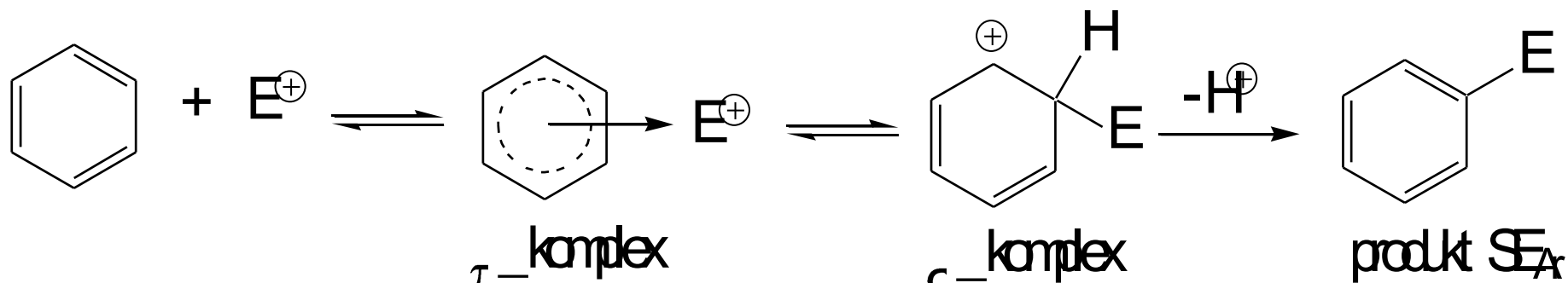


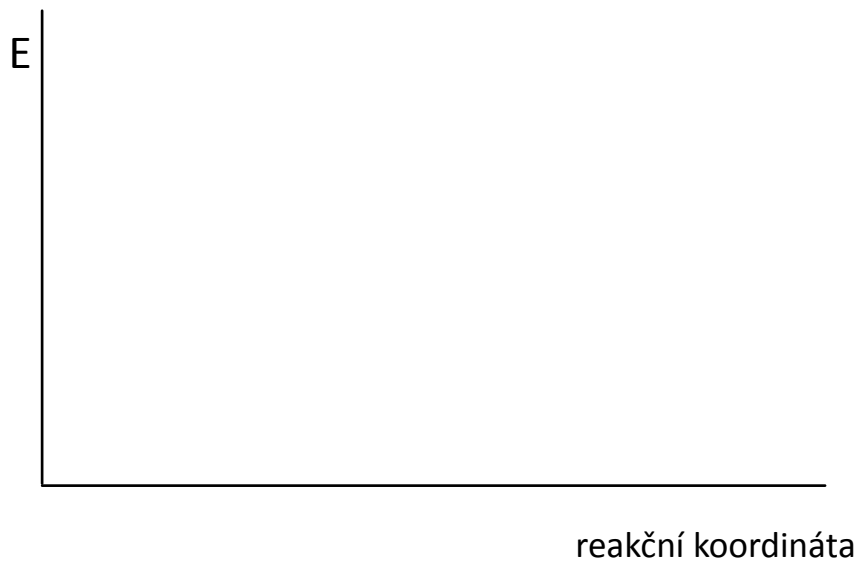
AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

