

# Wurtzova reakcija

---

Purić, Marko

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:870448>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Marko Purić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# WURTZOVA REAKCIJA

## Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zagreb, 2022.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

11. srpnja 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

23. rujna 2022.

Mentor rada: doc. dr. sc. Đani Škalamera

Potpis:



## Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Povijesni pregled .....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Wurtzova reakcija.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2. Supstrati u Wurtzovoj reakciji .....</b>	<b>4</b>
2.2.1. Halogenalkani.....	4
2.2.2. Aril-halogenidi.....	5
<b>2.3. Mehanizam Wurtzove reakcije.....</b>	<b>6</b>
2.3.1. Radikalni mehanizam.....	6
2.3.2. Organoalkalijski mehanizam .....	7
<b>2.4. Mehanizam nastajanja nusprodukata u Wurtzovoj reakciji.....</b>	<b>10</b>
2.4.1. Reakcija klorbenzena s elementarnim natrijem .....	11
2.4.2. Reakcija jodmetana i jodetana te smjese jodmetana i jodetana s natrijem .....	13
<b>2.5. Primjena Wurtzove reakcije .....</b>	<b>16</b>
2.5.1. Reakcije ciklizacije.....	16
2.5.2. Sinteza polimera adamantana.....	17
2.5.3. Spojevi silicija.....	18
<b>2.6. Zaključak .....</b>	<b>19</b>
<b>2.7. Popis kratica .....</b>	<b>20</b>
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>21</b>



## § Sažetak

Ovaj završni rad predstavlja pregled literature na temu Wurtzove reakcije koju je 1855. godine otkrio francuski kemičar Adolphe Charles Wurtz, a u to vrijeme bila je jedina poznata reakcija za stvaranje nove ugljik-ugljik veze. Prezentirane su osnovne činjenice o reakciji i supstratima koji u njoj sudjeluju te je opisan mehanizam reakcije i eksperimentalna uporišta koja takav mehanizam potvrđuju. S obzirom da je reakcija praćena nastajanjem velikog broja nusprodukata koji značajno smanjuju njeno iskorištenje, a put njihovog nastanka ovisi o samom sustavu, navedeni su i primjeri nusprodukata iz literature kao i detaljan mehanizam njihovog nastanka.

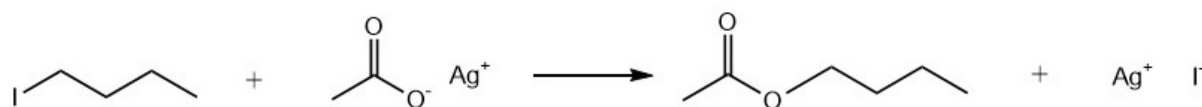


## § 1. UVOD

### 1.1. Povijesni pregled

Charles Adolphe Wurtz (1817. – 1884.) bio je francuski kemičar koji je zaslužan za otkriće etilamina, etan-1,2-diola te aldolne reakcije, a sredinom 19. stoljeća bavio se i sintezom te proučavanjem reakcija derivata butan-1-ola. Butan-1-ol prvi put je izolirao iz komercijalno dostupnog proizvoda nazvanog „amyl alcool brut“ koji je dobiven destilacijom fermenta melase šećerne repe.<sup>1</sup>

Proučavao je reakcije jodbutana kao derivata butan-1-ola. Neke od njih bile su reakcije esterifikacije u kojima je, na primjer, iz jodbutana i srebrova acetata dobio butil-acetat i srebrov jodid (slika 1).



Slika 1. Jednadžba reakcije jodbutana sa srebrovim acetatom

Wurtz je primijetio da u reakciji jodbutana s elementarnim natrijem dolazi do nastajanja viših homologa ugljikovodika od butana (slika 2), što je pokazao u svom radu iz 1855. godine.<sup>2</sup>



Slika 2. Jednadžba nastajanja jednog od produkata reakcije jodbutana s elementarnim natrijem

Kasnije je takva reakcija u kojoj iz halogenalkana i elementarnog natrija nastaju viši homolozi ugljikovodika i natrijevi halogenidi nazvana Wurtzovom reakcijom.

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Wurtzova reakcija

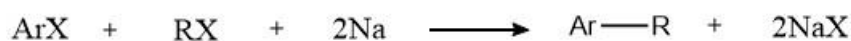
Wurtzova reakcija je u najjednostavnijem slučaju organska reakcija u kojoj iz dva ekvivalenta halogenalkana u reakciji s elementarnim natrijem u bezvodnom mediju nastaje jedan ekvivalent dimera izvedenog iz polaznih spojeva te dva ekvivalenta pripadajućeg natrijevog halogenida (slika 3).



Slika 3. Općeniti prikaz Wurtzove reakcije

Reakcija se provodi u bezvodnom otapalu, a u tu svrhu se najčešće koristi suhi eter. Bezvodno otapalo je nužno jer u reakciji sudjeluje elementarni natrij koji u kontaktu s vodom reagira burno u egzotermnoj reakciji dajući elementarni vodik.

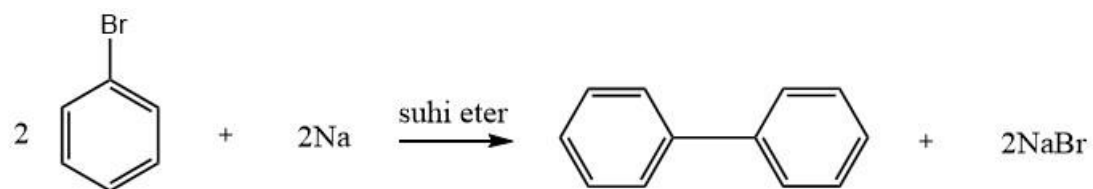
Wurtzovu reakciju je šezdesetih godina proširio njemački kemičar Wilhelm Rudolph Fittig (1935. – 1910.) uočivši da u reakciji halogenalkana i aril-halogenida s elementarnim natrijem u bezvodnom eteru nastaju alkil-benzeni (slika 4).<sup>3</sup>



