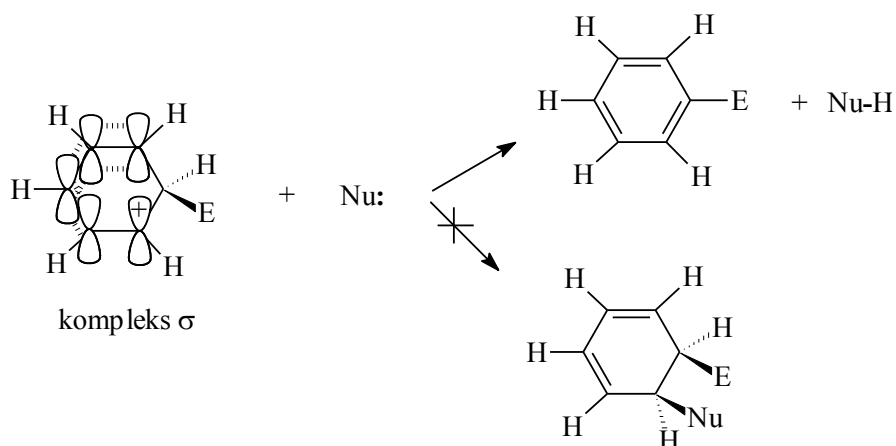
kompleks σ



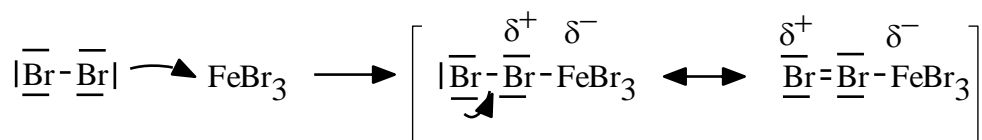
Związki aromatyczne podobnie jak alkeny reagują z odczynnikami elektrofilowymi. Alkeny reagują zgodnie z mechanizmem addycji elektrofilowej tworząc trwalsze produkty w postaci związków nasyconych. W pierwszym etapie reakcji powstaje karbokation, który następnie bierze udział w utworzeniu wiązania σ z reagentem nukleofilowym.



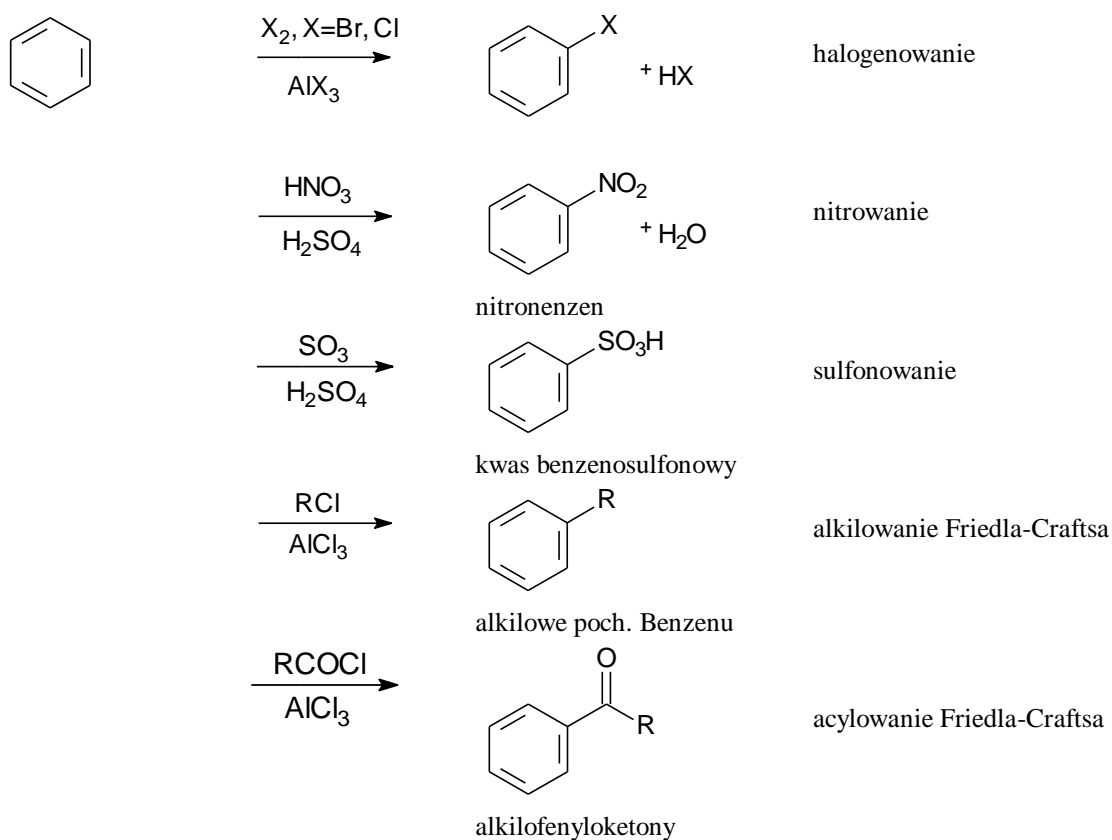
Układy aromatyczne tworzą produkty substytucji elektrofilowej. Reakcja zachodzi również z utworzeniem karbokationu w postaci kompleksu σ . Reagent nukleofilowy nie tworzy jednak wiązania σ ale ułatwia eliminację protonu i utworzenie stabilizowanego pierścienia aromatycznego.