TYPICKÉ REAKCE AROMATICKÝCH SLOUČENIN

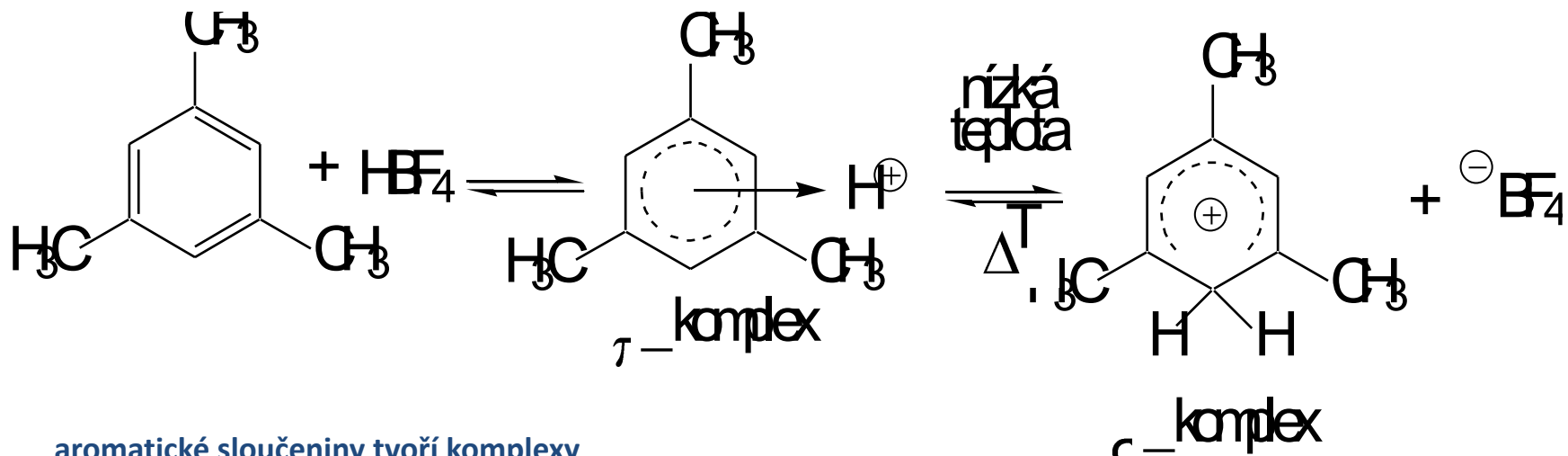
- SUBSTITUCE ELEKTROFILNÍ AROMATICKÁ



mechanismus substituce elektrofilní aromatické



AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA



aromatické sloučeniny tvoří komplexy

- krystalická látka
- lze podrobit rentgenostrukturní analýze
- při zahřátí se rozkládá zpět

AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

PŘÍPRAVA ELEKTROFILNÍCH ČINIDEL

HALOGENACE jsou omezeny na chlorace a bromace

K reakci je nezbytná přítomnost Lewisovy kyseliny

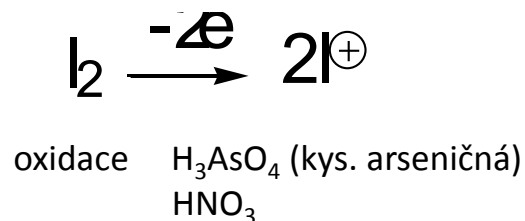
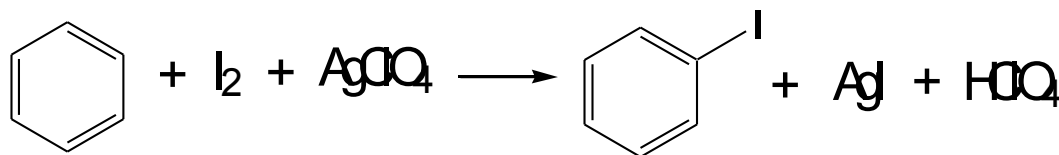


podobně i sloučeniny hliníku nebo se tyto generují přímo v reakční směsi přidáním práškového kovu



Fluorace jako SE_{Ar} se neprovádějí, fluorace se provádí Schiemannovou metodou (rozkladem aromatických diazoniových solí)

Jod je málo reaktivní a proto se generuje elektrofilní reagent I^{\oplus} přímo v reakční směsi oxidací jodu



AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

NITRACE



- nitrace aktivovaných aromátů je možná i samotnou kyselinou dusičnou
- v případě substituovaných derivátů je třeba brát ohled na reakci substituentů se silnou kyselinou

SULFONACE

konc. kyselina sírová, oleum, oxid sírový



elektrofilním reagentem je oxid sírový

Sulfonace je reakce rovnovážná

Podmínky:

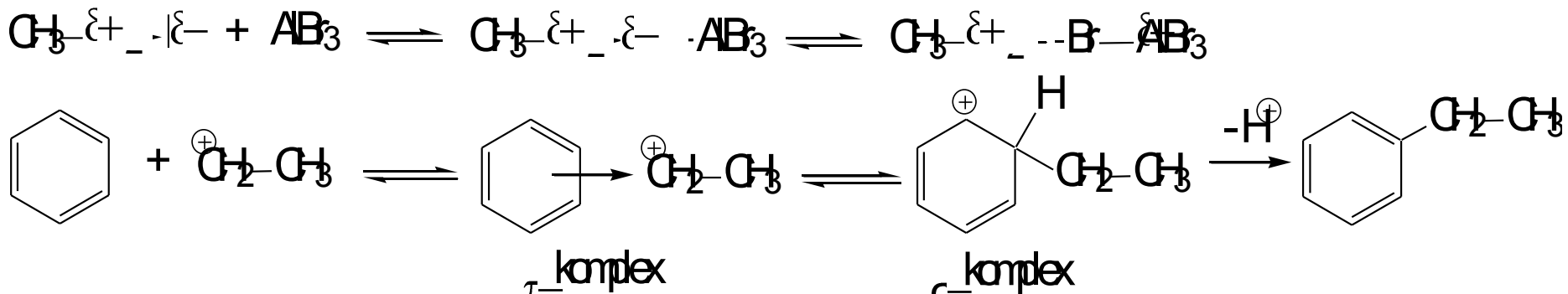
konc. kyselina, oleum

zřed. kys. + horká pára

AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

FRIEDEL –CRAFTSOVY reakce – alkylace a arylace (1877 – Friedl (F), Crafts (US))

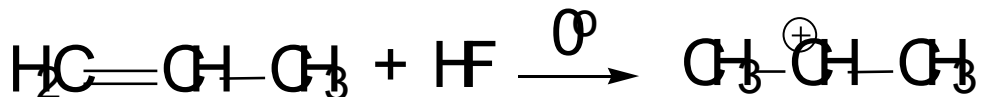
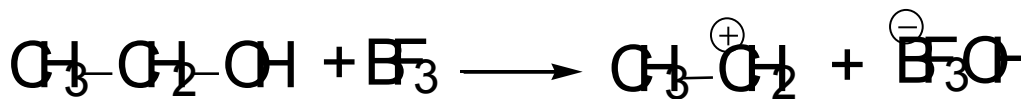
ALKYLACE



Různé Lewisovské kyseliny:

AlCl₃, BF₃, TiCl₄, SnCl₄, ZnCl₂, a také kyseliny HF, H₂SO₄

K alkylici lze použít i alkoholy a alkeny



AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

FRIEDEL –CRAFTSOVY reakce – alkylace a arylace (1877 – Friedl (F), Crafts (US))

ALKYLACE

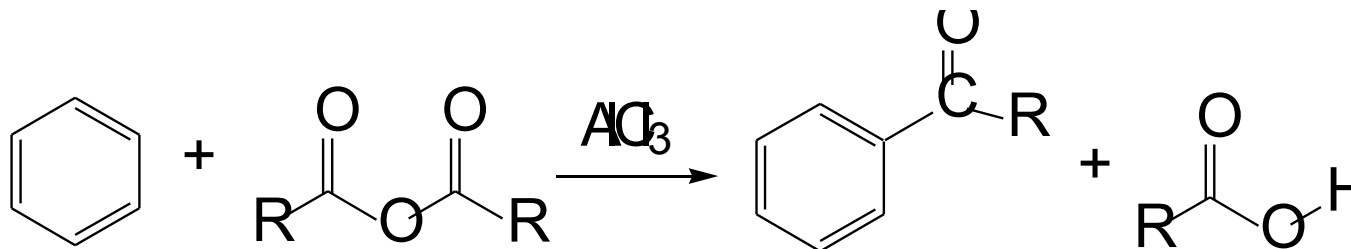
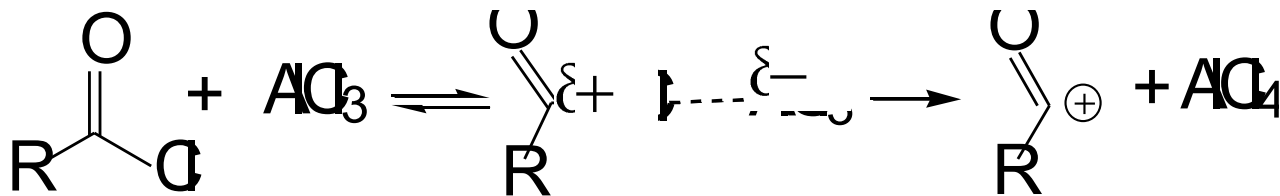
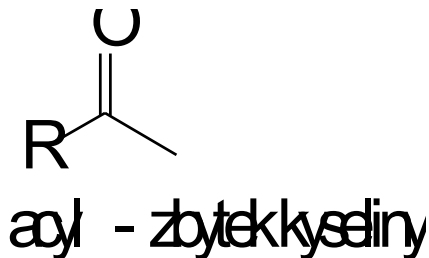
Podmínky a omezení reakcí:

- 1) Reakce nelze realizovat na aromátech se silnými elektronakceptory ($-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{CN}$)
- 2) Nereagují aromatické halogenderiváty a vinylhalogenidy
- 3) Vzniklý alkylovaný aromát je reaktivnější než výchozí látka \Rightarrow nastávají násobné substituce
- 4) U delších alkylů často nastávají přesmyky – při generaci karbokationtu se generuje stabilnější kation
- 5) Reakce nelze provádět na aromátech s aminoskupinou \Rightarrow Lewisova kys. tvoří komplex s volným párem dusíku a deaktivuje aromát

AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

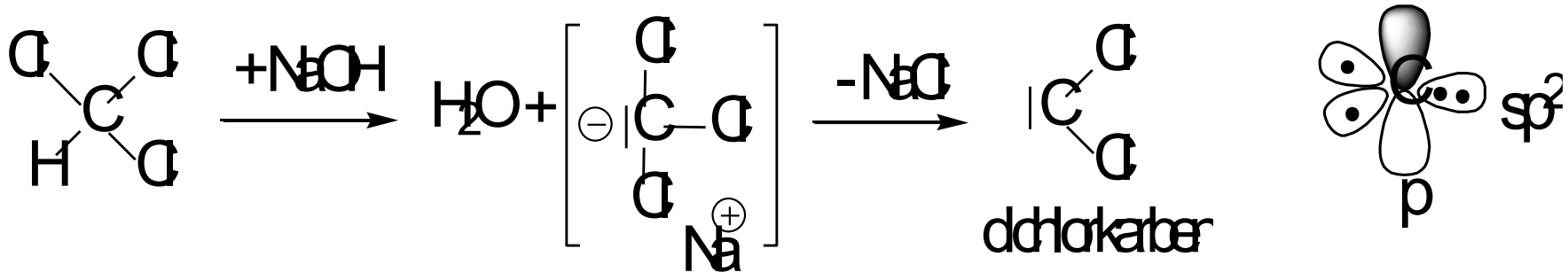
FRIEDEL –CRAFTSOVY reakce – alkylace a arylace (1877 – Friedl (F), Crafts (US))