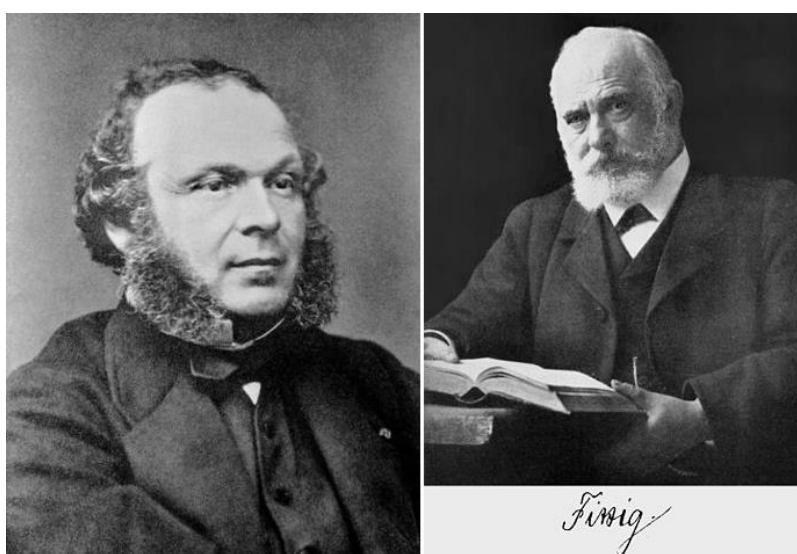
Slika 4. Općeniti prikaz Wurtz-Fittigove reakcije

Zbog ovog proširenja je reakciju u kojoj umjesto dva ekvivalenta halogenalkana reagira jedan ekvivalent halogenalkana i jedan ekvivalent aril-halogenida uobičajnije zvati Wurtz-Fittigovom, a ne Wurtzovom reakcijom.

Na ovaj način Fittig je prvi put sintetizirao bifenil reakcijom brombenzena s elementarnim natrijem u bezvodnom eteru (slika 5).



Slika 5. Jednadžba reakcije brombenzena s elementarnim natrijem u bezvodnom eteru



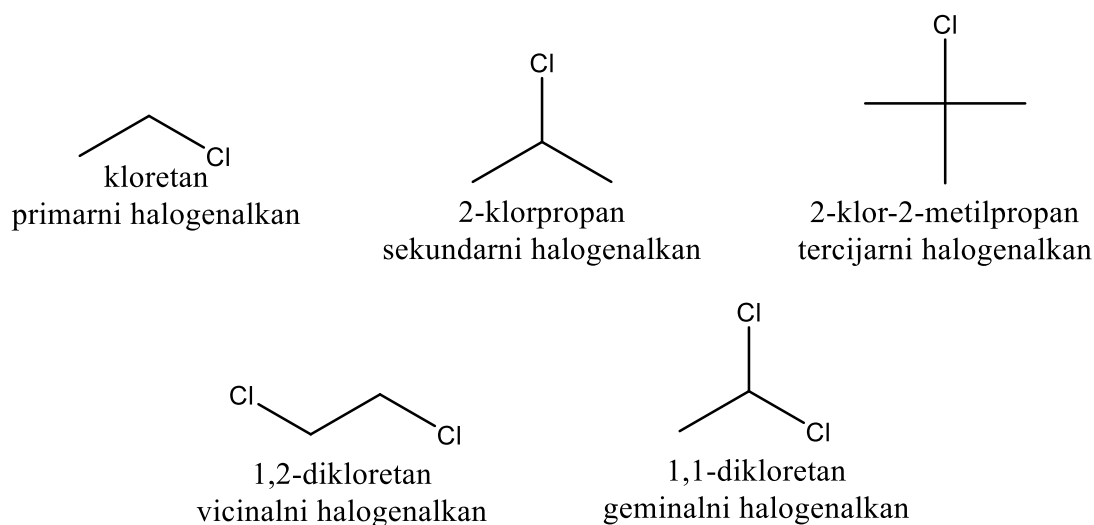
Slika 6. Charles Adolphe Wurtz (lijevo) i Wilhelm Rudolph Fittig (desno)

## 2.2. Supstrati u Wurtzovoj reakciji

### 2.2.1. Halogenalkani

Halogenalkani ili alkil-halogenidi su skupina organskih spojeva opće formule RX u kojima je barem jedan atom elementa 17. skupine periodnog sustava vezan na ugljikovodični dio molekule. Ukoliko je ugljikovodični dio molekule cikličke strukture, onda se radi o cikličkom halogenalkanu.

Halogenalkane je moguće podijeliti prema broju i načinu vezanja halogenog elementa te prema broju ugljikovih atoma vezanih na atom ugljika koji ostvaruje vezu ugljik-halogen. Tada možemo govoriti o vicinalnim i geminalnim halogenalkanima odnosno primarnim, sekundarnim i tercijarnim halogenalkanima (slika 7).



Slika 7. Podjela halogenalkana prema broju ugljikovih atoma vezanih za ugljikov atom koji ostvaruje vezu ugljik-halogen te prema načinu vezivanja atoma halogena

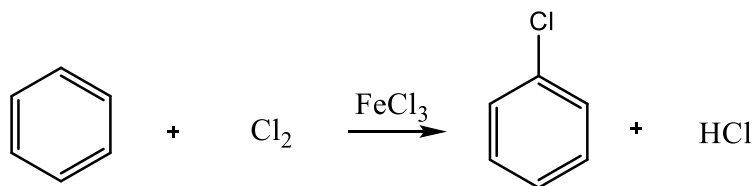
Halogenalkani imaju više temperature tališta i vrelišta od alkana iz kojih su izvedeni. U vodi se ne otapaju ili se otapaju jako slabo, a otapaju se u organskim otapalima. Najjednostavniji način pripreme halogenalkana je sinteza iz alkana i halogena pod utjecajem ultraljubičastog zračenja u reakciji radikalne supstitucije ili halogeniranja.

Reakcije u kojima halogenalkani najčešće sudjeluju su reakcije nukleofilne supstitucije ili eliminacije. Reakcije nukleofilne supstitucije se ovisno o supstratima i reakcijskim uvjetima mogu odvijati  $S_N1$  ili  $S_N2$  mehanizmom dok se reakcije eliminacije odvijaju  $E1$  ili  $E2$  mehanizmom. Reaktivnost im se u pravilu povećava povećanjem atomskog broja halogena u nizu  $F < Cl < Br < I$ .

### 2.2.2. Aril-halogenidi

Aril-halogenidi su skupina organskih spojeva u kojima je jedan ili više atoma halogena izravno vezan na aromatski prsten. Aril-halogenidi se kao i halogenalkani u pravilu ne otapaju ili jako slabo otapaju u vodi, a otapaju se u organskim otapalima.

Mogu se dobiti zamjenom atoma vodika atomom halogena uz katalizator u reakcijama elektrofilne aromatske supstitucije (slika 8).