Przebieg reakcji podstawienia zależy między innymi od elektrofilowości użytych reagentów oraz od aktywności układu aromatycznego. Aby zwiększyć aktywność reagentów elektrofilowych niekiedy dodaje się katalizatora w postaci kwasów protonowych lub kwasów Lewisa. Przykładem może być reakcja bromowania benzenu, zachodząca jedynie w obecności AlBr_3 lub FeBr_3 , w której tworzy się silniejszy czynnik elektrofilowy.



Przykłady reakcji podstawienia benzenu:

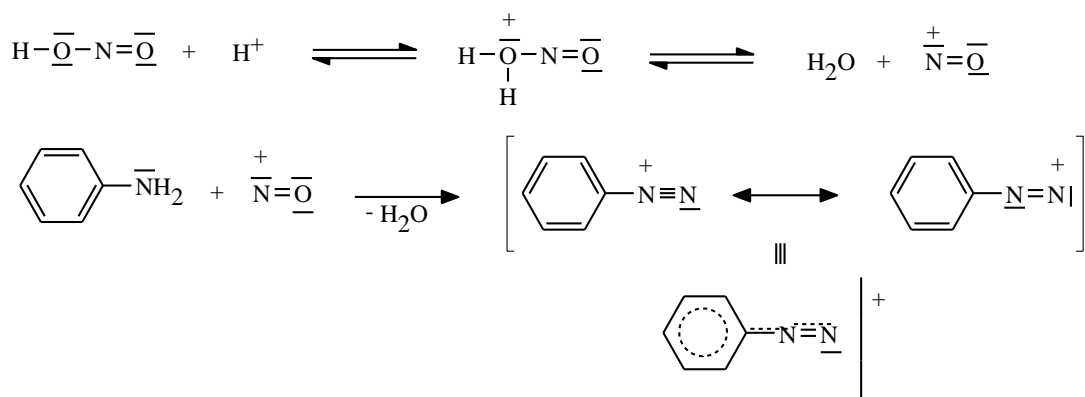


Reaktywność podstawionych związków aromatycznych w reakcji substytucji elektrofilowej zależy od charakteru podstawnika. Grupa, która oddaje elektrony aktywuje pierścień kierując reagent elektrofilowy w położenia *orto* i *para*. Grupa, która wyciąga elektrony dezaktywuje pierścień kierując reagent elektrofilowy w

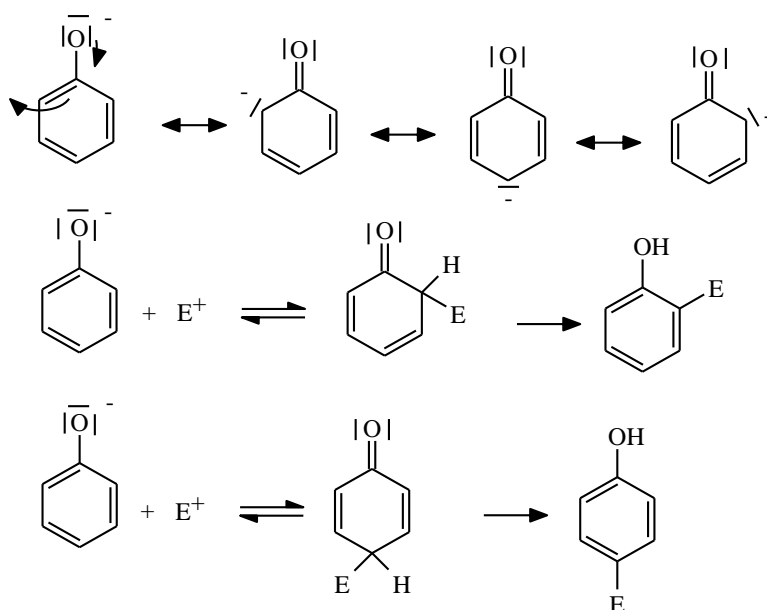
położenie *meta*. Wyjątek stanowi atom halogenu, który dezaktywując pierścień kieruje reagent w położenie *orto* i *para*.