ACYLACE - zavedení acylu při reakci vznikají aromatické ketony

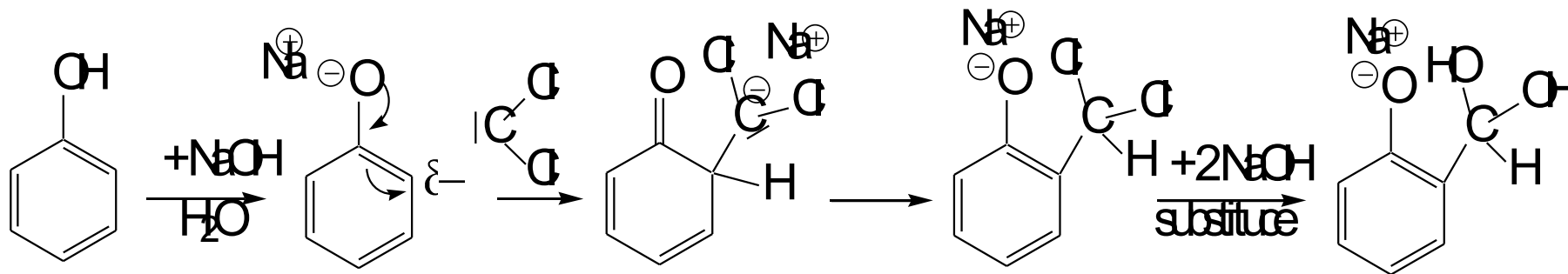


AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

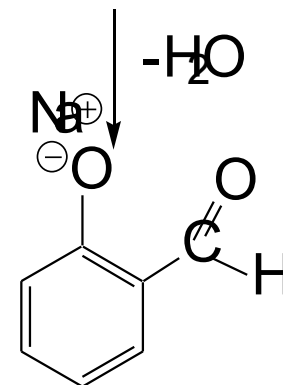
REIMER – TIEMAN OVA reakce



dichlorkarben je elektrofil

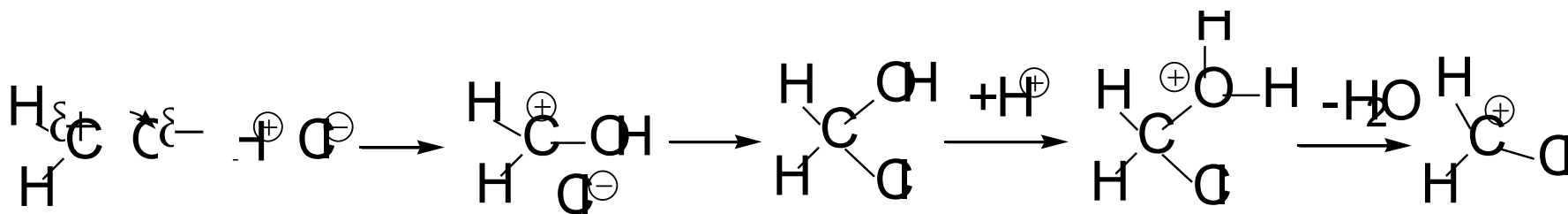
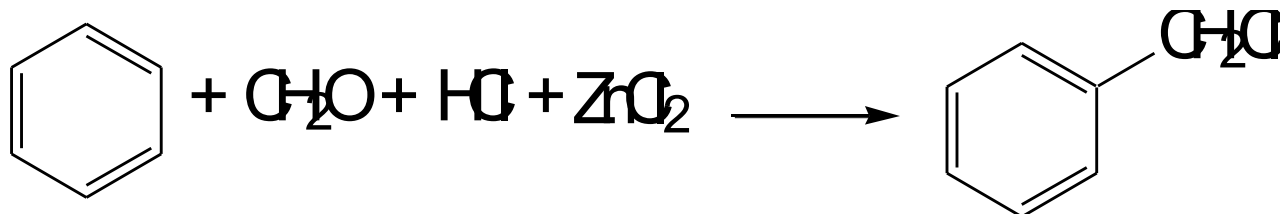