Slika 8. Dobivanje klorbenzena kloriranjem benzena uz katalizator željezov(III) klorid

Osim u metodama dobivanja, od halogenalkana se razlikuju u reaktivnosti i vrstama reakcija u koje ulaze. Manje su reaktivni od halogenalkana, a reakcije supstitucije halogena se odvijaju mehanizmom nukleofilne aromatske supstitucije. Reaktivnost im se za razliku od halogenalkana u pravilu smanjuje povećanjem atomskog broja halogena u nizu  $F > Cl > Br > I$ .

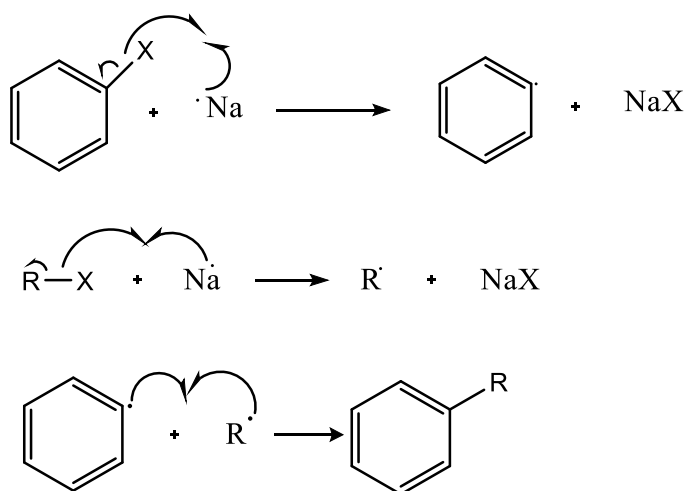
### 2.3. Mehanizam Wurtzove reakcije

Mehanizam Wurtzove odnosno Wurtz-Fittigove reakcije može uključivati nastajanje radikala ili organometalnih tj. organonatrijevih spojeva kao međuprodukata. Kojim mehanizmom će se reakcija odvijati ovisi o supstratima koji ulaze u reakciju te o uvjetima u kojima se reakcija izvodi što uključuje izbor otapala te temperaturu i tlak tj. vrstu faze u kojoj se reakcija odvija.<sup>4</sup>

Iako mehanizam ove reakcije načelno nije kompliciran, u reakcijama obično nastaju složene smjese produkata što je posljedica nastajanja u pravilu iznimno reaktivnih vrsta koje često u reakciju ulaze i sa samim otapalom. U ovom poglavlju biti će objašnjen mehanizam reakcije ukoliko se ona odvija uključujući radikale, odnosno uključujući organometalne spojeve kao međuprodukte.

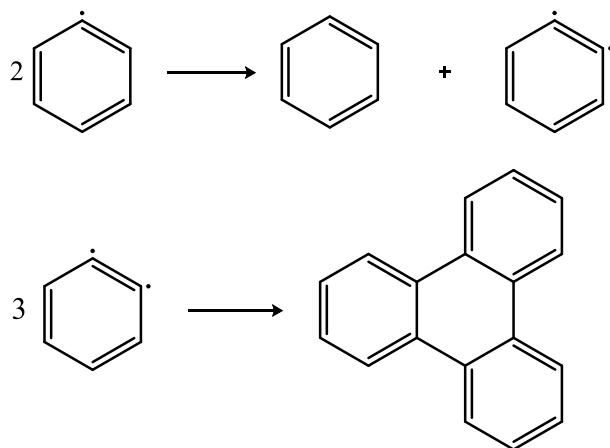
#### 2.3.1. Radikalni mehanizam

U jednom od dva moguća mehanizma Wurtzove reakcije u prvom koraku u reakciju ulaze halogenalkan i natrij pri čemu dolazi do homolitičkog cijepanja veze ugljik-halogen i nastajanja alkil-radikala i natrijevog halogenida. U drugom koraku dolazi do asocijacije dva radikala i nastajanja  $\sigma$ -veze (slika 9).<sup>5</sup>



Slika 9. Radikalni mehanizam prikazan na primjeru Wurtz-Fittigove reakcije

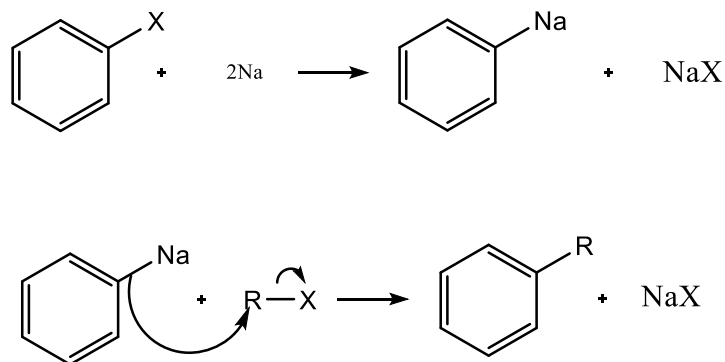
Ovakav mehanizam potvrđen je izolacijom produkata čije je nastajanje moguće objasniti samo postojanjem radikala kao međuprodukata. Tako je na primjer iz reakcijske smjese koja je sadržavala klorbenzen i elementarni natrij kao produkt izoliran trifenilen. Nastajanje trifenilena moguće je objasniti nastajanjem fenil-radikala (Slika 10.).<sup>6</sup>



Slika 10. Nastajanje trifenilena iz fenil-radikala u reakcijskoj smjesi klorbenzena i natrija pri uvjetima Wurtz-Fittigove reakcije

### 2.3.2. Organoalkalijski mehanizam

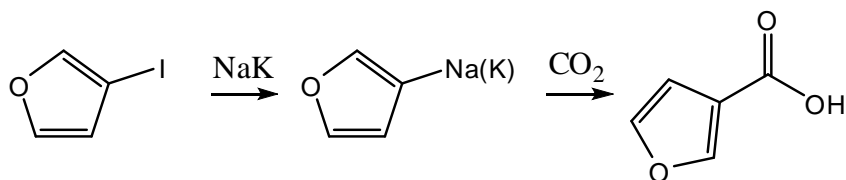
Drugi mehanizam kojim je moguće objasniti napredovanje Wurtzove reakcije u prvom koraku uključuje nastajanje organonatrijevog spoja iz jednog ekvivalenta halogenalkana i dva ekvivalenta elementarnog natrija. Tako nastali organonatrijev spoj iznimno je reaktivan, ponaša se kao jak nukleofil i dobar je donor alkilne skupine. Organonatrijev spoj u drugom koraku  $S_N2$  mehanizmom napada drugi ekvivalent halogenalkana pri čemu dolazi do nastajanja nove veze ugljik-ugljik (slika 11).<sup>5</sup>



Slika 11. Organoalkalijski mehanizam

Ovakav mehanizam je potvrđen sintezom inače nestabilnih organonatrijevih spojeva u uvjetima u kojima se odvija Wurtzova reakcija ili indirektno sintezom derivata takvih spojeva obradom reakcijske smjese, na primjer s ugljikovim(IV) oksidom.

