

Szerves kémiai szintézismódszerek

8. Gyökös reakciók

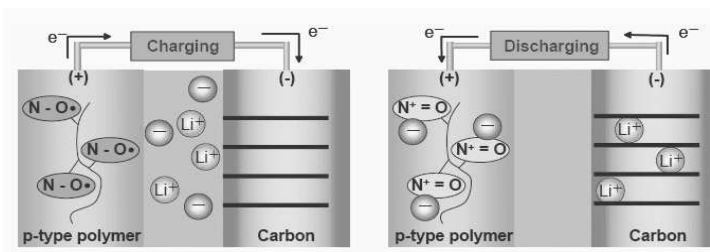
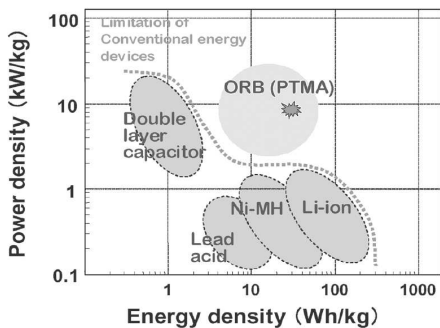
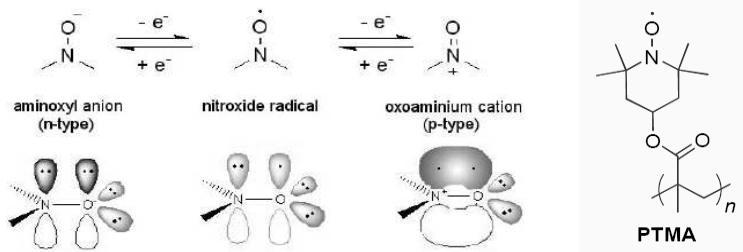
Kovács Lajos

Szerves szabad gyökökön alapuló akkumulátorok

NEC: 2005. december 7.

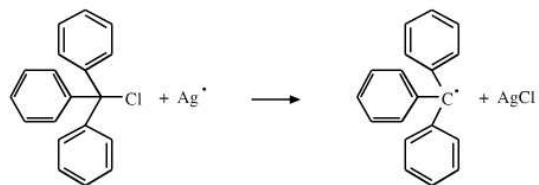


- 0,3 mm vastag
- 30 s alatt feltölthető
- hajlékony
- viszonylag nagy energiasűrűségű (1 mWh/cm²)
- nem tartalmaz nehézfémeket



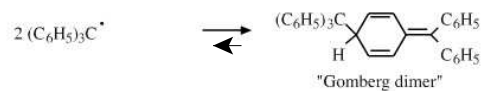
A gyökös reakciók felfedezése

Az első stabil szabad gyök: a trifenil-metil (tritol) gyök

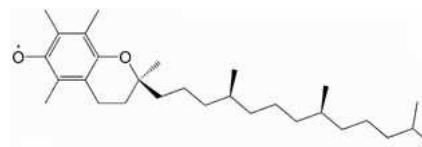


Triphenylmethyl chloride

Triphenylmethyl radical



Moses Gomberg
(1866-1947)



a tokoferolból származó
gyök szerkezete

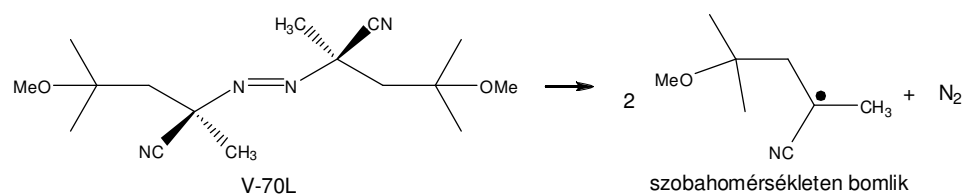
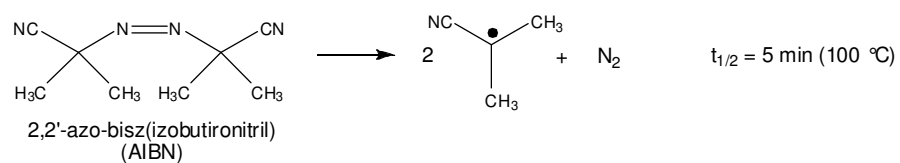
Kötésszociációs energiák