vznikají o- a p-substituované hydroxybenzaldehydy



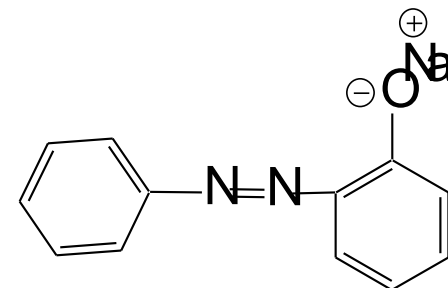
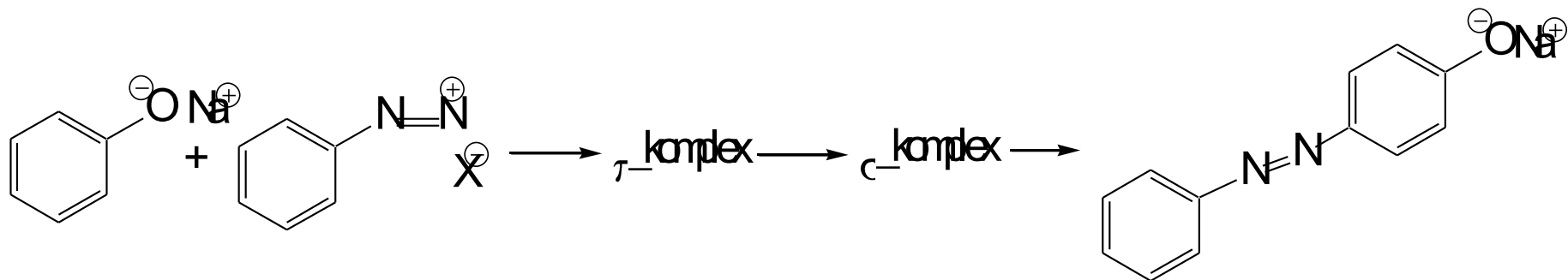
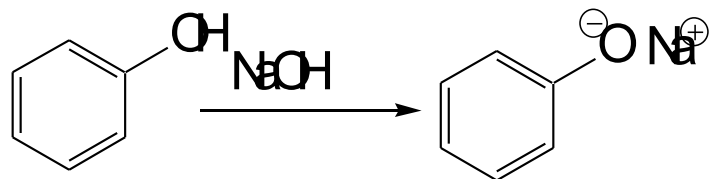
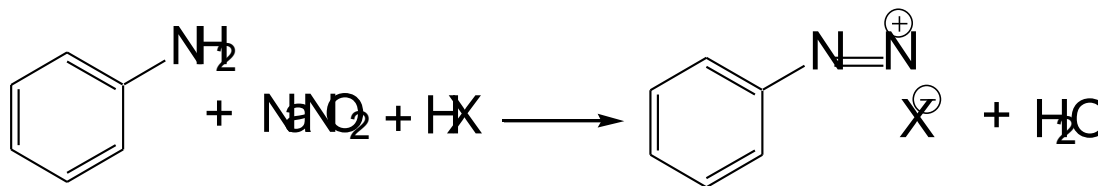
AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

CHLORMETHYLACE - zavedení chlormethylové skupiny



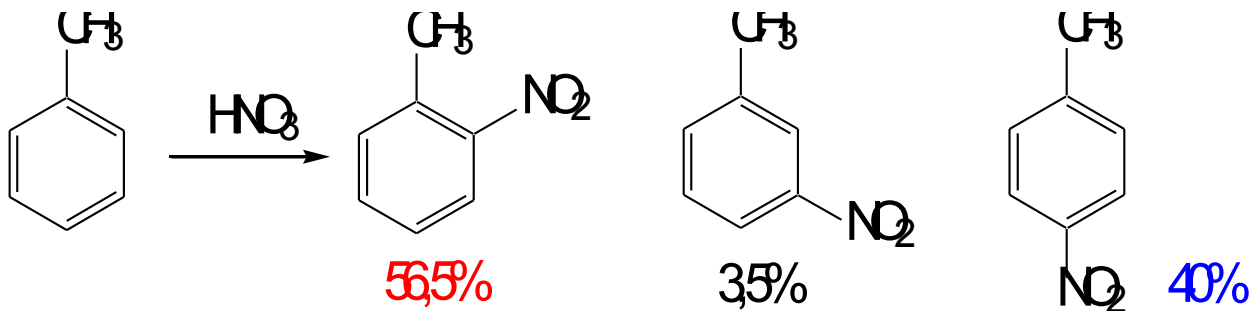
AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