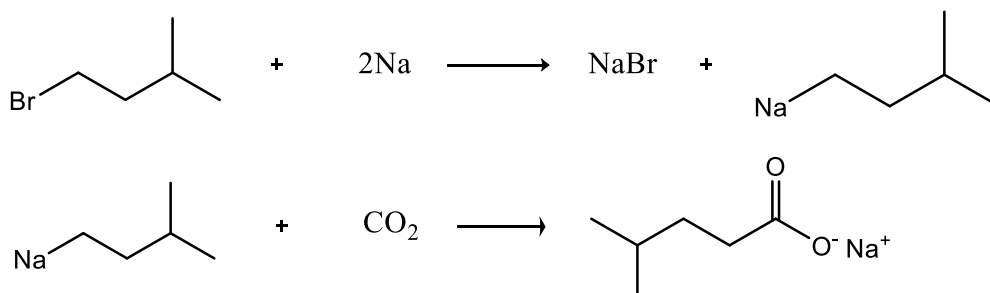
Tako je na primjer reakcijom 3-jodfurana i slitine natrija i kalija pripremljen 3-furilnatrij odnosno 3-furilkalij. Reakcijska smjesa obrađena je ugljikovim(IV) oksidom (slika 12) te je izolirana 3-furanska kiselina.<sup>7</sup>



Slika 12. Dobivanje 3-furanske kiseline iz 3-furilnatrija ili 3-furilkalija pri uvjetima Wurtzove reakcije

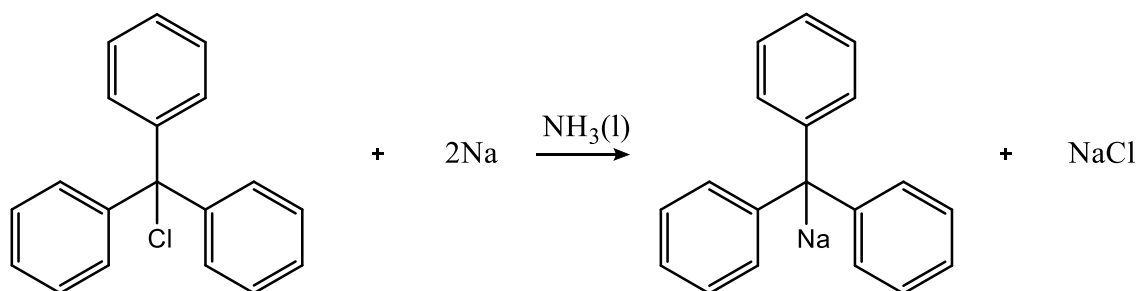
Analogno prethodnom primjeru izolirana je izovalerijanska kiselina (slika 13) iz reakcijske smjese koja sadrži 1-brom-3-metilbutan i elementarni natrij obradom plinovitim ugljikovim(IV) oksidom.<sup>4</sup>





Slika 13. Dobivanje izovalerijanske kiseline iz 1-brom-3-metilbutilnatrija obradom reakcijske smjese ugljikovim(IV) oksidom pri uvjetima Wurtzove reakcije

Zamjena suhog etera kao otapala tekućim amonijakom također favorizira odvijanje reakcije organoalkalijskim, a ne radikalnim mehanizmom. Pokazano je da reakcijom elementarnog natrija i trifenilmetil-klorida u tekućem amonijaku dolazi do nastajanja trifenilmetilnatrija (slika 14) koji je zahvaljujući rezonancijskoj stabilizaciji stabilan pri uvjetima na kojima se reakcija odvija.<sup>4</sup>

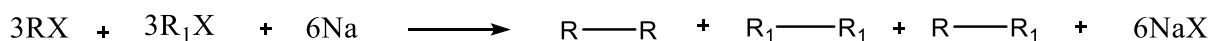


Slika 14. Reakcija u tekućem amonijaku kao otapalu favorizira odvijanje organoalkalijskog mehanizma

## 2.4. Mehanizam nastajanja nusprodukata u Wurtzovoj reakciji

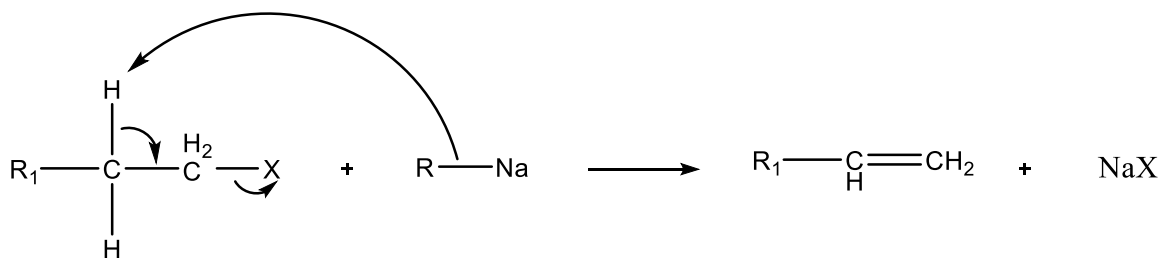
Wurtzova reakcija u kojoj iz halogenalkana i natrija u odgovarajućem mediju nastaje ugljikovodik s produženim lancem u reakciji stvaranja veze ugljik-ugljik često nije realan slučaj. Ova reakcija samo u rijetkim slučajevima ima sintetsku primjenu i daje dobra iskorištenja zbog nusprodukata čiji mehanizam nastajanja može biti objašnjen velikim brojem reakcija koje često uključuju nastajanje radikala.

Reakcija se u pravilu koristi za sintezu ugljikovodičnih lanaca s parnim brojem ugljikovih atoma jer upotrebom dvaju različitih halogenalkana kao supstrata nastaje smjesa ugljikovodika (slika 15) čije se komponente ne mogu razdvojiti zbog sličnih kemijskih i fizikalnih svojstava.



Slika 15. Nastajanje smjese produkata sličnih fizikalnih svojstava u reakciji dva ekvivalenta različitih halogenalkana

Organonatrijevi spojevi koji u Wurtzovoj reakciji nastaju kao međuproducti ponašaju se kao jake baze koje mogu neizreagiranoj molekuli halogenalkana oduzeti proton zbog čega često dolazi do nastajanja pripadajućih alkena kao međuproducta.<sup>8</sup> Nastajanje ovakvih međuproducta tj. dehidrogenhalogeniranje halogenalkana u prisutnosti jake baze događa se E2 mehanizmom (slika 16).



Slika 16. Mehanizam nastajanja alkena kao međuproducta u Wurtzovoj reakciji

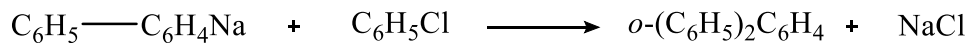
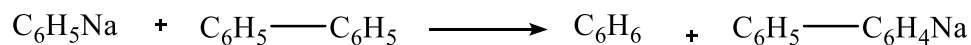
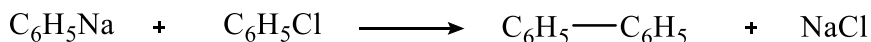
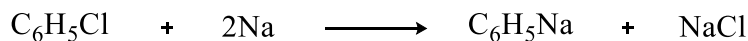
Alkeni i smjese alkana nisu jedini nusprodukti Wurtzove reakcije. Alkil-radikali i aril-radikali koji u reakciji nastaju kao međuprodukti iznimno su reaktivne vrste koje u koliziji s drugim molekulama u sustavu mogu dati čitav niz različitih produkata. Zbog toga će u nastavku poglavlja 2.4. biti opisana dva primjera reakcija i njihovih realnih produkata prijavljenih u literaturi.<sup>6,7</sup>

#### 2.4.1. Reakcija klorbenzena s elementarnim natrijem

Reakcija klorbenzena i elementarnog natrija provedena je uz upotrebu klorbenzena kao supstrata, ali i otapala pri temperaturi vrelišta klorbenzena. Kao jedan od produkata izoliran je bifetil uz iskorištenje reakcije od otprilike 20 %. Uz bifetil su sakupljanjem različitih frakcija između 126 °C i 250 °C pri destilaciji vodenom parom prvo izolirani, a zatim kao produkti okarakterizirani veća količina benzena, *o*-difetilbenzen, trifetil, *o,o'*-difetilbifetil, manja količina *p*-difetilbenzena i sirupasta smjesa koja se sastojala od ugljikovodika empirijske formule identične okarakteriziranim spojevima, a čija struktura nije utvrđena.

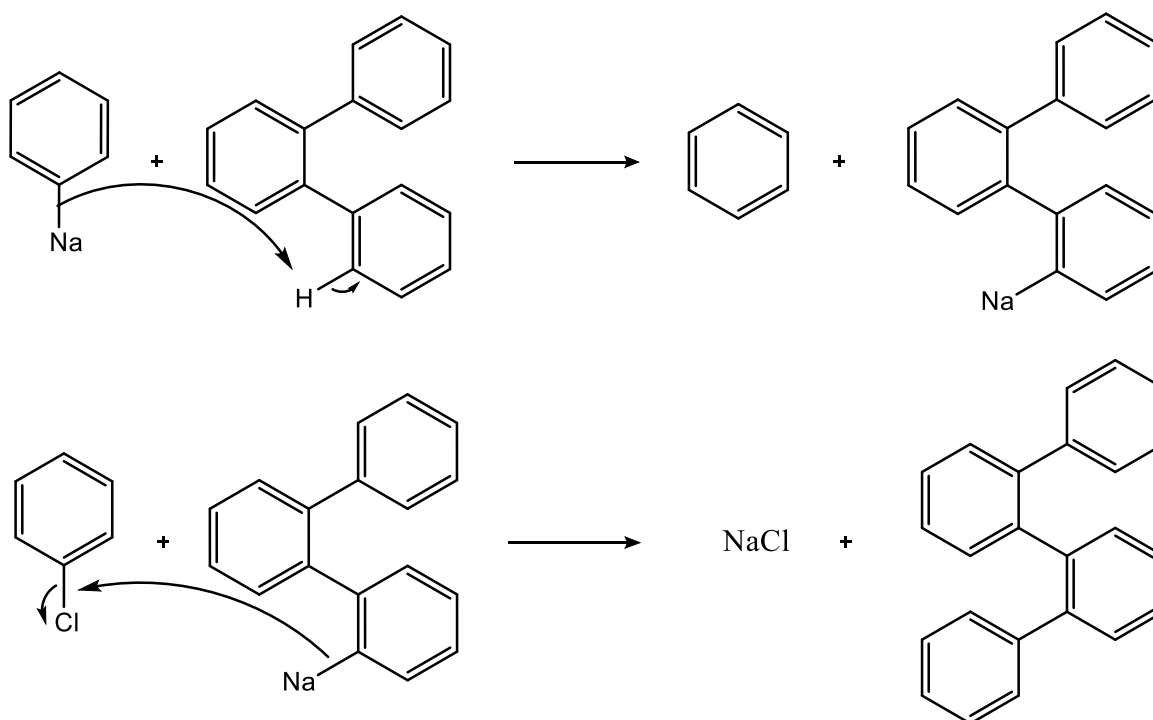
Nastajanje bifetila moguće je objasniti radikalskim mehanizmom u kojem iz dva fenil-radikala asocijacijom nastaje bifetil, a isto tako i nukleofilnim napadom fenilnatrija na klorbenzen. Nastajanje ostalih produkata ove reakcije može se objasniti reakcijama izmjene natrija vodikom između aril-natrijevih spojeva i aromatskih ugljikovodika ili reakcijama koje uključuju asocijacije radikala.

Nastajanje difetilbenzena može se objasniti reakcijom u kojoj dolazi do migracije natrija s fenilnatrija na bifetil. U takvoj reakciji je natrij iz fenilnatrija zamijenjen vodikom iz bifetila i obrnuto pri čemu dolazi do nastajanja bifetilnatrija i benzena koji je u smjesi produkata izoliran u većoj količini. Dobiveni bifetilnatrij može izvršiti nukleofilni napad na klorbenzen dajući *o*-difetilbenzen (slika 17).



Slika 17. Mehanizam nastajanja difenilbenzena u reakciji klorbenzena s natrijem

Na sličan način može se objasniti nastajanje difenilbifenila. Migracijom natrija s fenilnatrija na *o*-difenilbenzen nastati će benzen i *o*-difenilbenzilat. Reakcijom klorbenzena s *o*-difenilbenzilat nastaje difenilbifenil (slika 18).

Slika 18. Mehanizam nastajanja *o,o'*-difluorenila u reakciji klorbenzena s natrijem

Nastajanje trifenilena ne može se objasniti na prethodno opisan način, već interakcijom dva fenil-radikala pri čemu nastaje slobodni fenilen. Kondenzacijom fenilen-diradikala nastaje trifenilen (Slika 10.). Fenilen ne mora nužno kondenzirati dajući trifenilen, već može ući u reakciju s fenil-radikalom ponovno dajući *o*-difenilbenzen ili *o,o'*-difluorenil čiji je mehanizam nastanka već objašnjen na drugačiji način.

### 2.4.2. Reakcija jodmetana i jodetana te smjese jodmetana i jodetana s natrijem

Proveden je niz reakcija jodmetana s natrijem, jodetana s natrijem i smjese ekvimolarnih količina jodmetana i jodetana s natrijem pri temperaturi od 320 °C i tlaku od 200 mmHg. Plinoviti produkti su sakupljeni ukapljivanjem u tekućem dušiku nakon čega su odvojene frakcije reakcijske smjese pri 77 K, 142 K, 195 K i 228 K. Dobivene frakcije su analizirane te su za frakcije sakupljene u reakciji jodmetana i jodetana s natrijem dobiveni podatci prikazani u Tablici 1.

Tablica 1. Produkti reakcije ekvimolarnih količina jodmetana i jodetana s natrijem pri 320 °C i 200 mmHg dobiveni frakcijskom destilacijom reakcijske smjese

rashladni medij	$T / K$	produkti dobiveni iz reakcijske smjese
tekući dušik	77	vodik, metan
<i>s</i> -BuCl	142	metan, eten, etan, etin
suhi led + toluen	195	eten, etan, propen, propan
klorbenzen	228	propen, propan, buten, butan

Iz tablice je vidljivo da pojedine frakcije u pravilu sadržavaju ugljikovodike s istim brojem ugljikovih atoma, što je posljedica bliske temperature vrelišta ugljikovodika s istim brojem ugljikovih atoma. Osim plinovitih produkata navedenih u Tablici 1., izolirana je i krutina koja se nalazila u smjesi s neizreagiranim natrijem i dobivenim natrijevim jodidom. Nađeno je da se izolirana krutina koja bi izgledom mogla biti ugljik ne otapa u etanolu, dietil-eteru, tetralinu, acetonu ni benzenu te da se ne radi o polimetilenu. Volhardovom titracijom određena je količina natrijeva jodida dobivena u pojedinim pokusima te je nađeno da se iskorištenje reakcije u pojedinim pokusima kretalo između 10 % i 40 %.

S obzirom da u reakcijama nije korišteno otapalo, izbjegnuti su nusprodukti koji bi eventualno mogli nastati u reakcijama s otapalom što nije rijedak slučaj u Wurtzovoj reakciji. Reakcija se odvijala u plinskoj fazi što u pravilu pogoduje odvijanju reakcija koje uključuju nastajanje radikala. To je i u skladu s podacima dobivenima analizom distribucije plinovitih produkata (tablica 2) iz kojih vidimo da u reakcijama nastaju komplicirane smjese kao posljedica generiranja radikala u gotovo proizvoljnim proporcijama.

Tablica 2. Distribucija plinovitih produkata u četiri različita pokusa provedena reakcijom odgovarajućeg halogenalkana i natrija pri 320 °C i 200 mmHg

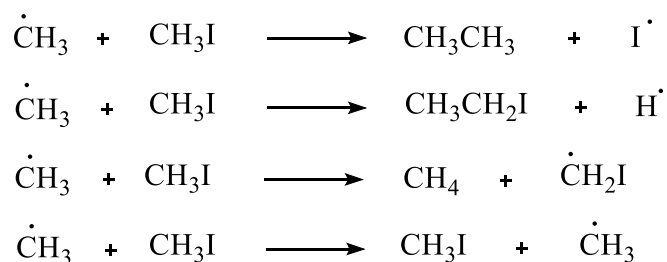
korišteni halogenalkan	MeI	EtI	MeI + EtI	MeI + EtI
% vodika	7,0	5,5	2,3	4,5
% metana	64,1	3,9	42,7	42,9
% etena	1,9	12,7	8,3	6,8
% etana	27,0	51,1	20,3	19,9
% propena		2,7	1,7	0,8
% propana		15,2	16,1	12,5
% butena		1,3	0,9	0,8
% butana		7,6	7,7	11,8

Prvi korak u reakciji jodmetana s natrijem je nastajanje metilnih radikala na površini metala dok se ostale reakcije osim nastajanja elementarnog ugljika koji je nađen na površini neizreagiranog natrija i dobivenog natrijevog jodida događaju u plinskoj fazi (slika 19).



Slika 19. Prvi korak u reakciji jodmetana i natrija pri 320 °C i 200 mmHg

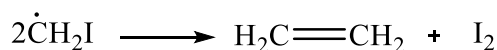
Proučavajući distribuciju produkata možemo primijetiti da tako nastali metil-radikali ne ulaze u reakcije asocijacije i disproporcioniranja već u koliziji s neizreagiranim jodmetanom (koji u reakcijskoj smjesi ima puno veći parcijalni tlak od metil-radikala) propagiraju nastajanje novih radikala i metana te etana (slika 20).



Slika 20. Nastajanje metana i etana te novih radikala u koliziji metil-radikala s jodmetanom

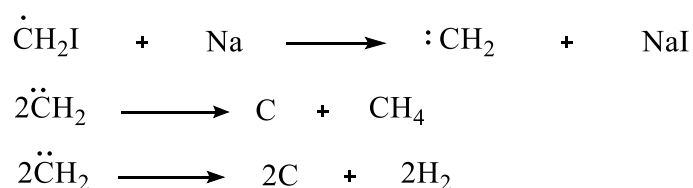
Reakcija u kojoj iz metil-radikala i jodmetana nastaju jodetan i atomarni vodik je od gore navedenih jedina reakcija s endotermnim karakterom. Ukoliko se takva reakcija odvija, onda se sav tako nastali atomarni vodik zbog svoje male mase u gornjim dijelovima aparature reakcijama asocijacije pretvara u molekule vodika.

Nastali jodmetil-radikal na površini natrija može ući u reakciju s drugim jodmetil-radikalom dajući eten i elementarni jod (slika 21).



Slika 21. Nastajanje etena iz jodmetil-radikala

Otpuštanjem joda na površini natrija iz jodmetil-radikala pri čemu nastaje metilen, može se objasniti nastajanje elementarnog ugljika (slika 22).