Podstawniki aktywujące kierujące w położenie <i>orto</i> i <i>para</i> .	Podstawniki dezaktywujące kierujące w położenie <i>meta</i> .	Podstawniki dezaktywujące kierujące w położenie <i>orto</i> i <i>para</i> .
-NH ₂ -OH -OCH ₃ -NHCOCH ₃ -C ₆ H ₅ -CH ₃	-N(CH ₃) ₃ ⁺ -NO ₂ -CN -SO ₃ H -COOH -CHO -COR	-X

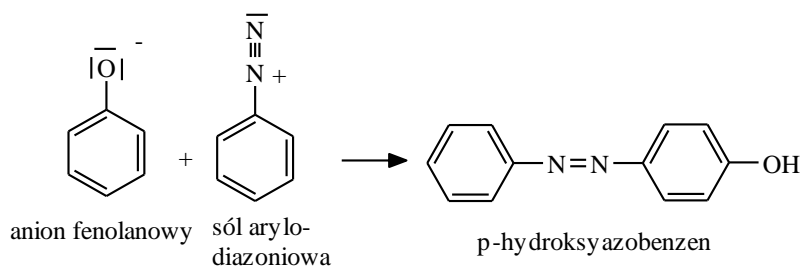
Do najsłabszych odczynników elektrofilowych zaliczane są jony aryldiazoniowe, które w reakcji sprzężenia dają związki azowe. Kationy aryldiazoniowe tworzy się w reakcji amin aromatycznych z jonem nitrozoniowym NO⁺, który powstaje w wyniku rozpadu kwasu azotowego w środowisku kwaśnym. W kationach aryldiazoniowych występuje sprzężenie dodatnio naładowanej grupy -N₂⁺ z pierścieniem aromatycznym, powodujące wzrost trwałości układów.



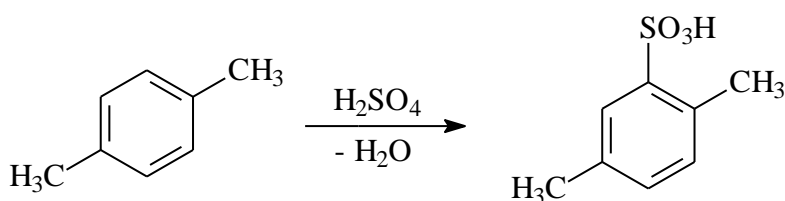
Aby jon aryldiazoniowy mógł spełnić rolę grupy elektrofilowej zgodnie z mechanizmem reakcji substytucji elektrofilowej pierścienia benzenowego musi zawierać podstawniki elektronodonorowe takie jak: -OH, -NR₂, -NHR, -NH₂. Wymienione podstawniki aktywują pierścień umożliwiając tym samym zajście reakcji w położeniu *para* lub *orto* w stosunku do grupy aktywującej. W przypadku fenoli efekt wzmocnienia reaktywności będzie jeszcze większy jeżeli fenol zostanie przekształcony w anion fenolanowy w środowisku zasadowym.



Reakcje sprzęgania soli diazoniowych z uaktywnionymi pierścieniami aromatycznymi np. z fenolami mają duże znaczenie, ponieważ prowadzą do utworzenia barwników azowych (czerwień para, heliantyna). Stanowią one czułą próbę jakościową na obecność pierwszorzędowych amin aromatycznych.



Kwas 2,5-dimetylobenzenosulfonowy



Odczynniki:

p-ksylen 5,3 g (0,05 mola, 6,2 cm³, d = 0,8567 g/cm³)
 kwas siarkowy stęż. 17,4 g (0,178 mola, 9,5 cm³, d = 1,840 g/cm³)
 toluen

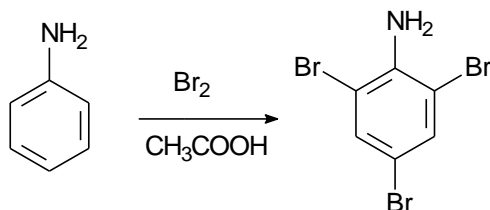
Aparatura:

kolba okrągłodenna dwuszyjna o pojemności 50 cm³
 chłodnica zwrotna
 wkraplacz na szlifie
 mieszadło magnetyczne z termoregulacją
 łaźnia wodna
 zestaw do sączenia z lejkiem ze spiekim szklanym
 szklany korek
 erlenmajerka,
 lejek szklany

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne z łaźnią wodną, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 6,2 cm³ *p*-ksylenu. Mieszając mieszadłem magnetycznym wkrapla się powoli do roztworu ksylenu stężony kwas siarkowy. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej w temperaturze 95 °C przez 10 – 15 minut. Gdy zniknie warstwa ksylenu znajdująca się na powierzchni kwasu, do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się 5 cm³ wody a następnie mieszaninę chłodzi się w wodzie z lodem. Wydzielone kryształy odsącz się na lejku Büchnera ze spiekim szklanym i krystalizuje z toluenu.

Uwaga: Pracę należy wykonywać w okularach ochronnych i gumowych rękawiczkach ochronnych pod wyciągiem.

2,4,6 - Tribromoanilina.



Odczynniki:

anilina	1,0 g (1 cm ³ , d = 1,022 g/cm ³ , 0,01 m)
brom	2,0 cm ³
kwask octowy	8,0 cm ³
etanol	

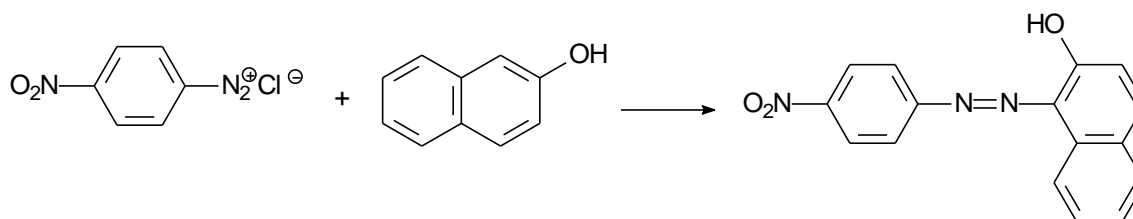
Aparatura:

kolba okrągłodenna dwuszyjna 100 cm³
chłodnica zwrotna
wkrapłacz na szlifie
mieszadło magnetyczne
krystalizator z lodem

W kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną, wkrapłacz, rozpuszcza się anilinę w 4 cm³ kwasu octowego, a następnie oziębia się otrzymany roztwór w wodzie z lodem. Mieszając roztwór intensywnie mieszadłem magnetycznym wkrapla się do niego powoli roztwór bromu w 4 cm³ kwasu octowego. Podczas wkrapłania roztworu bromu zawartość zlewki należy chłodzić w lodzie, gdyż reakcja jest egzotermiczna. Produkt końcowy o konsystencji pasty powinien być zabarwiony na żółto, w razie potrzeby dodaje się jeszcze trochę bromu. Mieszaninę wylewa się do wody, osad odsącza się na lejku Büchnera, dobrze przemywa wodą, starannie odciska i suszy. Otrzymuje się produkt z wydajnością teoretyczną. Krystalizacja z etanolu daje bezbarwne kryształy występujące w postaci igieł o tt. 120 °C.

Uwaga: Reakcję należy prowadzić pod wyciągiem. Operacje z bromem należy wykonywać w gumowych rękawiczkach ochronnych.

Czerwień p - nitroanilinowa.



Odczynniki:

4-nitroanilina	2,8 g (0,02 m)
2-naftol	3,0 g (0,02 m)
azotan(III) sodu	1,4 g
kwas chlorowodorowy stęż.	6 cm ³
węglan sodu	5,0 g
wodorotlenek sodu	1,0 g

Aparatura:

mieszadło magnetyczne
dwie zlewki o poj. 100 cm³
krystalizator z lodem
termometr

Przygotowanie roztworu 2-naftolu:

Rozpuszcza się 2-naftol w mieszaninie 4 cm³ 30% wodorotlenku sodu, 5 g węglanu sodu i 40 ml wody. Roztwór ten ziębi się do temperatury 3 °C.

Diazowanie p-nitroaniliny:

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczonej na łaźni wodnej, rozpuszcza się 4-nitroanilinę w mieszaninie 6 cm³ wody i 6 cm³ stęż. kwasu solnego. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 80-90 °C przez około 20 min. w celu utworzenia chlorowodoru p.-nitroaniliny a następnie kolbę ustawia się na mieszadle magnetycznym i oziębia zimną wodą do temperatury pokojowej. Do tak oziębionej mieszaniny dodaje się niewielką ilość lodu i wprowadza się szybko 1,4 g czystego, suchego i drobno sproszkowanego azotanu(III) sodu, przy ciągłym mieszaniu. Następnie miesza się dalej, aż przejściowo wydzielający się osad ulegnie ponownemu rozpuszczeniu. Po dziesięciominutowym odstaniu się w lodzie przesącza się mieszaninę reakcyjną przez sączek karbowany, przy czym ilość pozostałego na sączku osadu powinna być minimalna, a przesącz zupełnie klarowny.

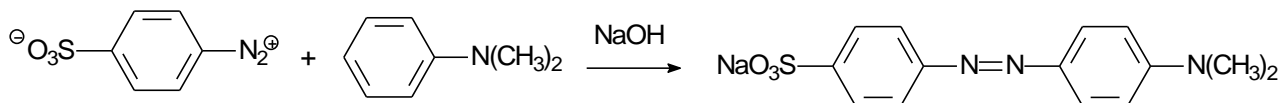
Sporządzanie barwnika:

Roztwór soli diazoniowej wlewa się do roztworu 2-naftolu przy ciągłym mieszaniu, tak by temperatura nie przekroczyła 8° C. Wydzielony czerwony osad, występujący w postaci pasty odsącza się na lejku Büchnera i suszy na powietrzu.

Temperatura topnienia produktu 238-240 °C.

Uwaga: Wymagana jest praca w rękawicach ochronnych pod wyciągiem.

Oranż metylowy (Heliantyna)



Odczynniki:

kwas sulfanilowy	2,1 g (0,01 m)
węglan sodu bezw.	0,5 g
N,N-dimetyloanilina	1,2 g (1,25 cm ³ , 0,01 m)
azotan(III) sodu	0,7 g
wodorotlenek sodu	1,25 g
kwas chlorowodorowy stęż.	

Aparatura:

trzy zlewki 100 cm³
pręcik szklany
łaźnia wodna
krystalizator z lodem
mieszadło magnetyczne

W zlewce o poj. 100 cm³ rozpuszcza się węglan sodu w 10 cm³ wody, dodaje kwas sulfanilowy i lekko ogrzewa na łaźni wodnej. Do oziębionego roztworu w łaźni lodowej (15 °C) dodaje się roztwór 0,8 g azotanu(III) sodu w 10 cm³ wody. Do otrzymanego roztworu wkrapla się, mieszając 2 cm³ roztworu stęż. kwasu solnego w 4 cm³ wody, utrzymując temperaturę 0 °C. Po 15 min sprawdza się obecność wolnego kwasu azotowego(III) papierkiem jodokrobiowym (pojawia się fioletowe zabarwienie). Do otrzymanego roztworu soli diazoniowej dodaje się energicznie mieszając, uprzednio sporządzonym roztworem 1,2 g N,N-dimetyloaniliny w 2 cm³ stęż. kwasu chlorowodorowego. Mieszaninę miesza się przez następne 15 min. Następnie wkrapla się roztwór 1,25 g NaOH w 4 cm³ wody. Po zakończeniu wkrapiania zawartość kolby ogrzewa się do rozpuszczenia oranżu metylowego wraz 2 g NaCl. Mieszaninę pozostawia się do ostygnięcia, a następnie oziębia się w łaźni lodowej. Wydzielona sól sodowa barwnika w postaci pięknych krystalicznych blaszek o barwie pomarańczowej. odsącza się na lejku Büchnera, dobrze odciska i dość czysty produkt przekrystalizowuje się z niewielkiej ilości wody.

Uwaga: Wymagana jest praca w rękawicach ochronnych pod wyciągiem.