KOPULACE - tvorba azobarviv



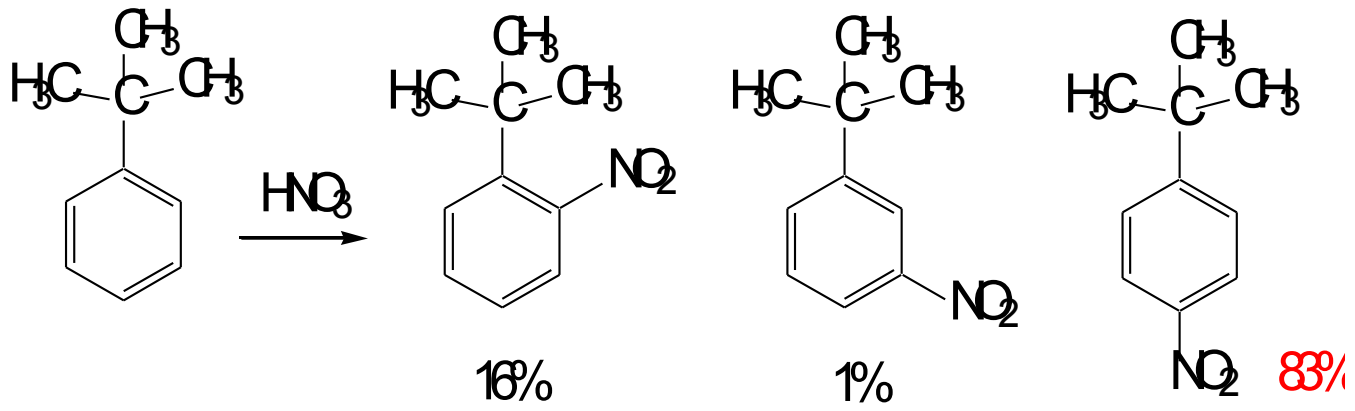
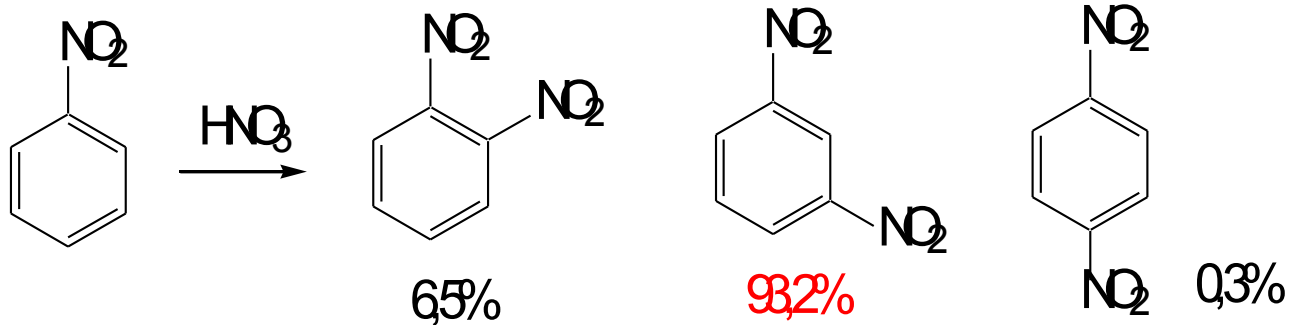
AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

REAKCE NA SUBSTITUOVANÝCH AROMÁTECH - vliv substituentu

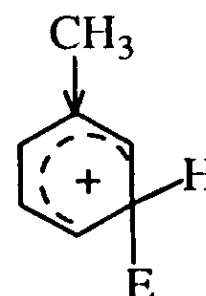
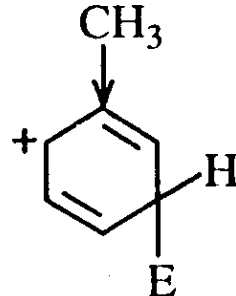
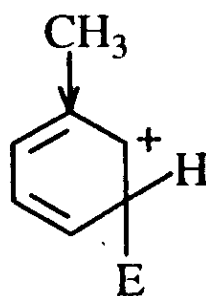
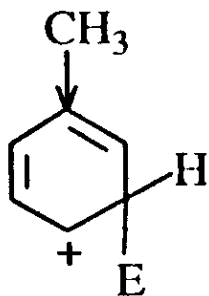
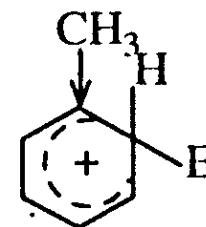
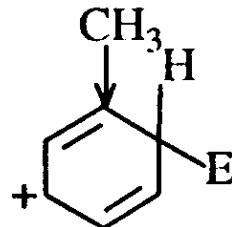
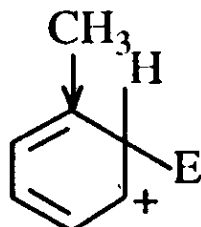
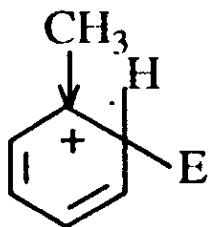
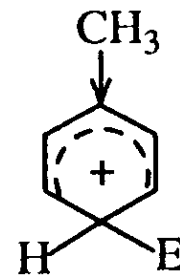
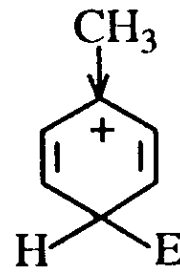
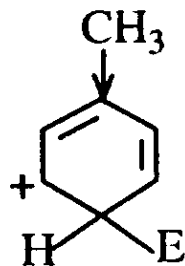
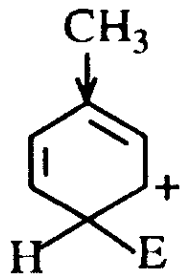