Slika 22. Mehanizam nastajanja ugljika iz jodmetil-radikala u reakciji jodmetana i natrija

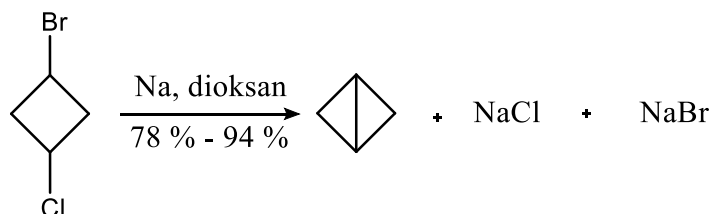
Reakcije jodetana s natrijem te smjese jodmetana i jodetana s natrijem odvijaju se po sličnim principima, ali uz mogućnost nastajanja puno većeg broja različitih radikala u odnosu na reakciju jodmetana s natrijem. Zbog toga su kao što je vidljivo iz Tablice 2. smjese produkata tih reakcija još kompliciranije.

## 2.5. Primjena Wurtzove reakcije

Wurtzova reakcija često ne nalazi veliku sintetsku primjenu jer se radi o reakciji koja ne daje velika iskorištenja, a nastajanje produkta često je praćeno nastajanjem velikog broja nusprodukata koji se od željenog produkta u većini slučajeva ne mogu odvojiti zbog sličnih fizikalnih svojstava. Zbog malih iskorištenja u pravilu nalazi samo laboratorijsku primjenu u onim slučajevima kada je nastajanje male količine željenog produkta dopustivo. Na industrijskoj skali se na primjer koristi za dobivanje većih količina alkena koji u reakciji nastaju zbog deprotoniranja halogenalkana na  $\beta$ -položaju u prisutnosti organonatrijevih spojeva koji djeluju kao jake baze. Koristi se i u farmaceutskoj industriji za sintezu određenih vrsta spojeva u reakcijama koje daju iznenađujuće dobra iskorištenja.

### 2.5.1. Reakcije ciklizacije

Iako Wurtzova reakcija često ne daje velika iskorištenja, radi se o vrijednoj reakciji koja služi za zatvaranje malih organskih prstenova poput ciklobutana, biciklo[1.1.0]butana i derivata ciklopropana. Reakcija 1-brom-3-klorciklobutana s natrijem uz refluksiranje u dioksanu (slika 23) daje na primjer iskorištenje reakcije od 78 % - 94 %.<sup>9,10</sup>

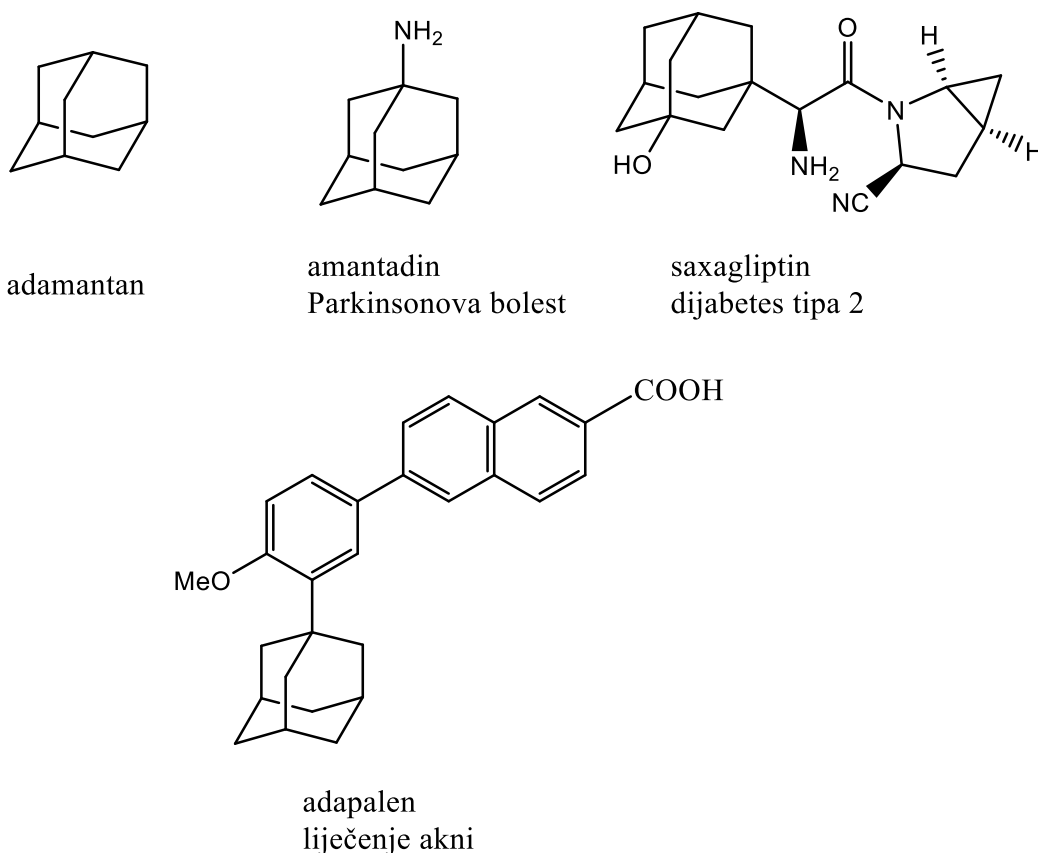


Slika 23. Refluksiranjem 1-brom-3-klorciklobutana s natrijem u dioksanu nastaje biciklo[1.1.0]butan uz dobro iskorištenje reakcije



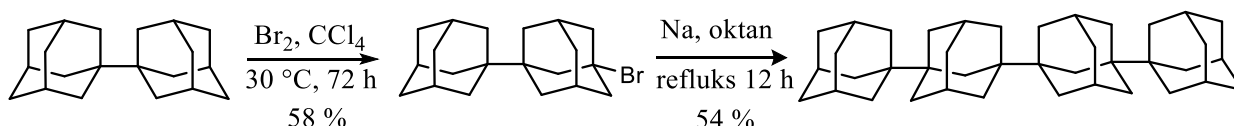
## 2.5.2. Sinteza polimera adamantana

Adamantan ili triciklo[3.3.3.1]dekan je ugljikovodik molekulske formule  $C_{10}H_{16}$ . Njegovu strukturu možemo opisati fuzijom tri cikloheksanska prstena, a otkriven je 1933. izolacijom iz nafte. Derivati adamantana poput amantadina ili adapalena svoju primjenu našli su u farmaceutskoj industriji gdje se koriste kao lijekovi za liječenje Parkinsonove bolesti ili kožnih oboljenja (slika 24). Polimeri adamantana koriste se kao antivirusni polimeri za liječenje gripe i terapiju zaraženih virusom humane imunodeficijencije.<sup>11</sup>



Slika 24. Struktura adamantana i nekih njegovih derivata koji su svoju primjenu našli u liječenju bolesti

Wurtzova reakcija može se koristiti za sintezu oligomera adamantana poput 1,1'-diadamantana ili tetramera 1,3-adamantana (slika 25) kao i njihovih derivata. Bromiranjem 1,1'-diadamantana kao jedan od produkata nastaje 3-bromo-1,1'-diadamantan koji se u Wurtzovoj reakciji uz korištenje natrija i oktana kao otapala uz refluksiranje prevodi u tetramer 1,3-adamantana.<sup>12</sup>

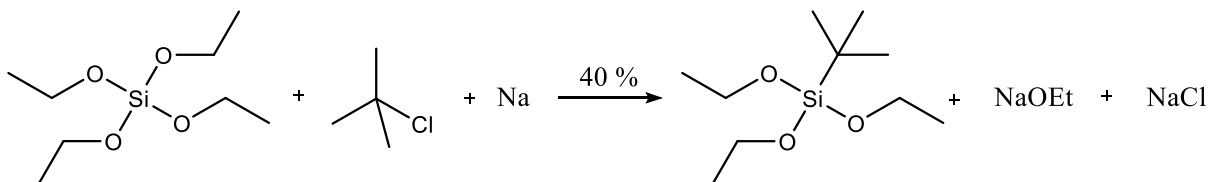


Slika 25. Sinteza tetramera 1,3-adamantana Wurtzovom reakcijom

### 2.5.3. Spojevi silicija

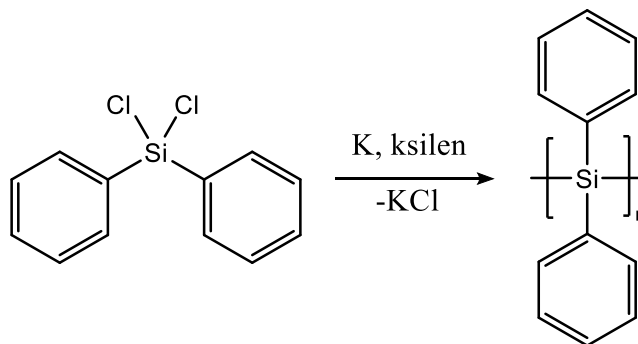
Wurtzova reakcija korisna je sintetska metoda u kemiji silicijevih spojeva.

Moguća je sinteza organosilicijevih spojeva poput *t*-butiltrietoksisilana u reakciji tetraetoksisilana i *t*-butil-klorida (slika 26) uz 40 %-tno iskorištenje reakcije.<sup>13</sup>



Slika 26. Sinteza *t*-butiltrietoksisilana Wurtzovom reakcijom

Na ovaj način moguće je sintetizirati dugačke lance polisilana u kojima je silicij supstituiran relativno inertnim skupinama poput metilne ili arilne (slika 27). Sinteza silana supstituiranih ostalim skupinama i skupinama većih molekulskih masa je moguća, ali takve reakcije u pravilu daju mala iskorištenja i praćene su nastajanjem velikog broja nusprodukata. Sinteza polisilana Wurtzovom reakcijom prvi put je izvedena 1920. godine reakcijom diklordifenilsilana s rastaljenim kalijem u ksilenu.



Slika 27. Sinteza poli(difenilsilana) Wurtzovom reakcijom

Mehanizam nastajanja polisilana iz diklordialkilsilana i diklordiarilsilana Wurtzovom reakcijom je kompleksan. Pretpostavlja se nastajanje silil-radikala na površini metala, a nije isključeno ni nastajanje silil-aniona u otopini za koje se pretpostavlja da imaju bitnu ulogu za rast lanaca polisilana.<sup>14</sup>

## 2.6. Zaključak

Reakcija u kojoj iz halogenalkana i natrija u otapalu poput suhog etera nastaje nova veza ugljik-ugljik naziva se Wurtzovom reakcijom. Nastajanje nove veze ugljik-ugljik reakcijom aril-halogenida i halogenalkana u suhom eteru u prisutnosti natrija pri čemu nastaju alkil-benzeni predstavlja proširenje ove reakcije i naziva se Wurtz-Fittigovom reakcijom. Sredinom devetnaestog stoljeća ovo je bila jedina poznata reakcija za sintezu nove veze ugljik-ugljik, a u dvadesetom stoljeću iz uporabe su je istisnule sofisticiranije metode sinteze koje su davale bolja iskorištenja. Wurtzovu reakciju karakteriziraju mala iskorištenja i nastajanje velikog broja nusprodukata jer njezin mehanizam uključuje nastajanje iznimno reaktivnih vrsta poput organonatrijevih spojeva i radikala na površini metala. Reakcija ipak s vremena na vrijeme nalazi svoju primjenu u organskoj sintezi, primjerice kod zatvaranja malih organskih prstenova poput ciklopropana i ciklobutana u reakcijama koje daju izvrsna iskorištenja.

## 2.7. Popis kratica

*s*-BuCl – 2-klorbutan

MeI - jodmetan

EtI – jodetan

NaOEt – natrijev etanoat

## § 3. LITERATURNI IZVORI

---

1. J. Wisniak, *Educ. Quimica* **16** (2018) 347–359.
2. Wurtz, *Ann. Chim. Phys.* **44** (1855) 275–312.
3. O. N. Witt, *J. Chem. Soc., Trans.* **99** (1911) 1646–1668.
4. B. Wooster, *Chem. Rev.* **11** (1932) 1–91.
5. <https://protonstalk.com/haloalkanes-and-haloarenes/wurtz-fittig-reaction/> (datum pristupa 8. kolovoza 2022.)
6. W. E. Bachmann, H. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 2089–2098.
7. H. Gilman, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 2893–2896.
8. J. W. Cannolly, G. Urry, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 619–623.
9. C. Billington, u B. M. Trost, I. Fleming (ur.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1991, str. 413.
10. S. Connor, E. R. Willson, *Tetrahedron Lett.* **8** (1967) 4925–4929.
11. K. Mlinarić-Majerski, M. Šekutor, I. Škorić, *Kem. Ind.* **60** (2011) 619–631.
12. T. Ishizone, H. Tajima, S. Matsuoka, S. Nakahama, *Tetrahedron Lett.* **42** (2001) 8645–8647.
13. C. C. Chappelow, R. L. Elliott, J. T. Goodwin, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 1409–1414.
14. M. Weinmann, E. Ionescu, R. Riedel, F. Aldinger, u S. Somiya (ur.), *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*, Elsevier, Burlington, 2013, str. 1025.