

Organická chemie

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce



Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.

Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,
Palackého 1/3, 642 12 Brno

Benzen a aromaticita

Aromatické látky – rozdílné než vonné látky



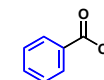
benzen



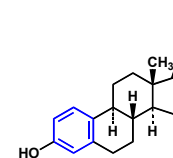
toluen



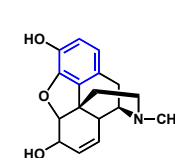
benzaldehyd



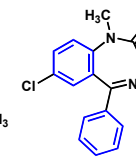
kyselina benzoová



estron



morfin



diazepam

2

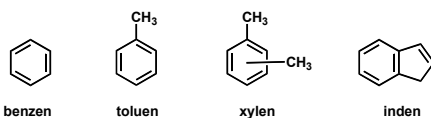
12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Zdroje aromatických uhlovodíků

Uhlí – základní zdroj – zahřívání na 1 000 °C za nepřístupu vzduchu – tepelné štěpení makromolekul v uhlí – destiluje **dehet**,
- frakční destilace dehtu – směs aromatických sloučenin (benzen, toluen, xyleny, naftalen, ...).

Ropa – alifatické látky x **Uhlí** – aromatické látky

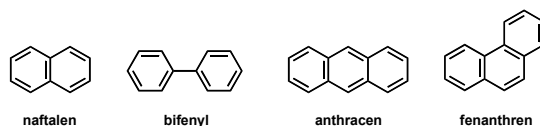


benzen

toluen

xylen

inden



naftalen

bifenyly

anthracen

fenanthren

3

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Názvosloví aromatických sloučenin

Triviální názvy některých aromatických sloučenin

Vzorec	Název	Vzorec	Název
	toluen (t. v. 111 °C)		benzaldehyd (t. v. 178 °C)
	fenol (t. t. -43 °C)		benzoová kyselina (t. t. 122 °C)
	anilin (t. v. 184 °C)		benzonitril (t. v. 191 °C)
	acetofenon (t. t. 21 °C)		ortho-xylen (t. v. 144 °C)
	kumen (t. v. 152 °C)		styren (t. v. 145 °C)

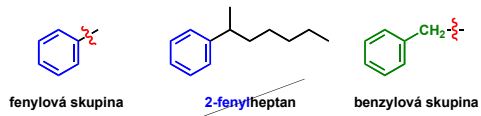
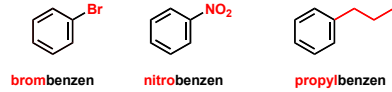
4

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Názvosloví aromatických sloučenin

Monosubstituované deriváty benzenu



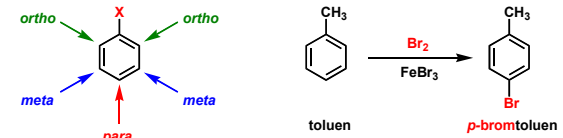
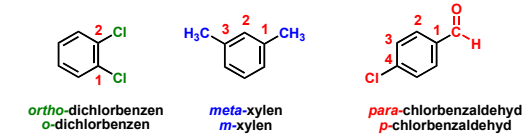
5

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Názvosloví aromatických sloučenin

Disubstituované benzeny – *ortho*-, *meta*-, *para*-



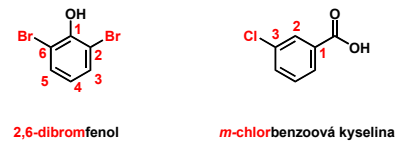
6

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Názvosloví aromatických sloučenin

Více než dva substituenty – lokanty nejnižší čísla
– substituenty podle abecedy



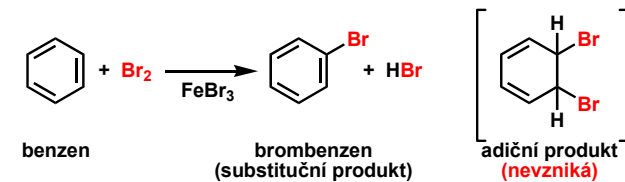
7

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Struktura a stabilita benzenu