STATISTIKA:

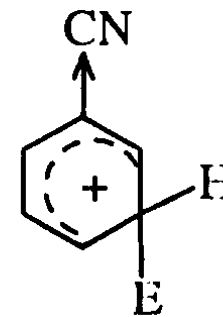
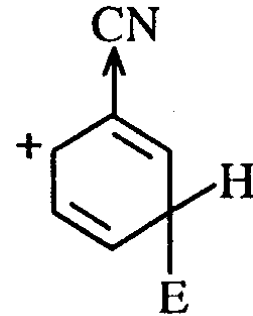
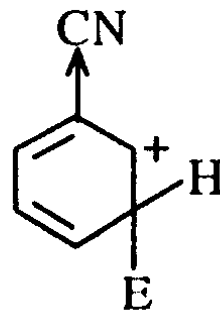
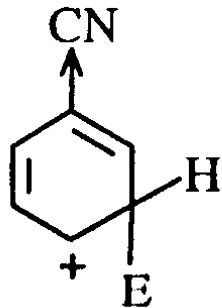
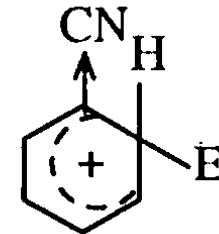
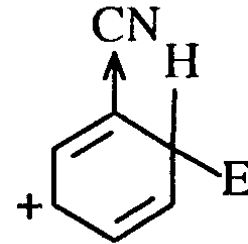
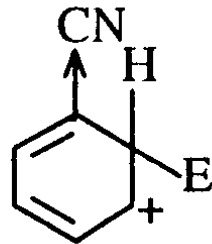
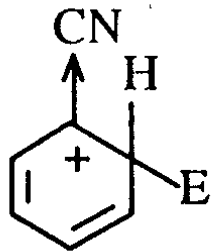
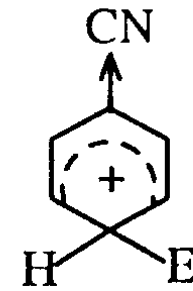
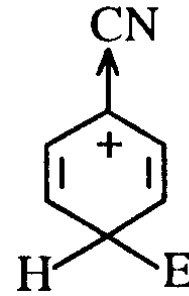
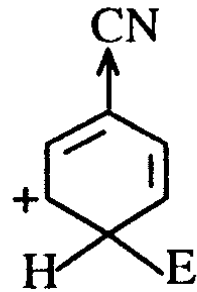
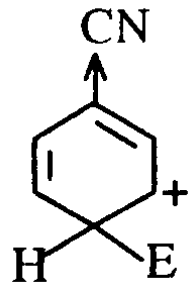
o- 40%
 m- 40%
 p- 20%



AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA



AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA



AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

Substituenty <i>ortho a para dirigující</i>		Poznámky
Silně aktivující	<ul style="list-style-type: none"> - NH₂, -NHR, - NR¹R² - OH 	Pozor na změnu efektu v kyselém prostředí
Slabě aktivující	<ul style="list-style-type: none"> - OR, - OCH₃ - NHCOCH₃, - NHCOR - CH₃, -C₂H₅, ----- alkyly - C₆H₅ 	Silně aktivující v alkalickém prostředí Silně aktivující Mírně aktivující
Desaktivující	<ul style="list-style-type: none"> - F, -Cl, -Br, -I 	
Substituenty meta dirigující	<ul style="list-style-type: none"> - NO₂, -CN - NR₃⁺ - CF₃, -CCl₃ - SO₃H, - COOH, -COOR - CHO, -COR 	Silně desaktivující

Pro kvantitativní popis aktivujících či desaktivujících vlastností substituentů konzultuj Hammettovy konstanty substituentů.

AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA