

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

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

§ Sažetak

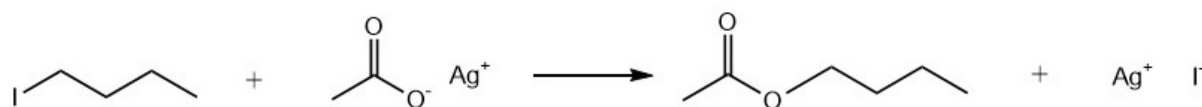
Ovaj završni rad predstavlja pregled literature na temu Wurtzove reakcije koju je 1855. godine otkrio francuski kemičar Adolphe Charles Wurtz, a u to vrijeme bila je jedina poznata reakcija za stvaranje nove ugljik-ugljik veze. Prezentirane su osnovne činjenice o reakciji i supstratima koji u njoj sudjeluju 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

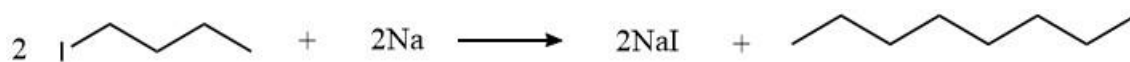
Charles Adolphe Wurtz (1817. – 1884.) bio je francuski kemičar koji je zaslužan za otkriće etilamina, etan-1,2-diola te aldolne reakcije, a sredinom 19. stoljeća bavio se i sintezom te proučavanjem reakcija derivata butan-1-ola. Butan-1-ol prvi put je izolirao iz komercijalno dostupnog proizvoda nazvanog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

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.²



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

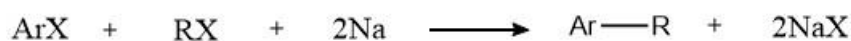
Wurtzova reakcija je u najjednostavnijem slučaju organska reakcija u kojoj iz dva ekvivalenta halogenalkana u reakciji s elementarnim natrijem u bezvodnom mediju nastaje jedan ekvivalent dimera izvedenog iz polaznih spojeva te dva ekvivalenta pripadajućeg natrijevog halogenida (slika 3).



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.

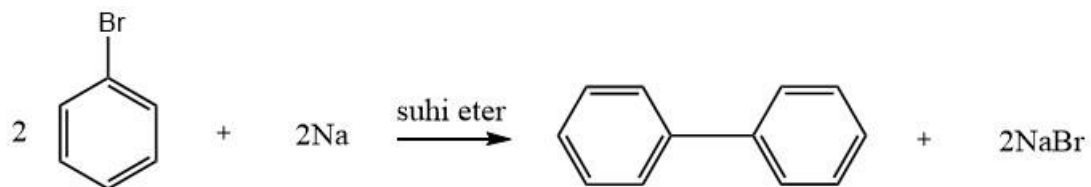
Wurtzovu reakciju je šezdesetih godina proširio njemački kemičar Wilhelm Rudolph Fittig (1835. – 1910.) uočivši da u reakciji halogenalkana i aril-halogenida s elementarnim natrijem u bezvodnom eteru nastaju alkil-benzeni (slika 4).³



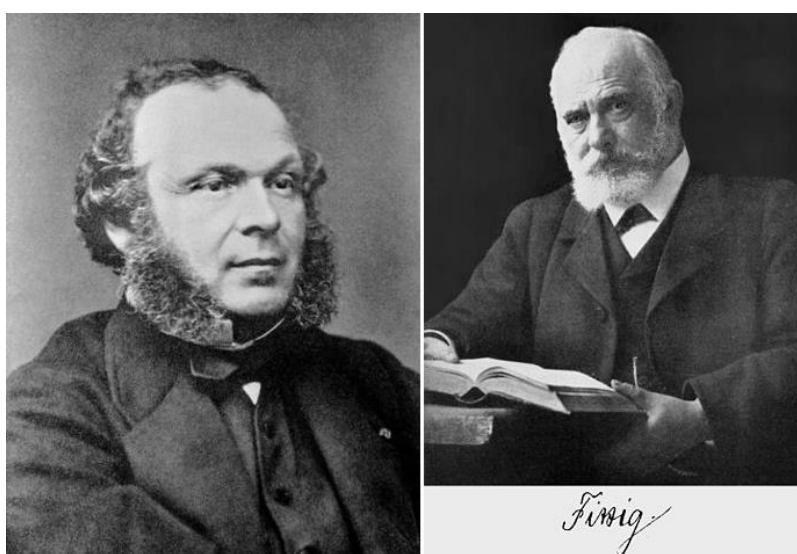
Slika 4. Općeniti prikaz Wurtz-Fittigove reakcije