Benzen – „nenasyčená“ sloučenina – nemá charakter alkenů,
– nedává adiční produkty,
– dává substituční produkty



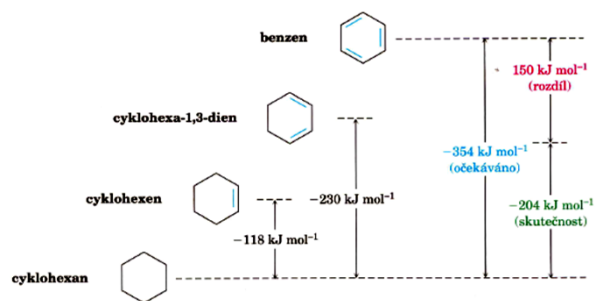
8

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Struktura a stabilita benzenu

Porovnání hydrogenačních tepel:

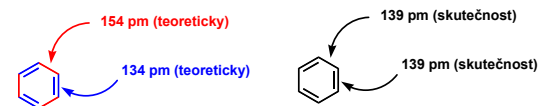


9 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie

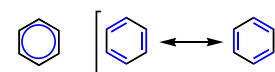


Struktura a stabilita benzenu

Délky vazeb:



Rezonanční struktury:



10 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Hückelovo pravidlo – $4n+2$

Aromatická molekula

- cyklická konjugovaná,
- planární,
- Hückelovo pravidlo – $4n+2$ elektronů π ,

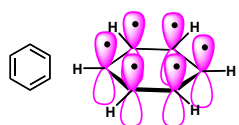


cyklobutadien



cyklooctatetraen

- antiaromatické

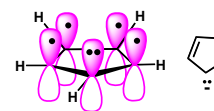


benzen

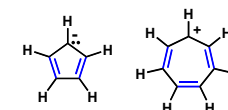
11 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



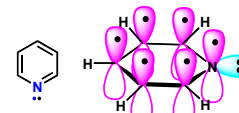
Aromatické látky



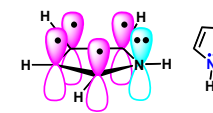
cyklopentadienylový anion



cykloheptatrienylový kation



pyridin

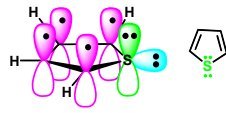


pyrrol


12 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



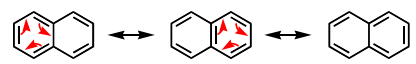
Aromatické látky



thiofen




furan




naftalen

- substituce – ne adice

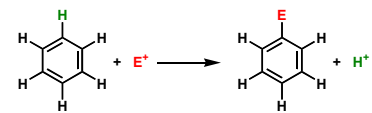


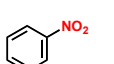
13

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie

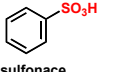


Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce

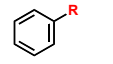




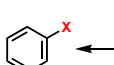
nitrace



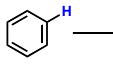
sulfonace

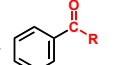


alkylace



halogenace






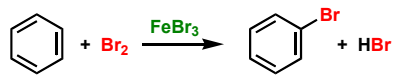
acylace

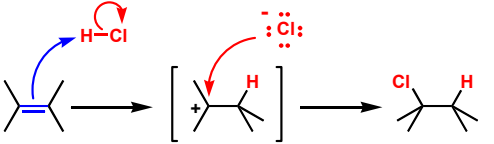
14

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie




Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Bromace



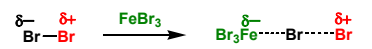


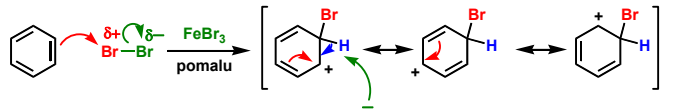
15

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie

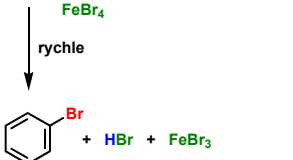


Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Bromace

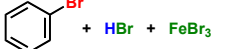




pomalou




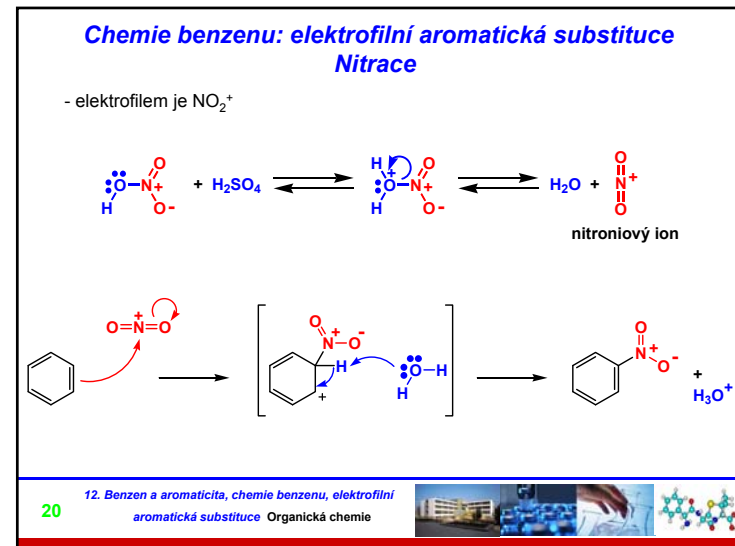
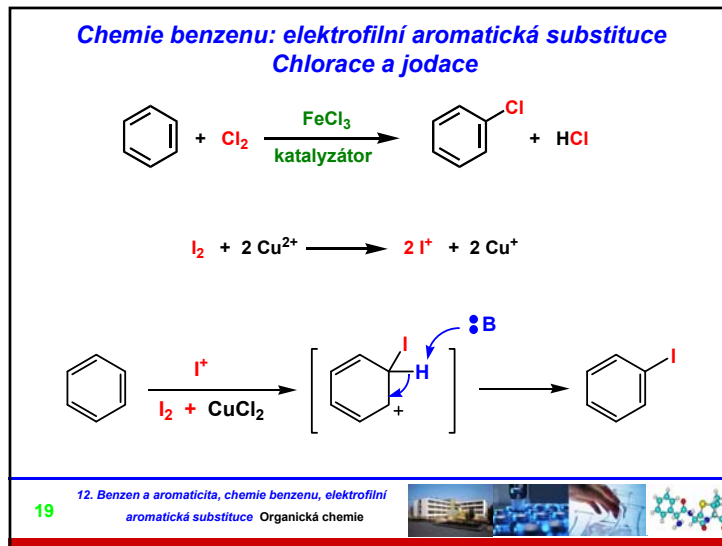
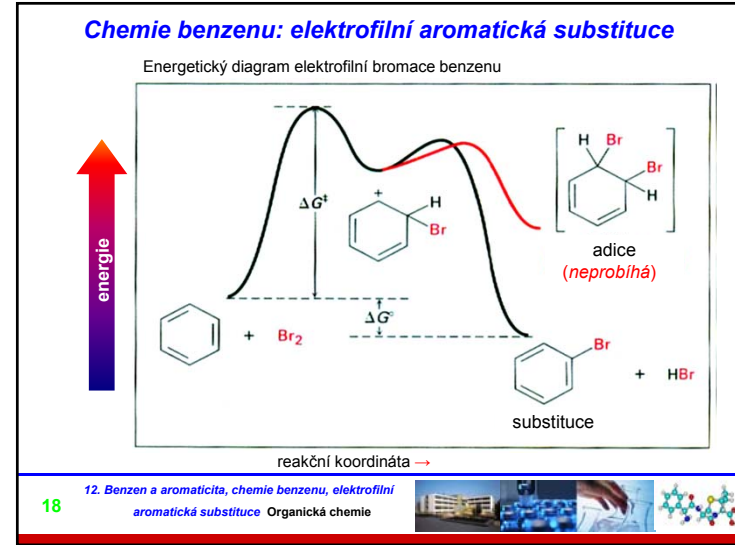
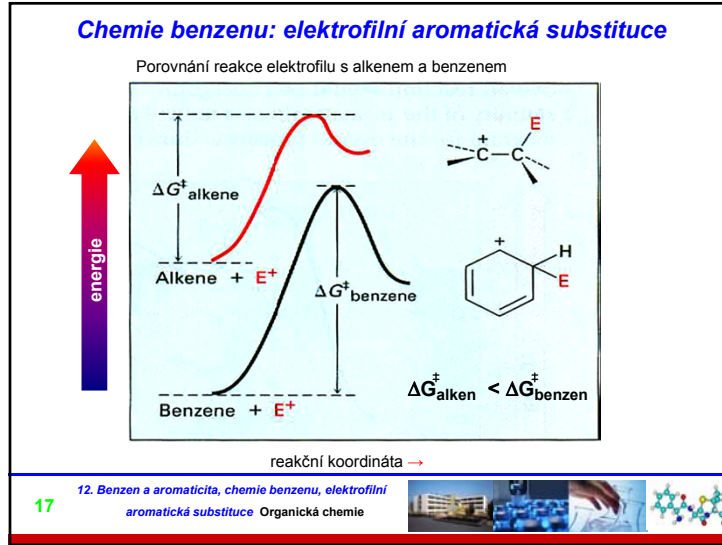
rychle



16

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie





Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce
Sulfonace

- elektrofilem je HSO_3^+ , nebo SO_3 ,
- oleum nebo koncentrovaná kyselina sírová

21 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie

Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce
Alkylace – Friedelova – Craftsova reakce

22 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie

Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce
Alkylace – Friedelova – Craftsova reakce

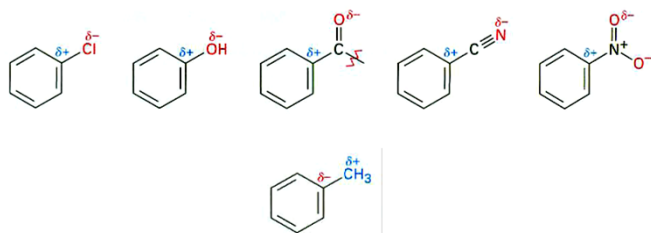
23 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie

Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce
Alkylace – Friedelova – Craftsova reakce

24 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie

Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Substituční efekty

- reaktivita a orientace při elektrofilní aromatické substituci je řízena souhrou **induktivního a rezonančního (mezomerního) efektu**,
- **induktivní efekt**



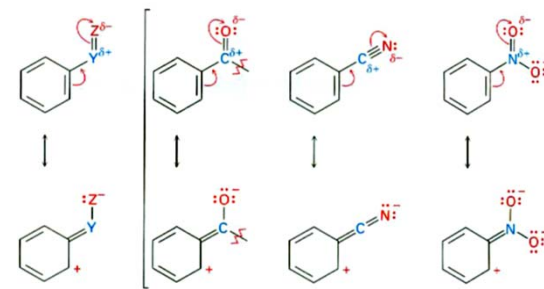
29

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Substituční efekty

- **rezonanční (mezomerní) efekt** – způsoben donorním nebo akceptroním posunem elektronové hustoty po π -vazbách v důsledku překryvu p-orbitálu substituentu s π -orbitalem aromatického kruhu,
- odtahování elektronů: **-M- efekt (elektronakceptory)**



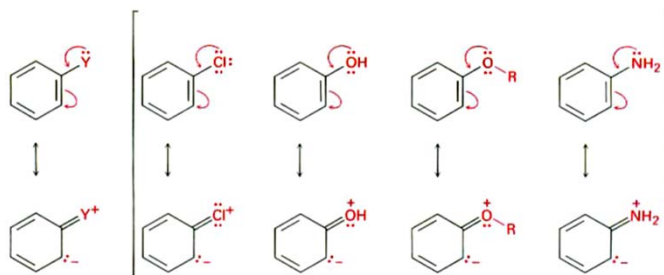
30

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Substituční efekty

- **rezonanční (mezomerní) efekt** – způsoben donorním nebo akceptroním posunem elektronové hustoty po π -vazbách v důsledku překryvu p-orbitálu substituentu s π -orbitalem aromatického kruhu,
- poskytování elektronů: **+M- efekt (elektrondonory)**



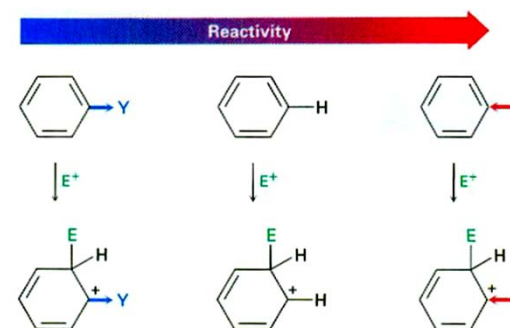
31

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Substituční efekty

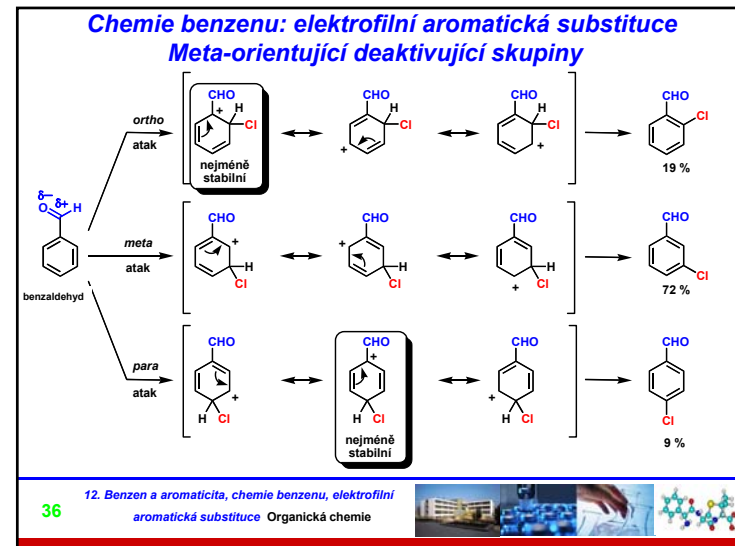
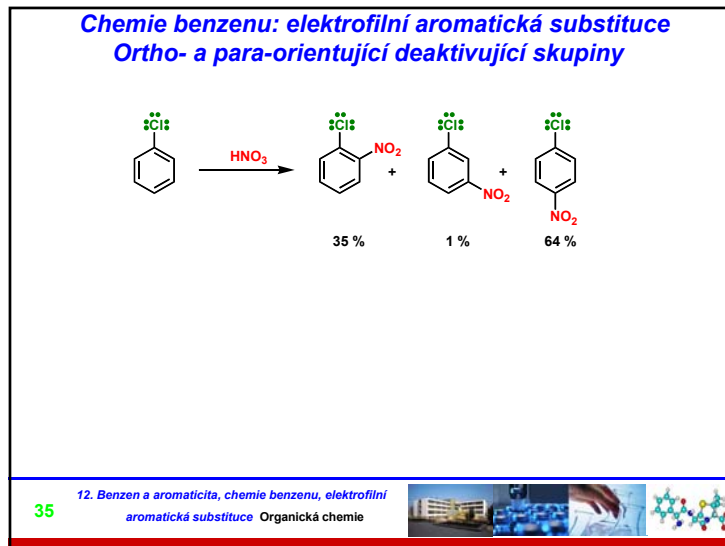
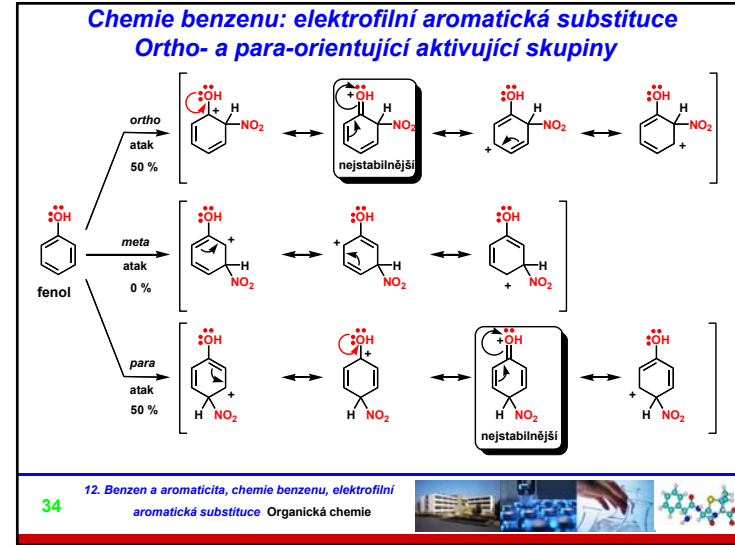
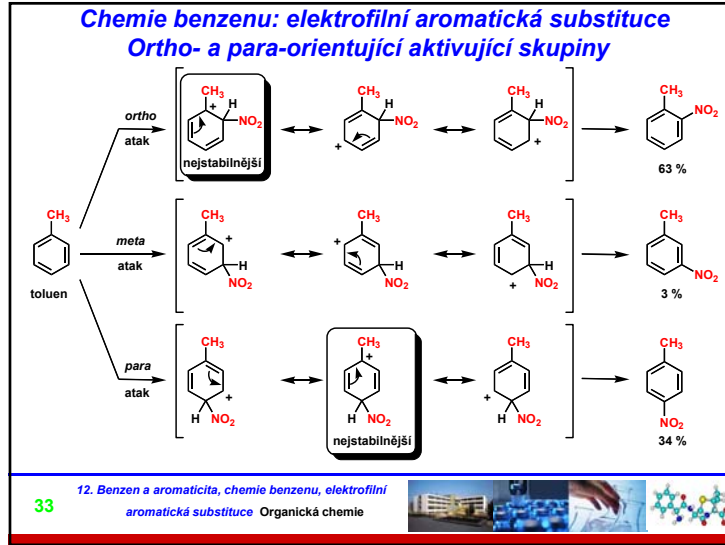
- aktivace a deaktivace aromatických kruhů



32

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie





Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Souhrn substitučních efektů

Substituční efekty při elektrofilní aromatické substituci

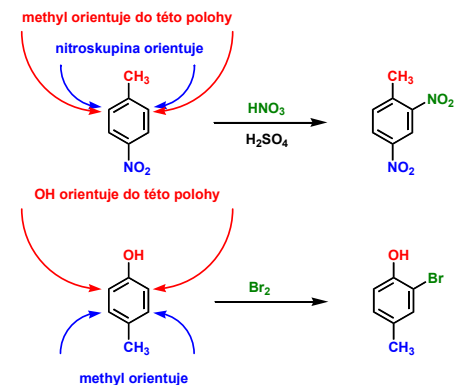
Substituent	Reactivity	Orienting effect	Inductive effect	Resonance effect
-CH ₃	Activating	Ortho, para	Weak donating	—
-OH, -NH ₂	Activating	Ortho, para	Weak withdrawing	Strong donating
-F, -Cl -Br, -I	Deactivating	Ortho, para	Strong withdrawing	Weak donating
-NO ₂ , -CN, -CHO, -CO ₂ R -COR, -CO ₂ H	Deactivating	Meta	Strong withdrawing	Strong withdrawing

37

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Aditivita efektů

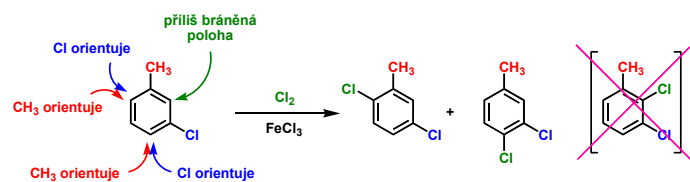


38

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: elektrofilní aromatická substituce Aditivita efektů

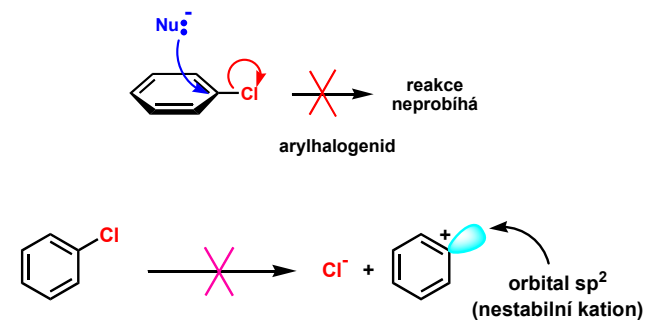


39

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: nukleofilní aromatická substituce

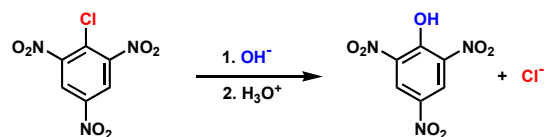


40

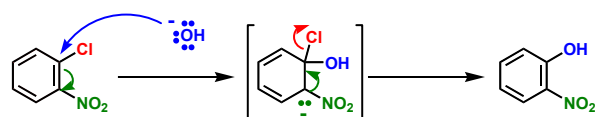
12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: nukleofilní aromatická substituce



- mechanismus **adičně – eliminační**: vznik **Meisenheimerova aduktu**

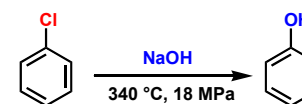


- stabilizace **karbanionu** nitroskupinou (v **ortho-** a **para-** polohe)
- k stabilizaci v **meta-** polohe nedochází!

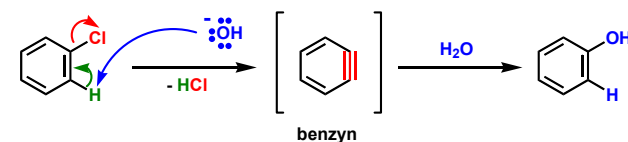
41 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: nukleofilní aromatická substituce



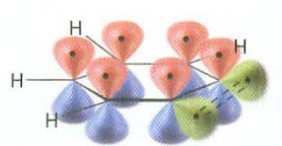
- mechanismus **eliminačně – adiční**: vznik **benzynu** (1,2-dehydrobenzenu)



42 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: nukleofilní aromatická substituce



benzyn

43 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: nukleofilní aromatická substituce

Nukleofilní aromatická substituce – pouze substrát se silně elektronakceptorní skupinou (nejlépe více) a pouze:

- mechanismem **adičně – eliminačním**: vznik **Meisenheimerova aduktu**
- mechanismem **eliminačně – adičním**: vznik **benzynu** (1,2-dehydrobenzenu)



44 12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní aromatická substituce Organická chemie



Chemie benzenu: oxidace postranních řetězců alkylbenzenů

Samostudium: str. 555 – 557

Chemie benzenu: redukce aromatických sloučenin

Samostudium: str. 558 – 559



45

12. Benzen a aromaticita, chemie benzenu, elektrofilní
aromatická substituce Organická chemie