Homolitikus kötéshasadási energiák

| kötés | $D(A-B)$ (kJ/mol) | kötés | $D(A-B)$ (kJ/mol) | |
|-------|----------------------|-------|----------------------|-------------|
| H-H | 436 | C-O | 357 | |
| C-C | 348 | C=O | 694 | formaldehid |
| C=C | 610 | C=O | 736 | aldehidek |
| C≡C | 836 | C=O | 748 | ketonok |
| N-N | 163 | C-S | 272 | |
| N=N | 418 | C-F | 488 | |
| N≡N | 940 | C-Cl | 330 | |
| O-O | 155 | C-Br | 288 | |
| O=O | 498 | C-I | 216 | |
| S-S | 251 | H-C | 414 | |
| F-F | 150 | H-N | 389 | |
| Cl-Cl | 238 | H-O | 462 | |
| Br-Br | 188 | H-F | 560 | |
| I-I | 150 | H-Cl | 428 | |
| C-N | 305 | H-Br | 364 | |
| C=N | 614 | H-I | 297 | |
| C≡N | 890 | Co-C | 126 | |

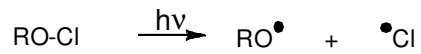
A gyökök előállítására használt módszerek 1.

Termikus gerjesztés

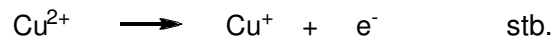
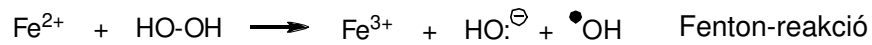


A gyökök előállítására használt módszerek 2.

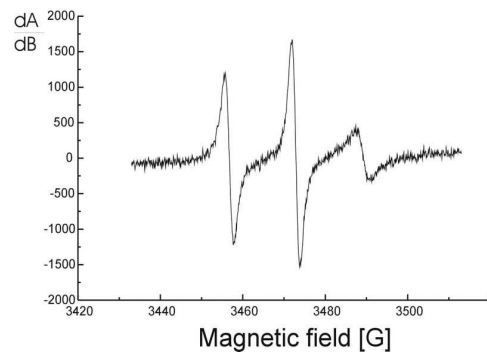
Fotokémiai gerjesztés



Redox folyamatok révén



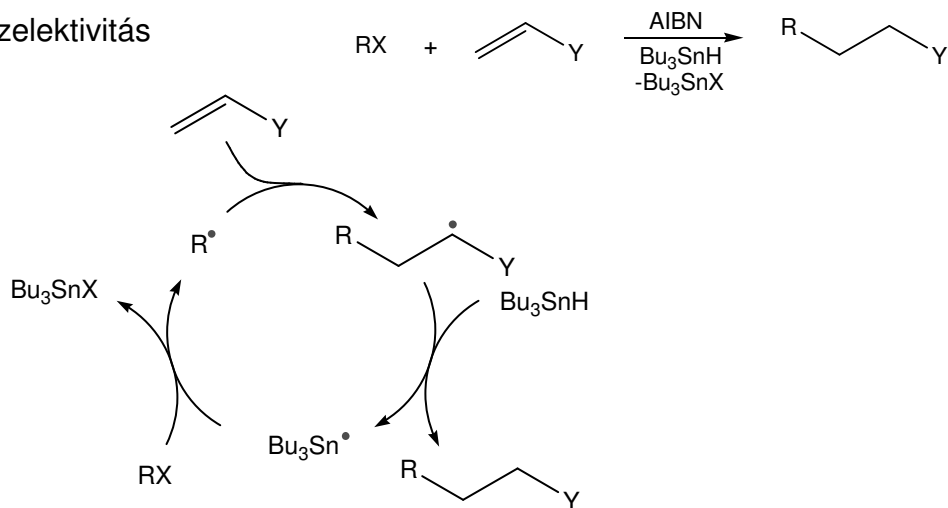
A gyökök elektron paramágnes rezonancia-spektroszkópia (EPR, elektron spinrezonancia, ESR) segítségével műszeresen is kimutathatók



A gyökös reakciók jellemzői

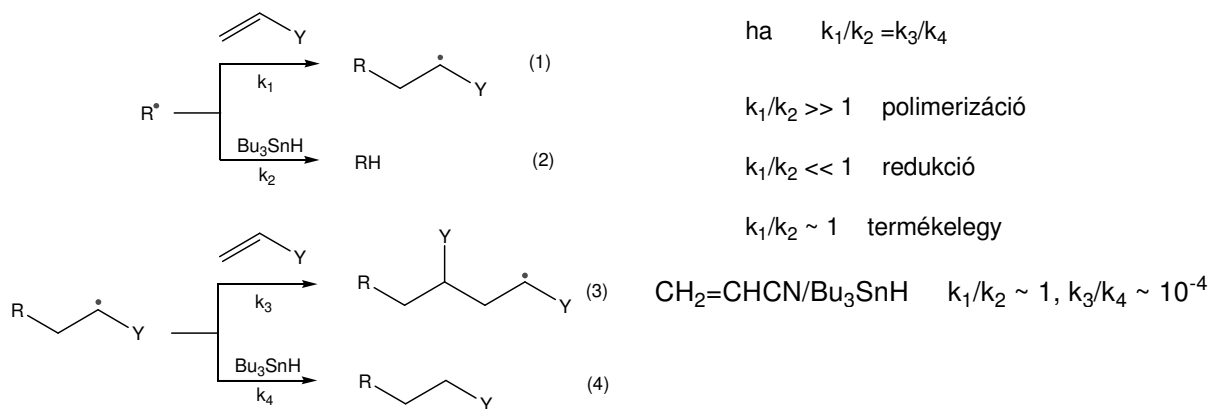
- Gyökökből keletkezhetnek semleges vegyületek (rekombináció)
 - $2 R\cdot \rightarrow R-R$
- Gyökökből keletkezhetnek gyökök (láncreakció)
 - pl. a metán klórozása

- Szelektivitás

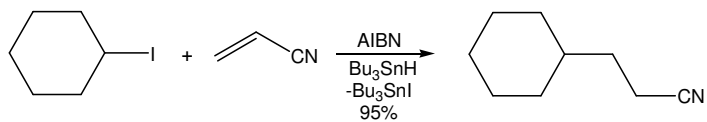


A gyökös reakciók jellemzői 2.

A részlépések jellemzői



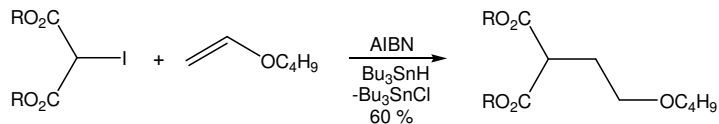
Az alkilgyökök nukleofil jellegűek és elektronhiányos alkénekkal reagálnak szívesen



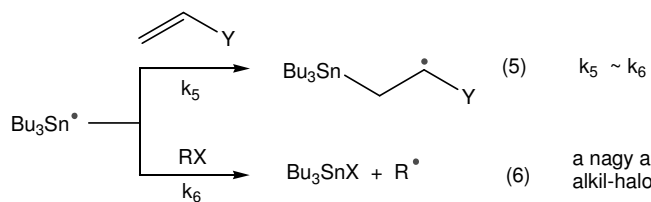
A gyökös reakciók jellemzői 3.

A részlépések jellemzői

Elektronvonzó szubsztituenseket tartalmazó gyökök elektronban gazdag alkénnel reagálnak szívesen



ha $[\text{CH}_2=\text{CHCN}]/[\text{Bu}_3\text{SnH}] \sim 10\text{-}100$,
akkor lehet hatékony C-C kötés kialakításra számítani



a nagy alkénfelesleg miatt csak reaktívabb
alkil-halogenid alkalmazása segíthet

A gyökös reakciók jellemzői 4.

Reaktivitás

- (a) $v_p = k_p [R][X]$ a tovaterjedés sebessége
(b) $v_t = k_t [R][R]$ a lánclezárás sebessége
(c) $1 < v_p/v_t = k_p [X] / k_t [R]$

tipikus értékek:

$$k_t \sim 10^9 - 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

$$[X] \sim 0,1 - 1 \text{ M}$$

$$[R] \sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ M}$$

ekkor

$$k_p > k_t [R]/[X] \sim 100 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

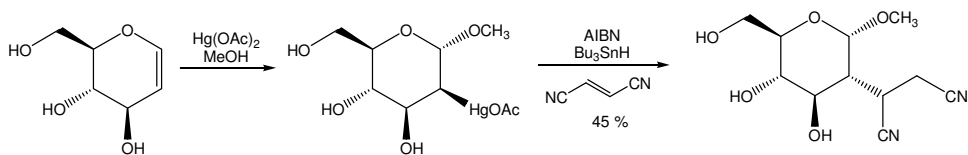
Reakciók

- addíciós reakciók
 - ▶ $R^\circ + AB \rightarrow RAB$
- szubsztitúciós (absztrakciós) reakciók
 - ▶ $R^\circ + AB \rightarrow RA + B^\circ$
- eliminációs (fragmentációs) reakciók
 - ▶ $RAB^\circ \rightarrow RA + B^\circ$
- átrendeződési reakciók
 - ▶ $RAB^\circ \rightarrow ARB^\circ$
 - ▶ ritkák
- elektrontranszfer reakciók
 - ▶ $R^\cdot + M^{n+} \rightarrow R^\circ + M^{(n-1)+}$

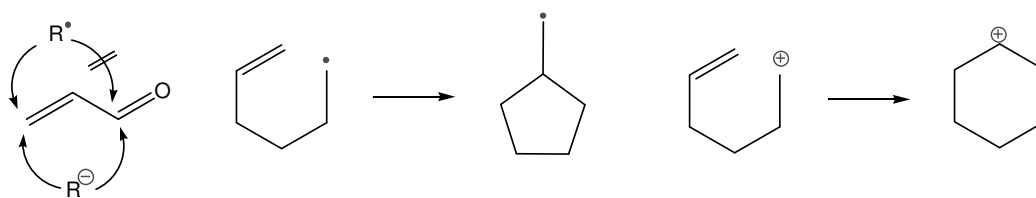
Az ionos és gyökös reakciók összehasonlítása

■ Kemoszelektivitás

- ▶ O-H, N-H, C=O kötések változatlanul maradnak
- ▶ nincs szükség védőcsoportokra



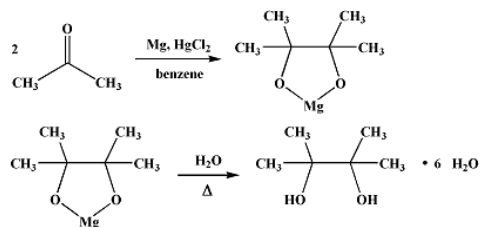
■ Regioszelektivitás



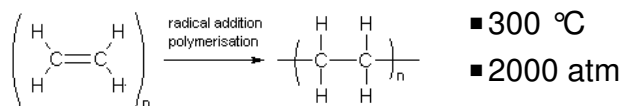
Gyökös reakciók

Szén-szén kötések kialakítása

- A pinakol reakció
 - szimmetrikus 1,2-dioldok szintézise



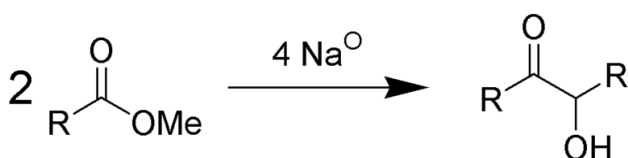
- Gyökös polimerizáció
 - poli(etilén) előállítása



Gyökös reakciók

Szén-szén kötések kialakítása 2.

- A Kolbe-reakció
 - karbonsavak elektrolízise enyhén lúgos közegben
 - $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^\cdot \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{CO}_2$
 - $2 \text{CH}_3^\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$ (90 %)
 - változó hozamok, néha meglepően jól működik
 - egészen hosszú szénláncú vegyületek készíthetők vele
 - aszimmetrikus vegyületek ritkán nyerhetők jó hozammal
-
- Az aciloin-kondenzáció
 - észterek átalakítása α -ketolokká (aciloinokká)

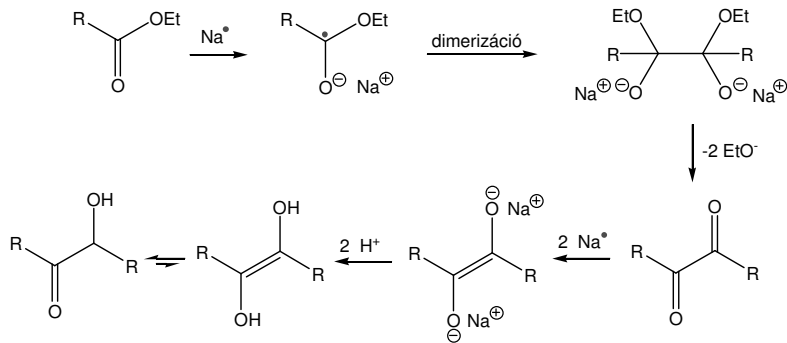


Adolph W. H. Kolbe
(1818–1884)

Gyökös reakciók

Szén-szén kötések kialakítása 3.

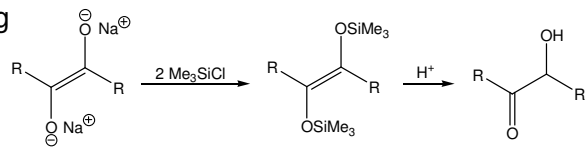
- Az aciloin-kondenzáció mechanizmusa



- Az alkoxid-ionok további reakciót indíthatnak el (pl. Dieckmann-kondenzáció), ezért gyakran trimetil-szilil-kloriddal eltávolítják

► $Me_3SiCl + EtO^- \rightarrow Me_3Si-OEt + Cl^-$

- az aciloin dianion is regálni fog

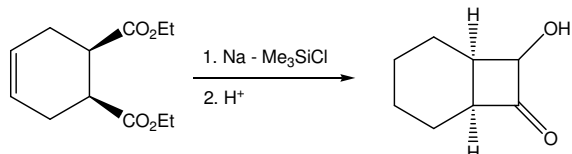
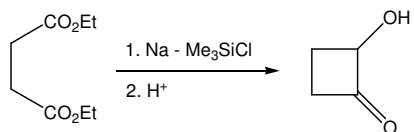


Gyökös reakciók

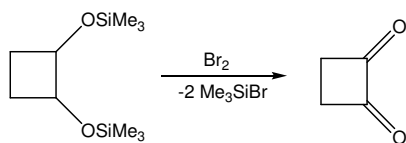
Szén-szén kötések kialakítása 4.

■ Az aciloin-kondenzáció felhasználása

- ▶ kis és nagy méretű gyűrűk egyaránt jó hozammal állíthatók elő
- gyűrűméret: 10-20, hozamok: 45-96 %



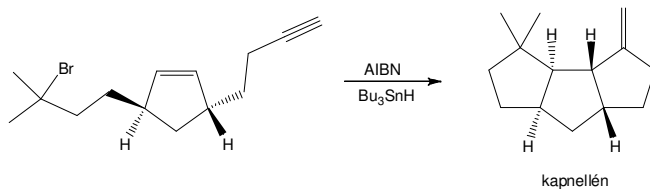
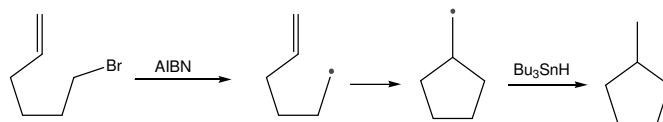
■ Az intermedier enoléter oxidálható 1,2-dionná



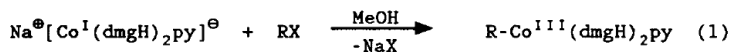
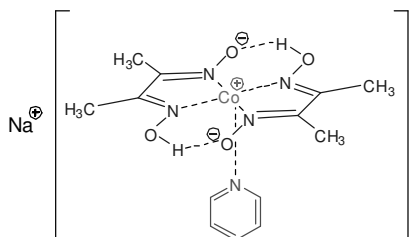
Gyökös reakciók

Szén-szén kötések kialakítása 5.

- Telítetlen halogenidek gyűrűzárása
 - szívesen képződnek öttagú gyűrűk
 - egészen komplex vegyületek szintetizálhatók

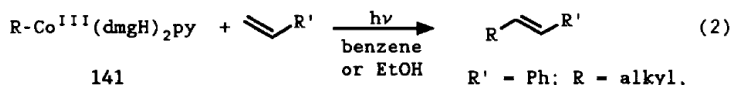


Gyökös reakciók. Szén-szén kötések kialakítása 6. Alkének gyökös lánchosszabbítása



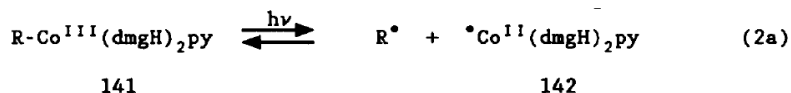
140

141



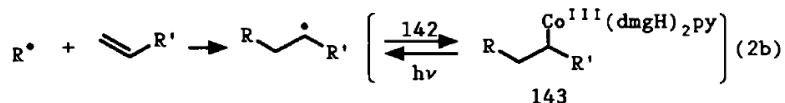
141

R' - Ph; R - alkyl,
sugar chain

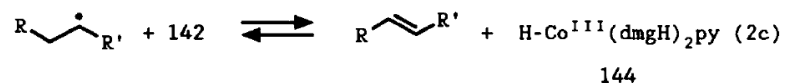


141

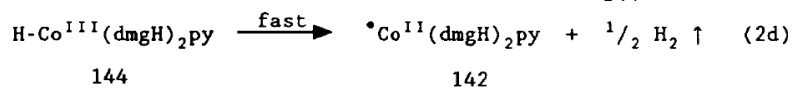
142



143



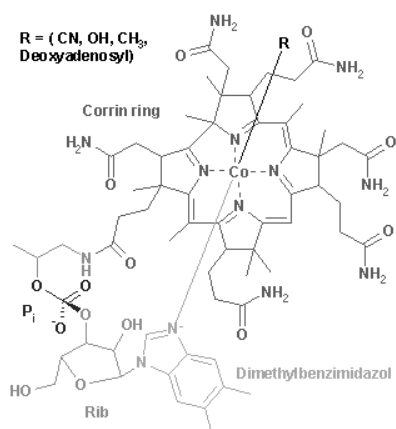
144



144

142

A B₁₂-vitamin és tulajdonságai

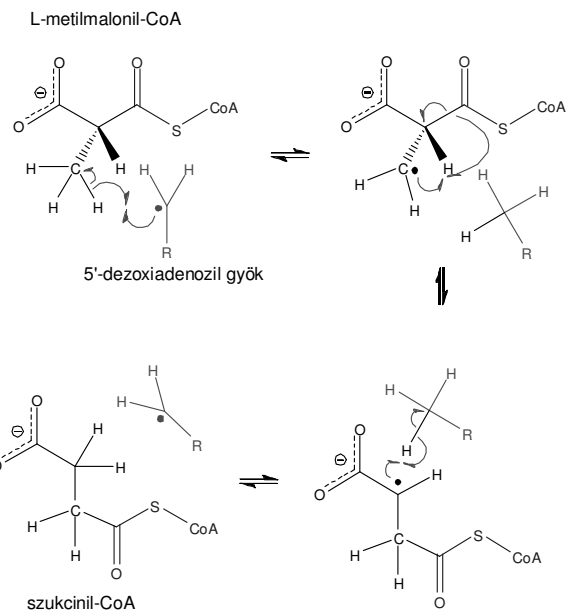
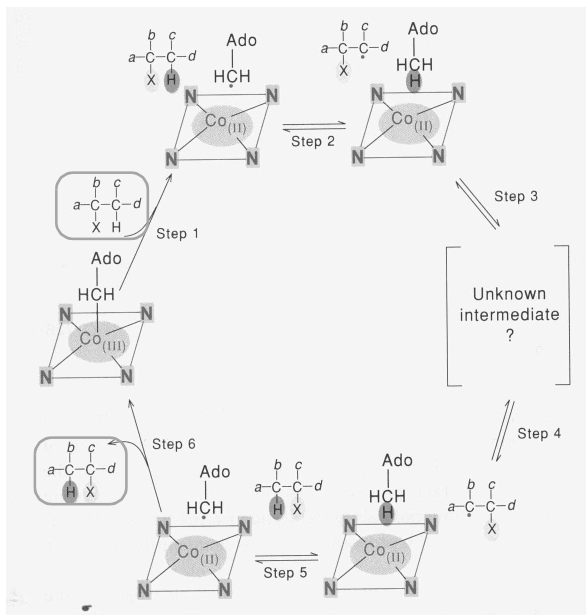


- A szervezetben található mennyisége 2-5 mg/fő (a májban)
- napi szükséglet: 1 µg
- baktériumok képesek előállítani
- az igen ritka természetes fémorganikus vegyületek egyike
- a benne található kobalt-szén kötés igen reaktív (D = 126 kJ/mol)

Biológiai szerep:

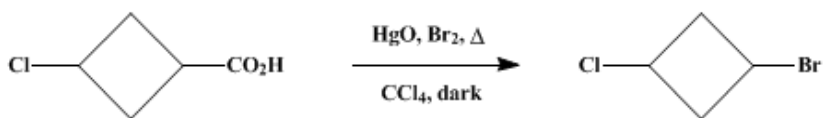
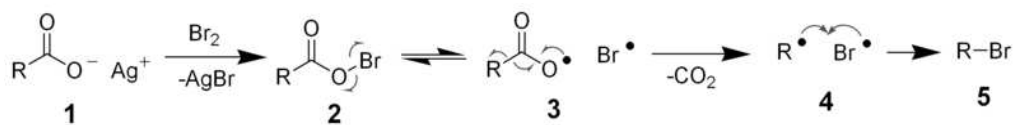
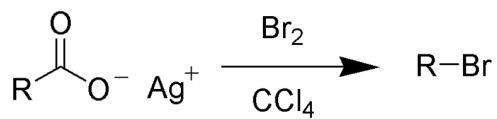
- átrendőzések katalizálása
- metilezés
- redukció (RNS → DNS)

A B₁₂-vitamin szerepe az intramolekuláris átrendeződésekben



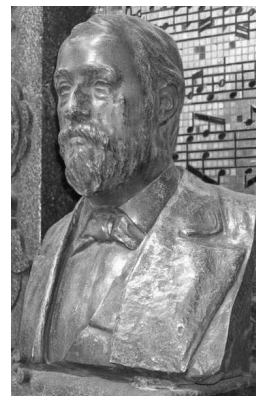
Gyökös reakciók. Szén-halogén kötések kialakítása

A Borogyin-Hunsdiecker-reakció



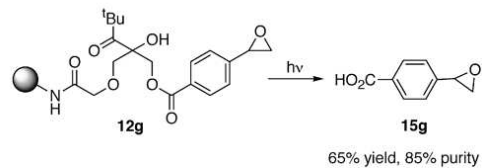
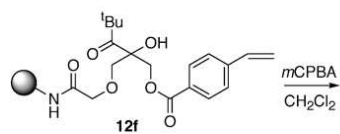
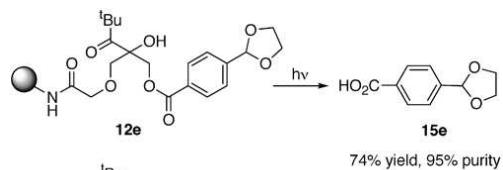
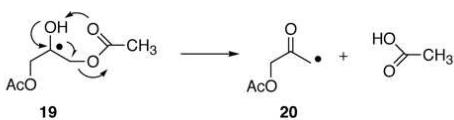
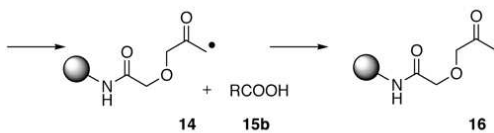
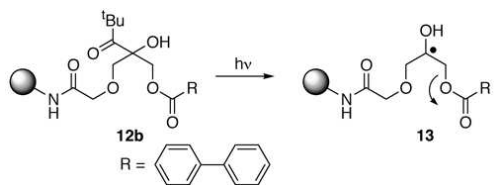
- A. Borogyin: 1861
- H. Hunsdiecker: 1942
- a hozamok ritkán haladják meg az 50 %-ot

Alekszander Porfirevics
Borogyin (1833–1887)



Felhasználás szilárd fázisú szintézisekben

Karbonsavak gyökös reakcióiban hasítható kapcsolóelemeként



Feladatok 1.

F8.1. Milyen termékek várhatók az alábbi reakciókból?

- 2-metil-propán + bróm (fény)
- toluol + N-bróm-szukcinimid
- ciklohexén + N-bróm-szukcinimid

Feladatok 2.

F8.2. Hogyan lehet előállítani 1,2-dimetil-ciklobután-1,2-diól gyökös reakció segítségével?

Feladatok 3.

F8.3. Hogyan lehet előállítani 1,4-difenilbutánt gyökös reakció segítségével?

Ajánlott olvasmányok

- R. O. C. Norman, J. M. Coxon (1993): Principles of organic synthesis. 3rd ed. Blackie Academic and Professional, London. 811 pages, pp. 523-560.
- J. R. Hanson (2002): Organic synthetic methods. Royal Society of Chemistry, Cambridge. 175 pages. pp. 64-70.
- C. Willis, M. Wills (1995): Organic synthesis. (Series Ed: S. G. Davies. Oxford Chemistry Primers, 31.) Oxford University Press, Oxford. 92 pages. pp. 4-5.
- B. Giese: Radicals in organic synthesis: formation of carbon-carbon bonds. Pergamon Press, Oxford, 1986. 294 pages.
- http://en.wikipedia.org/wiki/Radical_%28chemistry%29
- <http://www.colby.edu/chemistry/webmo/radcat.html>
- <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/triphen2.htm>
- <http://www.worldchanging.com/archives/003835.html>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Organic_radical_battery
- <http://www.nec.co.jp/press/en/0512/0701.html>
- <http://news.bbc.co.uk/1/hi/sci/tech/4545252.stm>
- http://en.wikipedia.org/wiki/Dowd-Beckwith_ring_expansion_reaction
- <http://www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/4433/132A/Radicals/index.htm>