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



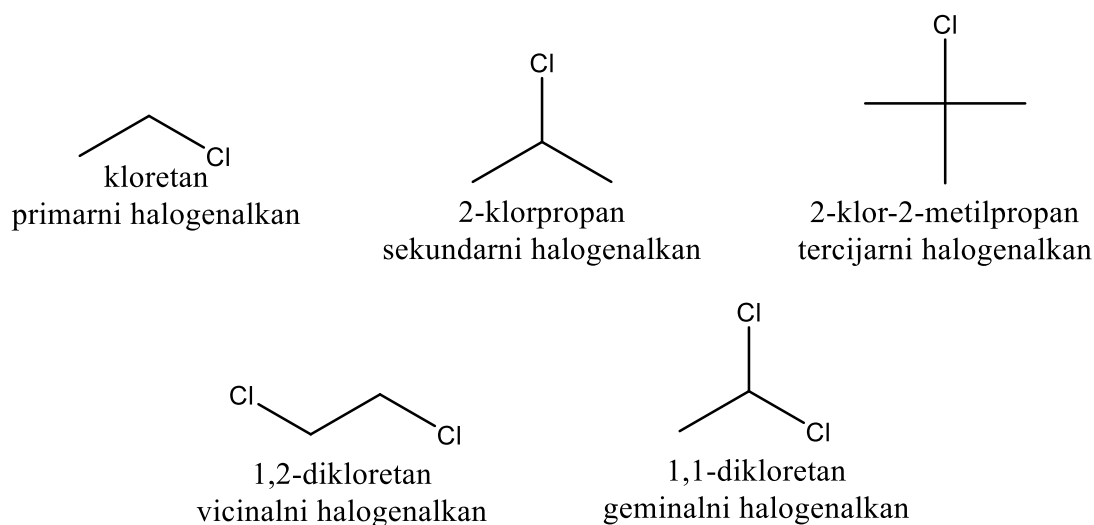
Slika 6. Charles Adolphe Wurtz (lijevo) i Wilhelm Rudolph Fittig (desno)

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

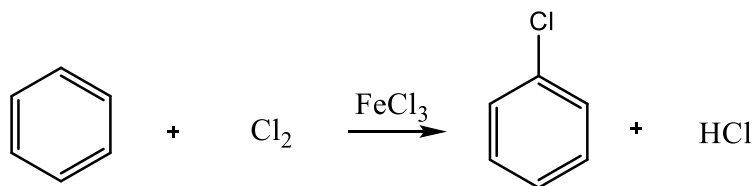
Halogenalkani imaju više temperature tališta i vrelišta od alkana iz kojih su izvedeni. U vodi se ne otapaju ili se otapaju jako slabo, a otapaju se u organskim otapalima. Najjednostavniji način pripreme halogenalkana je sinteza iz alkana i halogena pod utjecajem ultraljubičastog zračenja u reakciji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

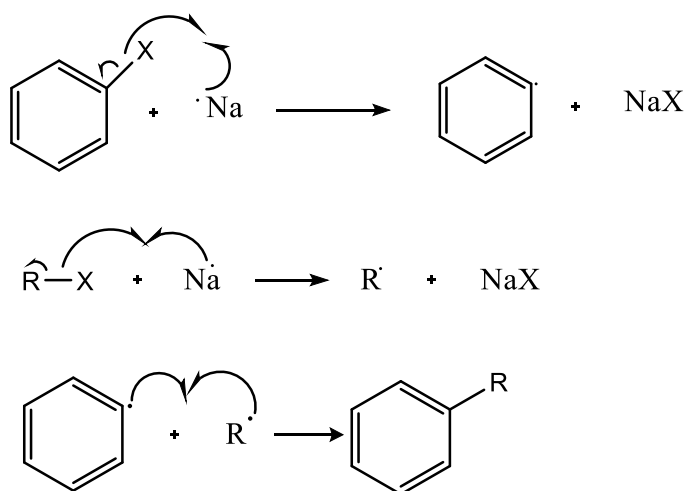
2.3. Mehanizam Wurtzove reakcije

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.⁴

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.

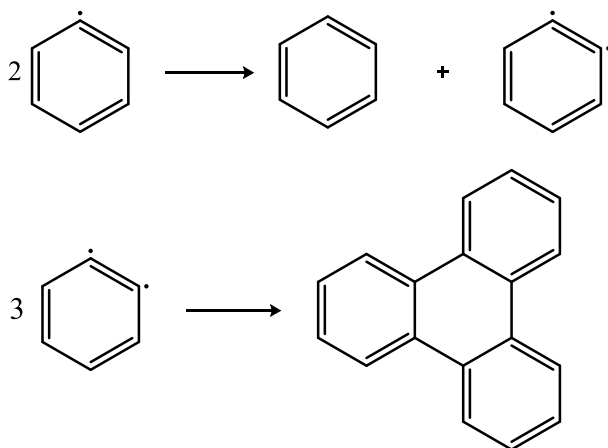
2.3.1. Radikalni mehanizam

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 σ -veze (slika 9).⁵



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

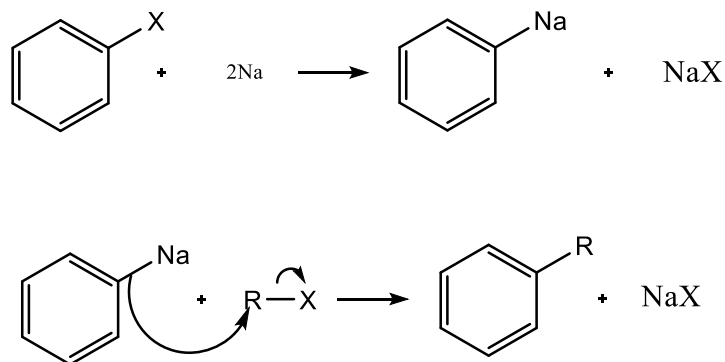
Ovakav mehanizam potvrđen je izolacijom produkata čije je nastajanje moguće objasniti samo postojanjem radikala kao međuprodukata. Tako je na primjer iz reakcijske smjese koja je sadržavala klorbenzen i elementarni natrij kao produkt izoliran trifenilen. Nastajanje trifenilena moguće je objasniti nastajanjem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



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

2.3.2. Organoalkalijski mehanizam

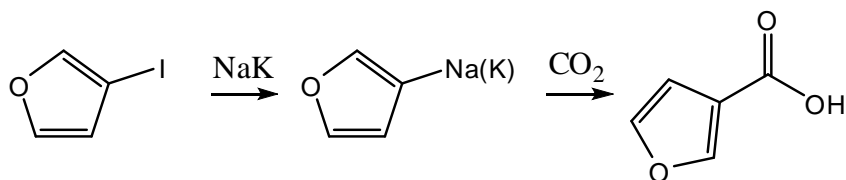
Drugi mehanizam kojim je moguće objasniti napredovanje Wurtzove reakcije u prvom koraku uključuje nastajanje organonatrijevog spoja iz jednog ekvivalenta halogenalkana i dva ekvivalenta elementarnog natrija. Tako nastali organonatrijev spoj iznimno je reaktivan, ponaša se kao jak nukleofil i dobar je 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).⁵



Slika 11. Organoalkalijski mehanizam

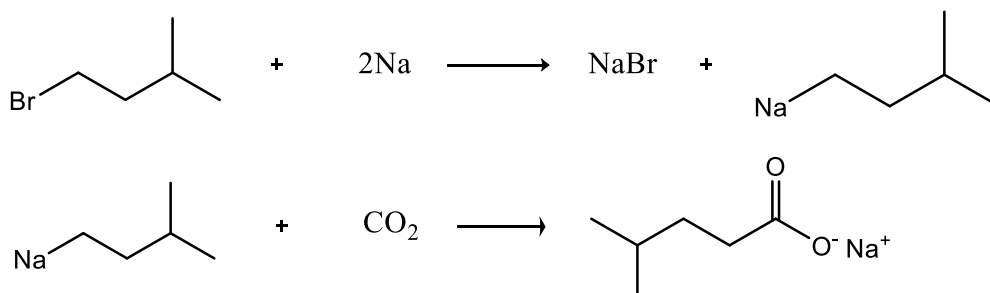
Ovakav mehanizam je potvrđen sintezom inače nestabilnih organonatrijevih spojeva u uvjetima u kojima se odvija Wurtzova reakcija ili indirektno sintezom derivata takvih spojeva obradom reakcijske smjese, na primjer s ugljikovim(IV) oksidom.

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.⁷



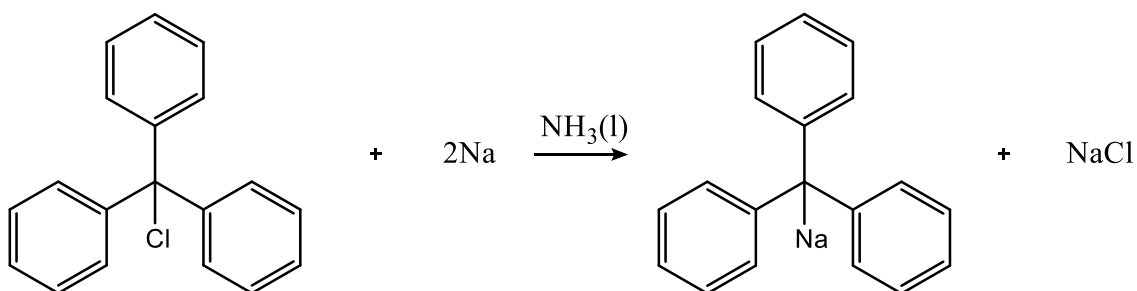
Slika 12. Dobivanje 3-furanske kiseline iz 3-furilnatrija ili 3-furilkalija pri uvjetima Wurtzove reakcije

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.⁴



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.⁴

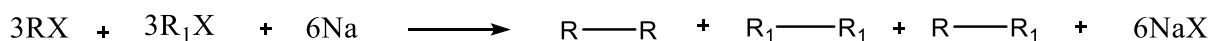


Slika 14. Reakcija u tekućem amonijaku kao otapalu favorizira odvijanje organoalkalijskog mehanizma

2.4. Mehanizam nastajanja nusprodukata u Wurtzovoj reakciji

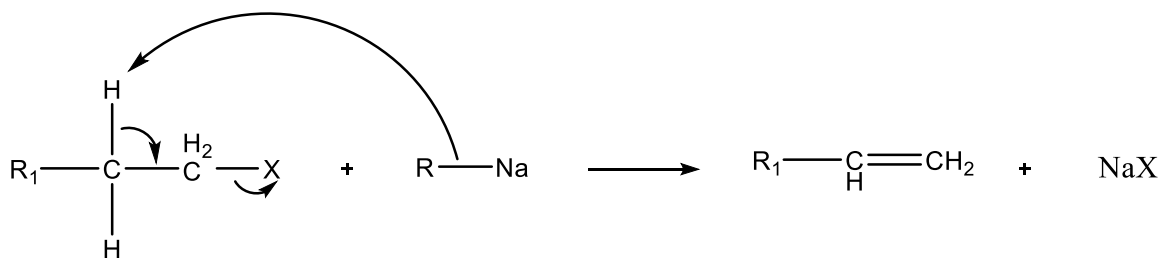
Wurtzova reakcija u kojoj iz halogenalkana i natrija u odgovarajućem mediju nastaje ugljikovodik s produženim lancem u reakciji stvaranja veze ugljik-ugljik često nije realan slučaj. Ova reakcija samo u rijetkim slučajevima ima sintetsku primjenu i daje dobra iskorištenja zbog nusprodukata čiji mehanizam 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.⁸ 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

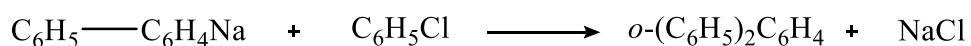
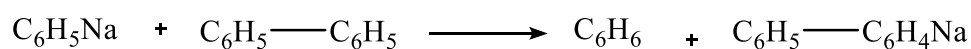
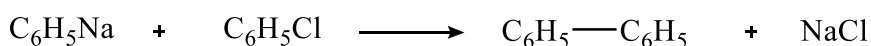
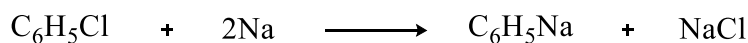
Alkeni i smjese alkana nisu jedini nusprodukti Wurtzove reakcije. Alkil-radikali i aril-radikali koji u reakciji nastaju kao međuprodukti iznimno su reaktivne vrste koje u koliziji s drugim molekulama u sustavu mogu dati čitav niz različitih produkata. Zbog toga će u nastavku poglavlja 2.4. biti opisana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

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.

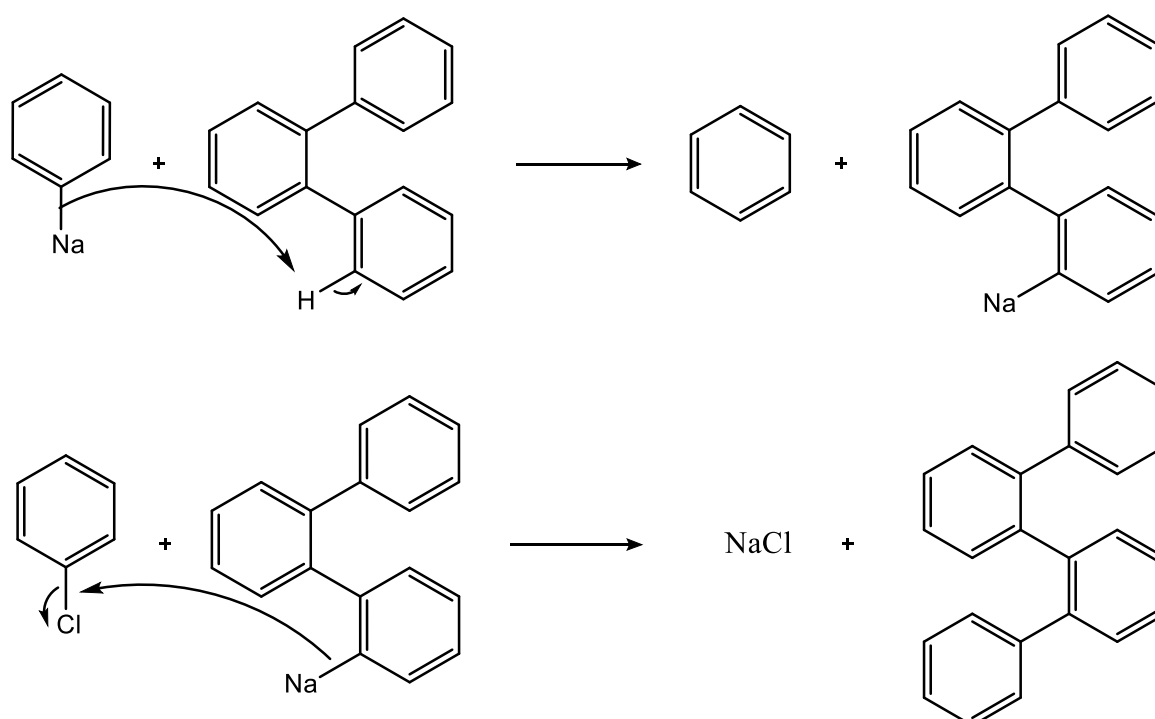
Nastajanje bifetila moguće je objasniti radikalskim mehanizmom u kojem iz dva fenil-radikala asocijacijom nastaje bifetil, a isto tako i nukleofilnim napadom fenilnatrija na klorbenzen. Nastajanje ostalih produkata ove reakcije može se objasniti reakcijama izmjene natrija vodikom između aril-natrijevih 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 difetilnatrija i benzena koji je u smjesi produkata izoliran u većoj količini. Dobiveni difetilnatrij 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'*-difluorenylena 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'*-difluorenylen 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	<i>T</i> / 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

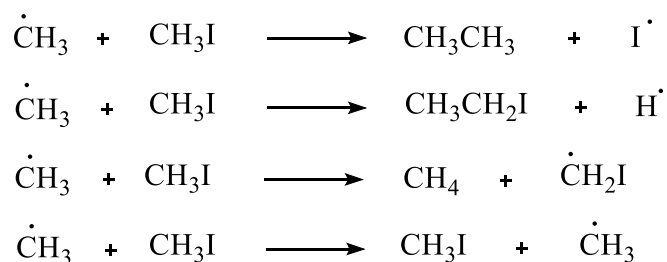
korišteni halogenalkan	MeI	EtI	MeI + EtI	MeI + EtI
% vodika	7,0	5,5	2,3	4,5
% metana	64,1	3,9	42,7	42,9
% etena	1,9	12,7	8,3	6,8
% etana	27,0	51,1	20,3	19,9
% propena		2,7	1,7	0,8
% propana		15,2	16,1	12,5
% butena		1,3	0,9	0,8
% butana		7,6	7,7	11,8

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

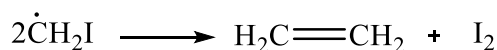
Proučavajući distribuciju produkata možemo primijetiti da tako nastali metil-radikali ne ulaze u reakcije asocijacije i disproporcioniranja već u koliziji s neizreagiranim jodmetanom (koji u reakcijskoj smjesi ima puno veći parcijalni tlak od metil-radikala) propagiraju nastajanje novih radikala i metana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



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

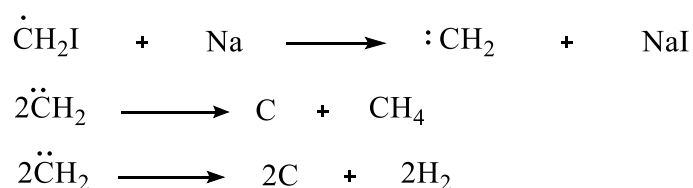
Reakcija u kojoj iz metil-radikala i jodmetana nastaju jodetan i atomarni vodik je od gore navedenih jedina reakcija s endotermnim karakterom. Ukoliko se takva reakcija odvija, onda se sav tako nastali atomarni vodik zbog svoje male mase u gornjim dijelovima aparature reakcijama asocijacije pretvara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

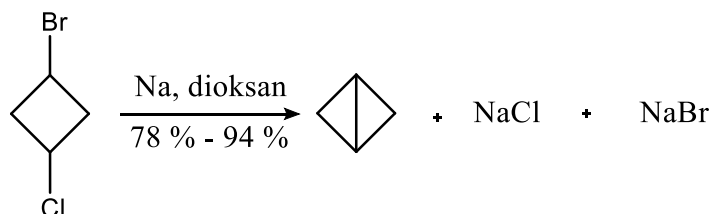
Reakcije jodetana s natrijem te smjese jodmetana i jodetana s natrijem odvijaju se po sličnim principima, ali uz mogućnost nastajanja puno većeg broja različitih radikala u odnosu na reakciju jodmetana s natrijem. Zbog toga su kao što je vidljivo iz Tablice 2. smjese produkata tih reakcija još kompliciranije.

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 β -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

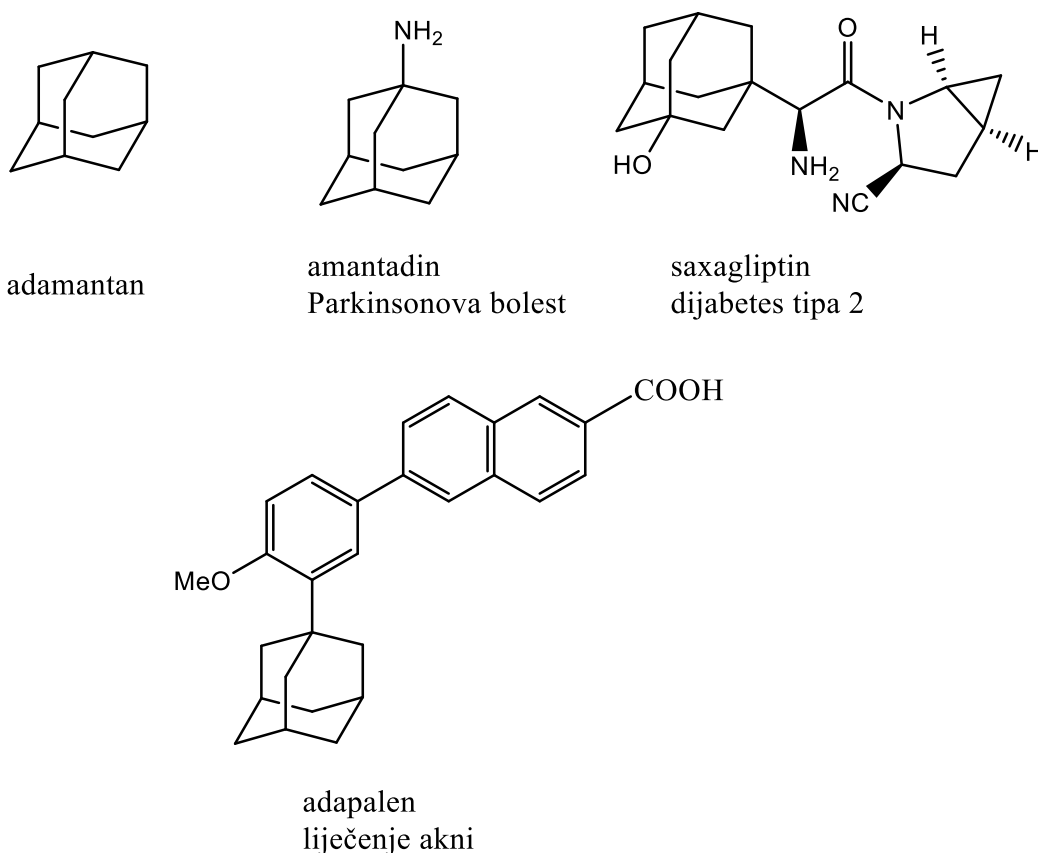
Iako Wurtzova reakcija često ne daje velika iskorištenja, radi se o vrijednoj reakciji koja služi za zatvaranje malih organskih prstenova poput ciklobutana, biciklo[1.1.0]butana i derivata ciklopropana. Reakcija 1-brom-3-klorciklobutana s natrijem uz refluksiranje u dioksanu (slika 23) daje na primjer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



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

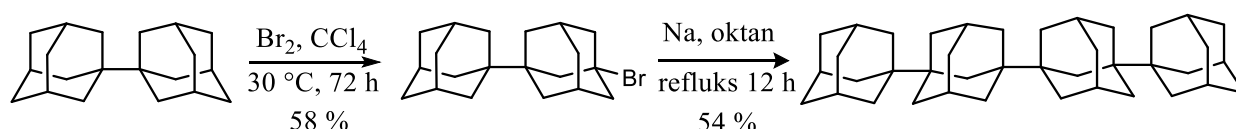
2.5.2. *Sinteza polimera adamantana*

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.¹¹



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.¹²

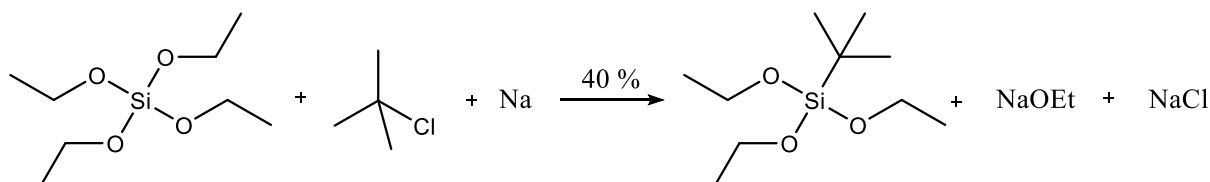


Slika 25. Sinteza tetramera 1,3-adamantana Wurtzovom reakcijom

2.5.3. Spojevi silicija

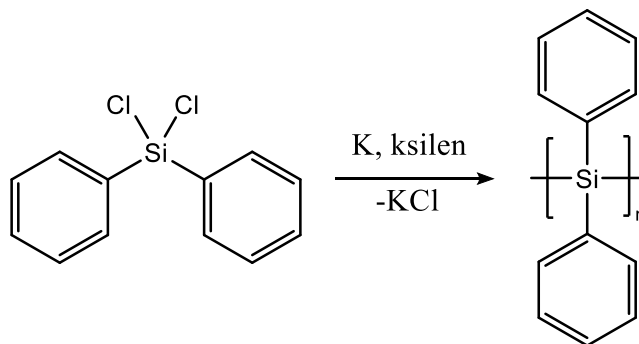
Wurtzova reakcija korisna je sintetska metoda u kemiji silicijevih spojeva.

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



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.¹⁴

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.