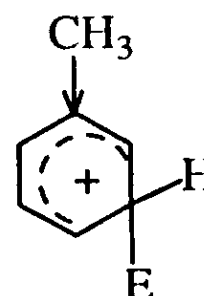
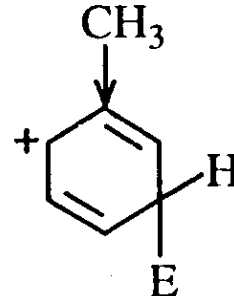
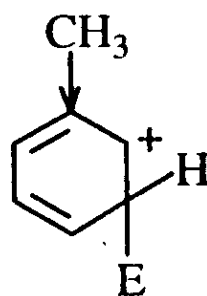
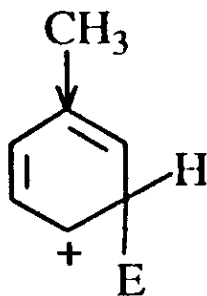
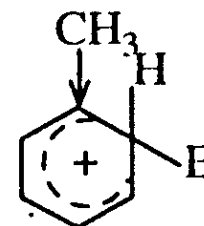
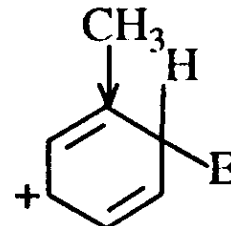
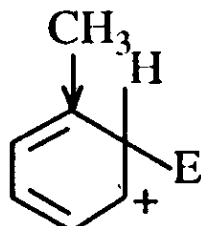
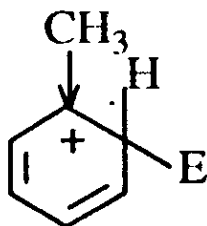
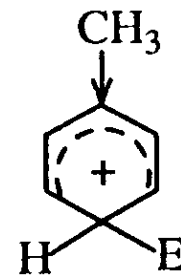
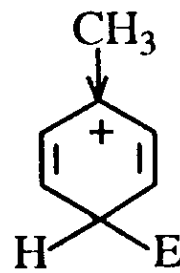
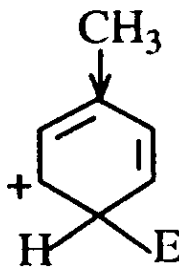
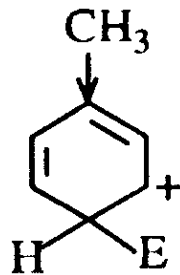
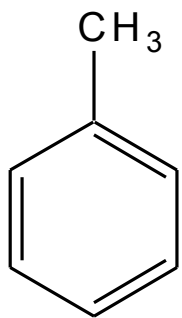


AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA

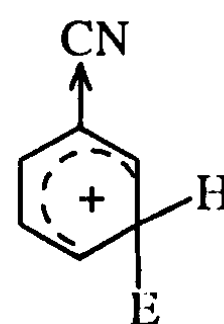
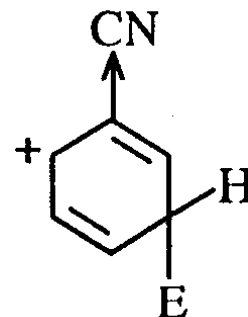
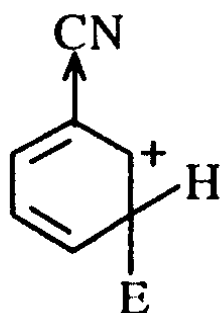
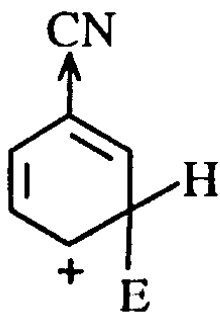
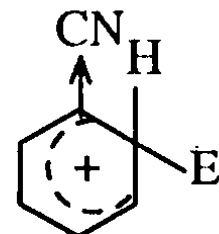
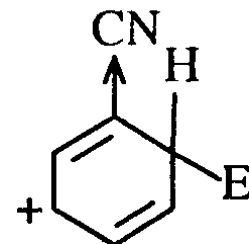
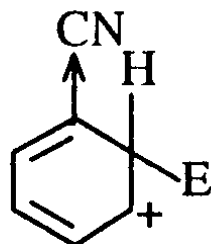
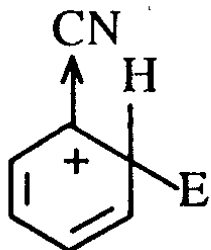
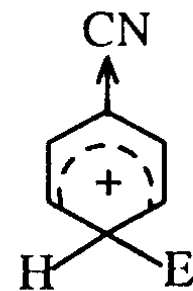
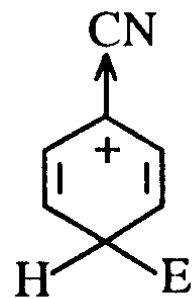
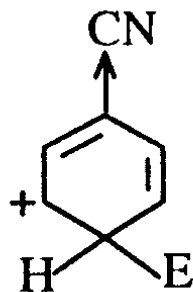
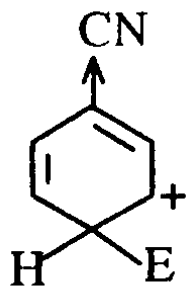
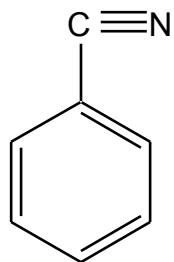
Substituenty <i>ortho a para dirigující</i>	Poznámky
Silně aktivující	<ul style="list-style-type: none"> - NH₂, -NHR, - NR¹R²
Silně aktivující	<ul style="list-style-type: none"> - OH
Silně aktivující	<ul style="list-style-type: none"> - OR, - OCH₃
Slabě aktivující	<ul style="list-style-type: none"> - NHCOCH₃, - NHCOR - CH₃, -C₂H₅, ----- alkyly - C₆H₅
Desaktivující	<ul style="list-style-type: none"> - F, -Cl, -Br, -I
Substituenty <i>meta</i> 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



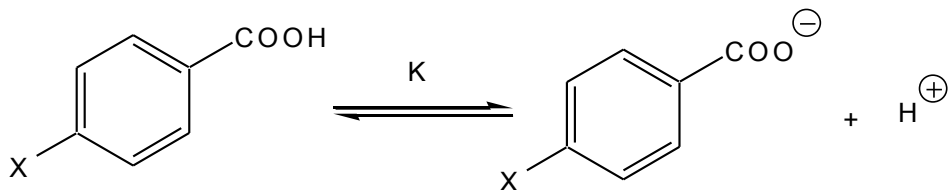
AROMATICKÉ SLOUČENINY - REAKTIVITA



AROMATICKÉ SLOUČENINY - Vliv substituentů

Kvantitativní popis elektronového vlivu - HAMMETTOVA ROVNICE

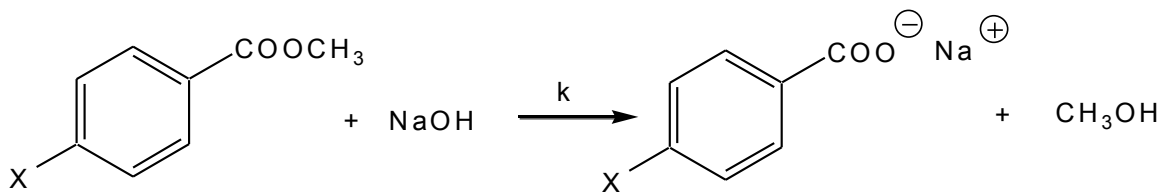
Při odvození vyšel z poznatků, že substituce na benzenovém jádře ovlivňuje stejným způsobem jak kyselost stejně substituovaných benzoových kyselin, tak hydrolýzu stejně substituovaných benzoových kyselin



$$\log \frac{K}{K_0} = \rho \cdot \sigma$$

K_0 = rovnov. konstanta pro X = H

K = rovnov. konstanta pro X subst. benzoovou kys.

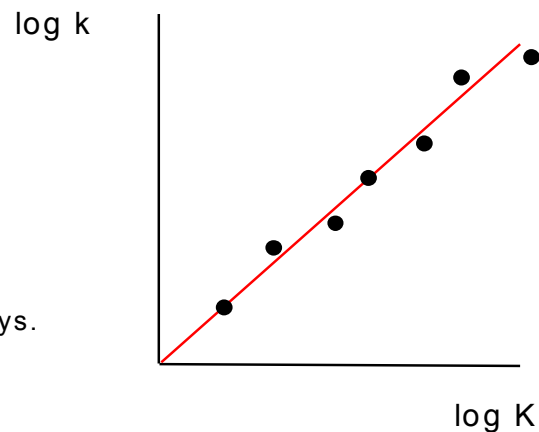


$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$

k_0 = rychlost. konstanta pro X = H

k = rychlost. konstanta pro hydrolýzu X subst. benzoové kys.

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$



pro *m*- a *p*- substituované deriváty našel Hammett lineární závislost mezi log K a log k (neplatí to pro *ortho*-deriváty, kde kromě elektronového vlivu do toho vstupuje vliv sterický)

$$\log k = \rho \cdot \log K + c$$

$$\log k_0 = \rho \cdot \log K_0 + c$$

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \log \frac{K}{K_0} \quad \log \frac{K}{K_0} = \sigma$$

AROMATICKÉ SLOUČENINY - Vliv substituentů

Kvantitativní popis elektronového vlivu HAMMETTOVA ROVNICE

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$

ρ = konstanta reakce

σ = konstanta substituentu

$$\sigma_H = 0,00$$

$$\rho_{\text{disociace kys. benzoové}} = 1,00$$

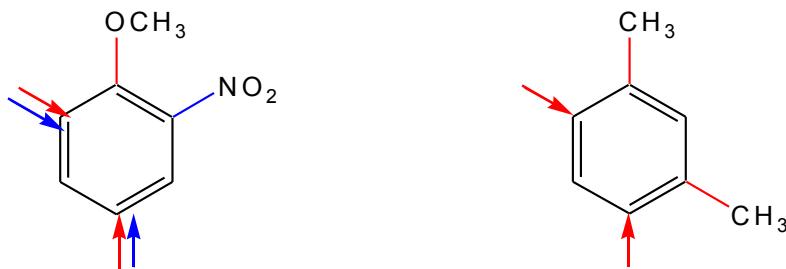
Substituční konstanty σ Hammetovy rovnice

Substituent	σ_m	σ_p
CH ₂ Cl	0,11	0,12
CH ₂ CH ₃	-0,07	-0,15
CH ₃	-0,10	-0,14
CF ₃	0,43	0,53
CHO	0,35	0,22
COCH ₃	0,36	0,44
COOR	0,36	0,43
C ₆ H ₅	0,06	0,03
CN	0,61	0,69
⁺ N(CH ₃) ₃	0,88	0,82
NO ₂	0,70	0,80
⁺ NH ₃	0,63	
NHCOCH ₃	0,19	0,02
N(CH ₃) ₂	-0,20	-0,82
NH ₂	-0,15	-0,66
OC ₆ H ₅	0,25	-0,03
OCH ₃	0,12	-0,26
OH	0,09	-0,33
O ⁻	-0,71	-0,52
Br	0,39	0,23
Cl	0,39	0,22
I	0,34	0,19

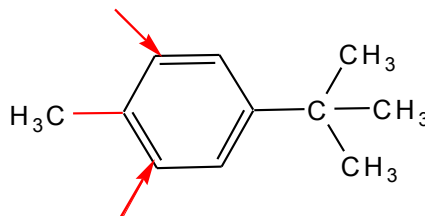
AROMATICKÉ SLOUČENINY - Vliv substituentů

Vícesubstituované systémy

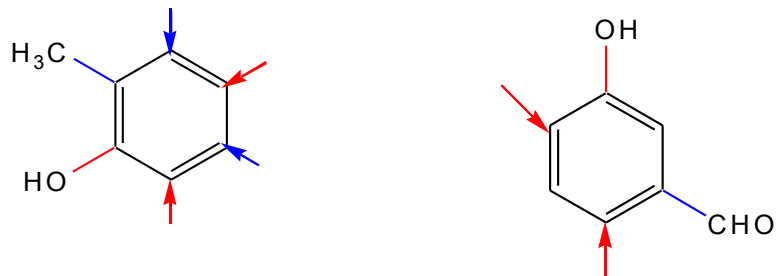
1. Pokud působí obě skupiny tak, že aktivují stejné polohy pro S_EAr , navzájem se podporují a není problém rozhodnout, kam bude elektrofil vstupovat.



2. Jsou-li v molekule obě dvě *o*- a *p*-dirigující skupiny, pak převládá vliv skupiny menší do *o*-polohy (sterické důvody).

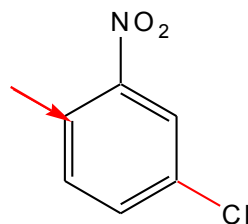
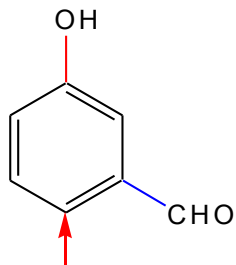


3. Působí-li silně aktivující skupina v rozporu se slabší aktivující nebo deaktivující skupinou, převažuje vliv aktivující skupiny.

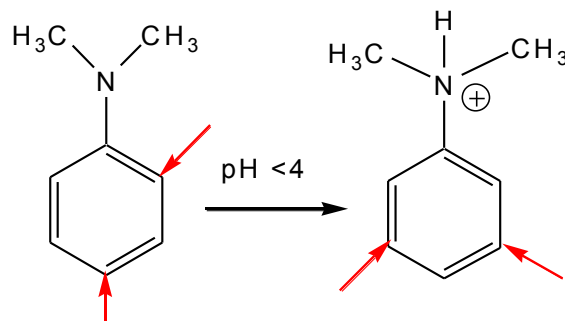
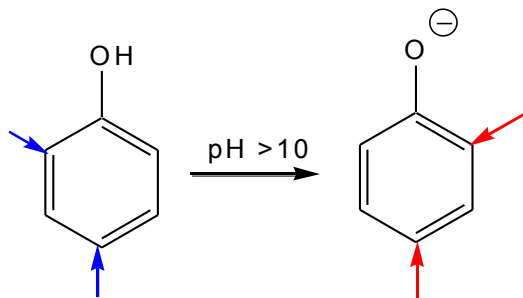


AROMATICKÉ SLOUČENINY - Vliv substituentů

4. Je-li v molekule *m*-dirigující skupina v *m*-poloze k *o*- a *p*- dirigující skupině, vstupuje elektrofil do *o*- polohy k *m*-dirigující skupině.

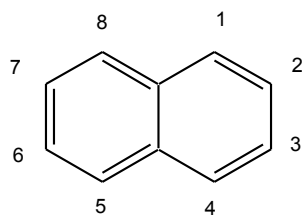
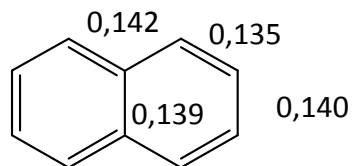


5. Je-li v molekule skupina citlivá na změnu pH, musíme posoudit v jakém pH bude probíhat reakce s elektrofilem. Pak buďto dojde k zvýšení nebo snížení reaktivity, eventuálně ke změně dirigence substituentu.



AROMATICKÉ SLOUČENINY - Vliv substituentů

Orientace na kondensovaných aromatických systémech



α – 1, 4, 5, 8
 β – 2, 3, 6, 7

naftalen

systém není dokonale prokonjugován jako např. benzen, vazby nejsou stejně dlouhé a tedy i polohy pro vstup elektrofilu nejsou všechny stejně aktivované

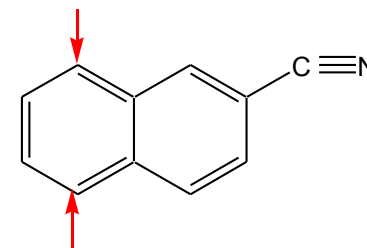
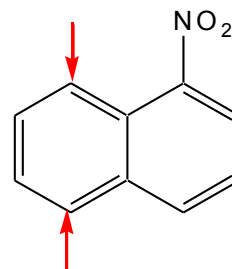
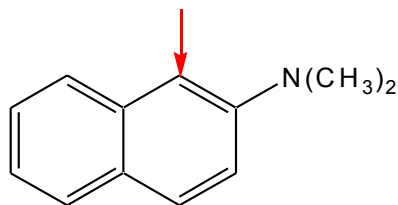
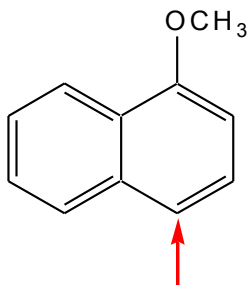
Již v samotném nesubstituovaném naftalenu jsou stabilnější σ -komplexy do α -polohy než do β -polohy a i tam stabilnější než u benzenu → naftalen reaguje snadněji než benzen

Je-li tedy α -poloha obsazená, probíhá reakce do polohy β .

1. Donorní substituent v poloze α diriguje substituci elektrofilní do druhé α polohy na stejném jádře.

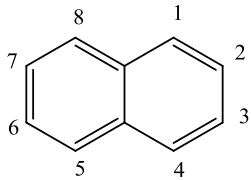
Donorní substituent v poloze β diriguje elektrofil do sousední polohy α .

2. Akceptorní substituent ať již je v α nebo v β poloze diriguje elektrofil do sousedního nesubstituovaného jádra do α -polohy.

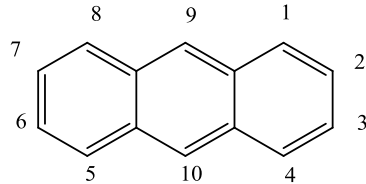


AROMATICKÉ SLOUČENINY - Vliv substituentů

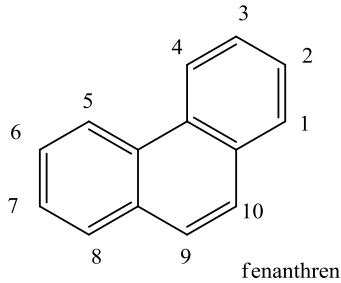
Orientace na kondensovaných aromatických systémech



naftalen
 α - 1,4,5,8 polohy
 β - 2,3,6,7 polohy

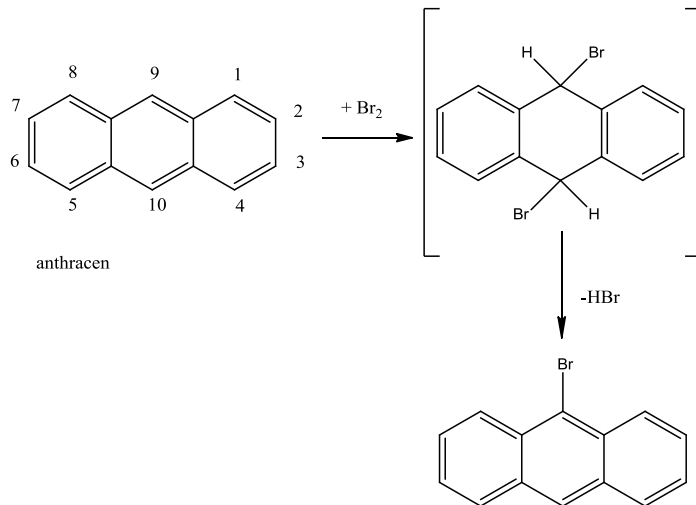


anthracen
 γ - polohy 9 a 10



fenanthren

Anthracen je nejreaktivnější v polohách 9 a 10, reakce tam probíhají adičně eliminačním mechanismem, podobně jako reakce na fenanthrenu v polohách 9 a 10. Adukty lze také někdy zachytit.



AROMATICKÉ SLOUČENINY - Jiné reakce

Nukleofilní substituce aromatická

S_NAr

Netypická reakce pro aromatické systémy

Ize uskutečnit jen jsou-li pro to podmínky:

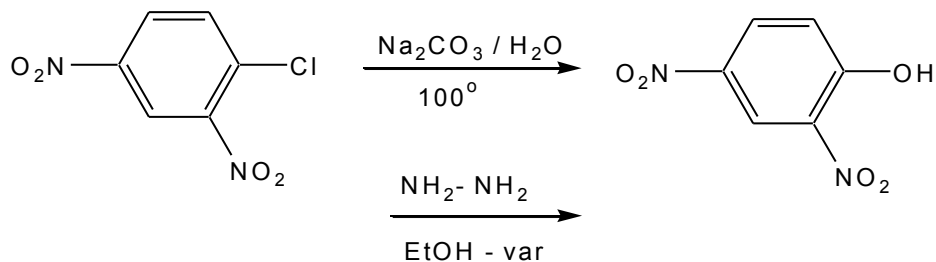
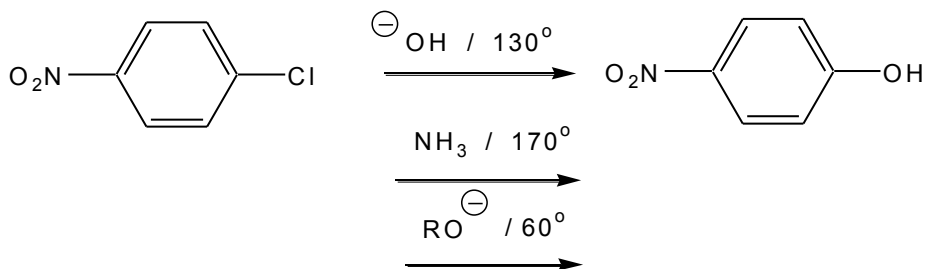
I. 1. na aromátu je dobře odstupující skupina (-halogen, -alkoxy, $-SO_3H$, $-N=N^+$, $-NO_2$,
[- NH_2 za zvláštních podmínek])

Ad-E

2. v poloze *o*- nebo *p*- nebo v obou k odstupující skupině je aktivující silně elektronakceptorní skupina ($-NO_2$, $-CN$,)

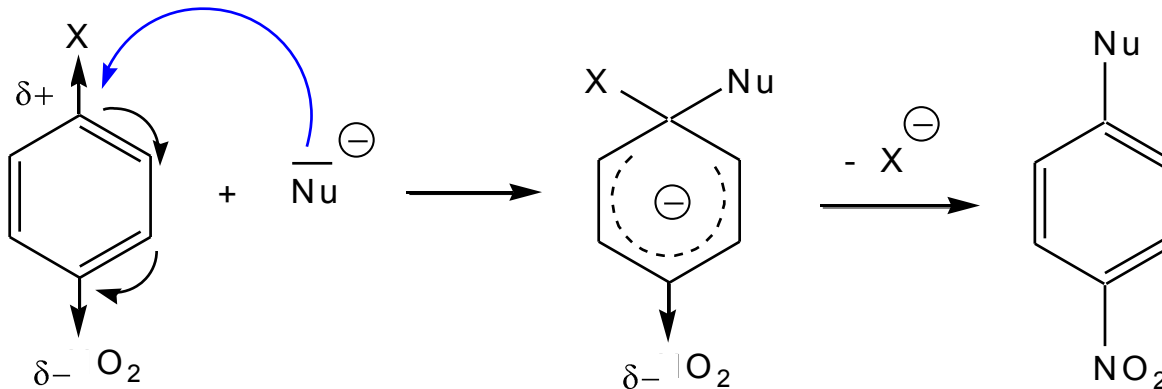
E-Ad

II. 1. na aromátu je dobře odstupující skupina
2. na molekulu působíme silnou bází

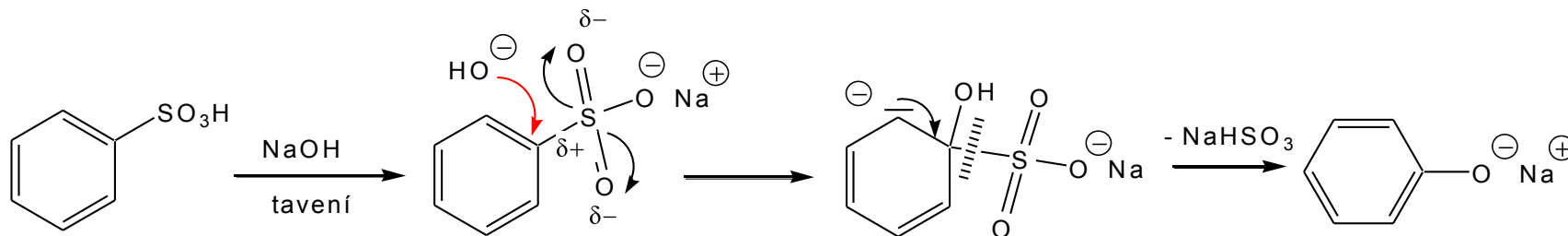
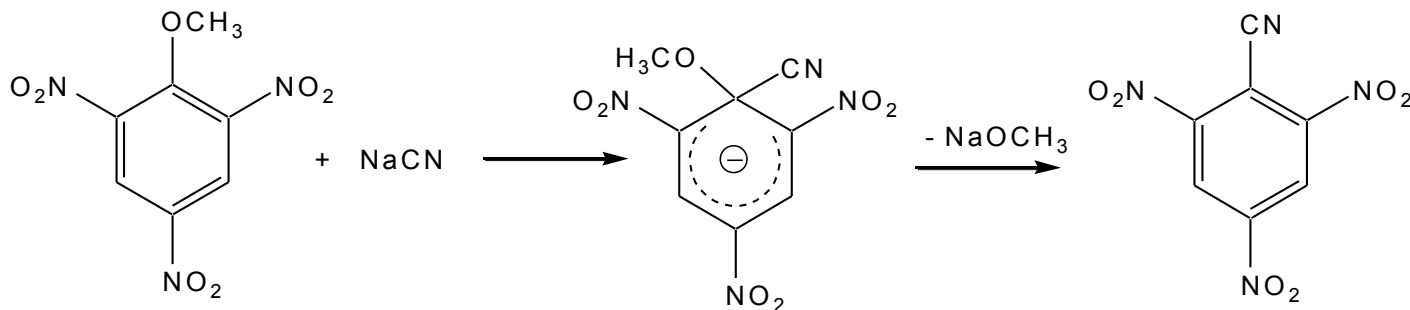


AROMATICKÉ SLOUČENINY - Substituce nukleofilní aromatická

Adičně eliminační mechanismus Ad-E

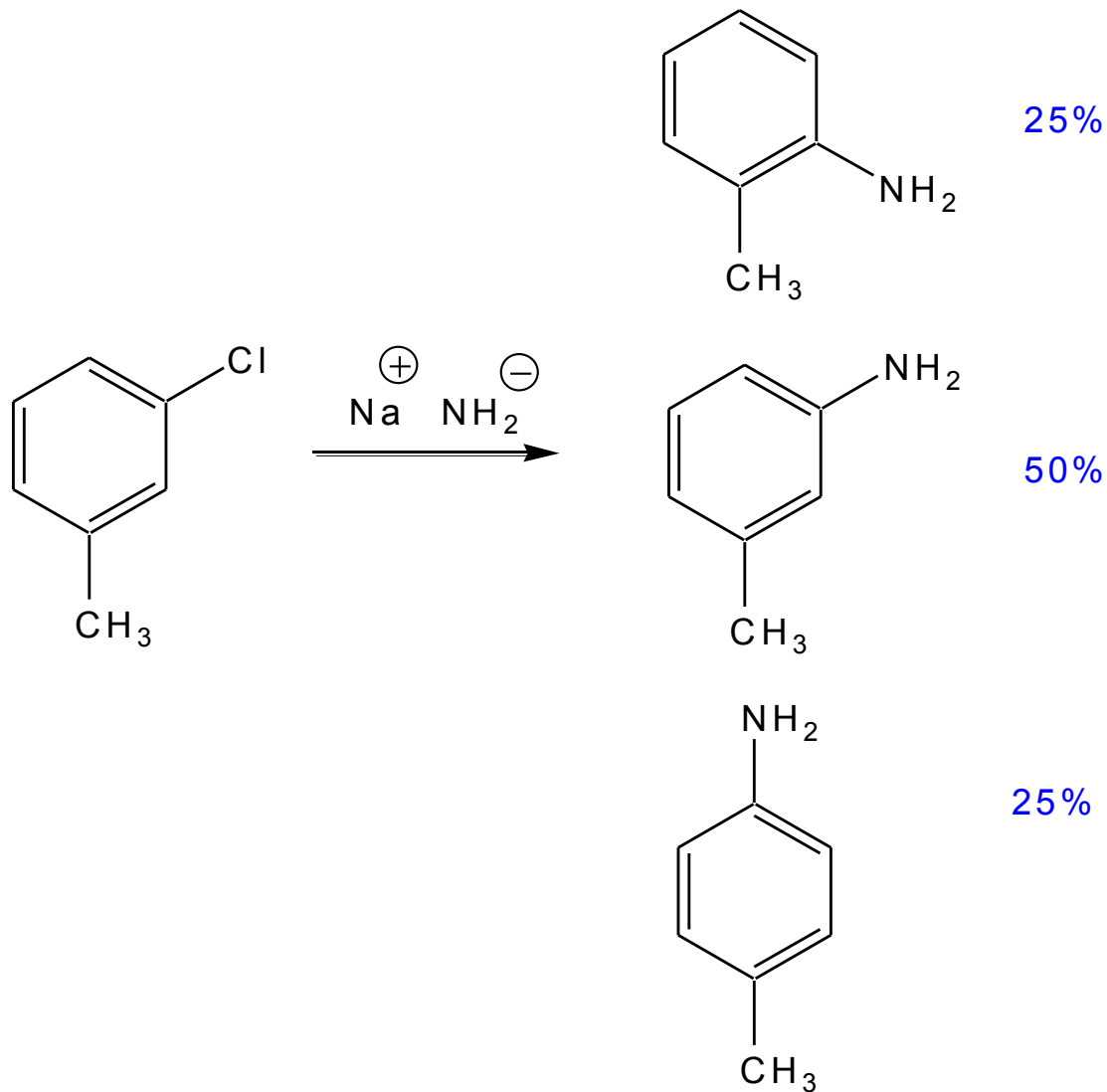


Meisenheimerovy komplexy



AROMATICKÉ SLOUČENINY - Substituce nukleofilní aromatická

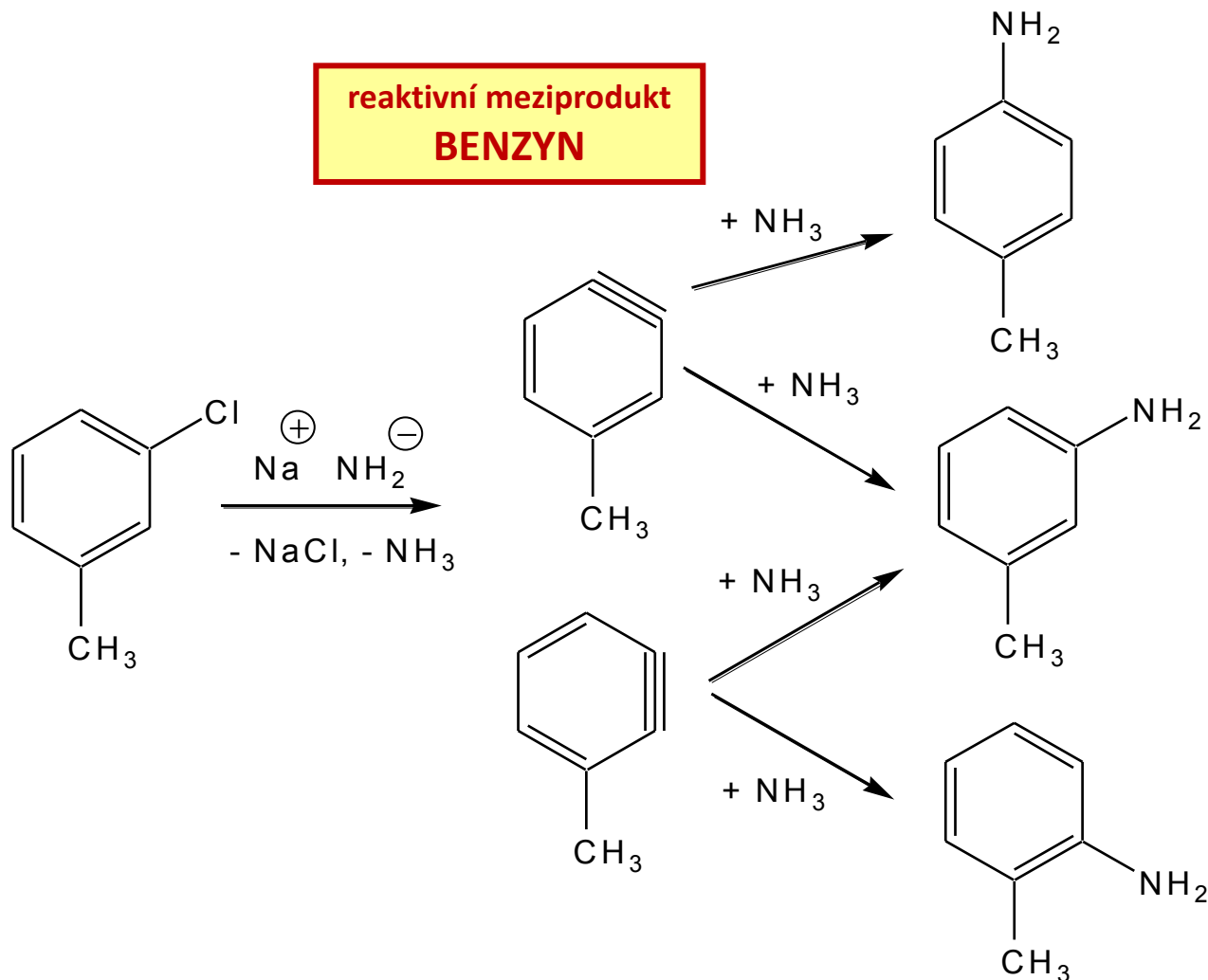
Eliminačně adiční mechanismus E-Ad



AROMATICKÉ SLOUČENINY - Substituce nukleofilní aromatická

Eliminačně adiční mechanismus E-Ad

reaktivní meziprodukt
BENZYN



Jako báze se mohou použít:

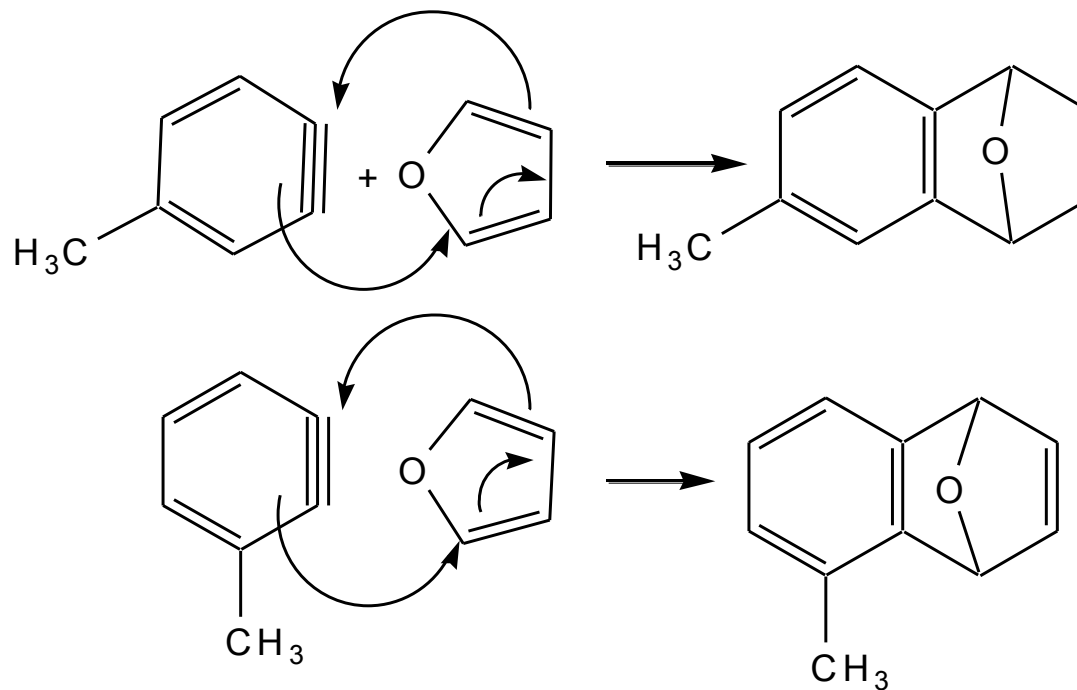
- amidy kovů (amid sodný)
- organokovové sloučeniny (fenyllithium, methyilmagnesium halogenid, benzamid lithný)

AROMATICKÉ SLOUČENINY - Substituce nukleofilní aromatická

Eliminačně adiční mechanismus E-Ad

Prokázání benzynu v reakční směsi:

využití Dielsovy – Alderovy reakce



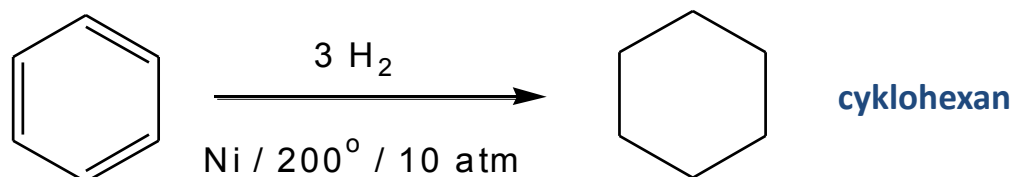
AROMATICKÉ SLOUČENINY - Jiné reakce aromátů

Hydrogenace

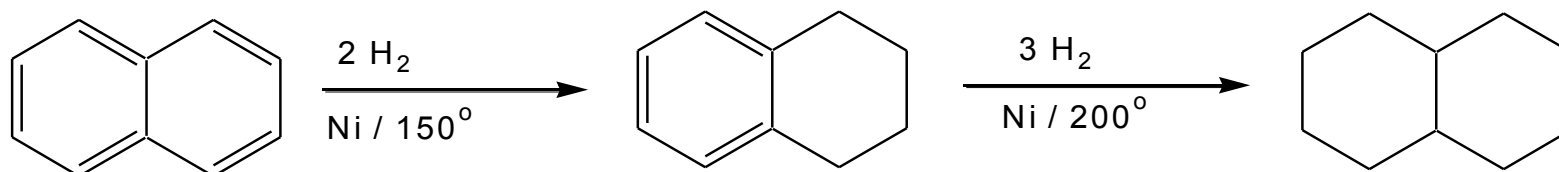
Reakce velmi obtížná, čím je systém víc aromatický, tím víc se brání změně aromatického stavu s nízkou energií

U benzenu velmi obtížná reakce – vysoký tlak, katalyzátory

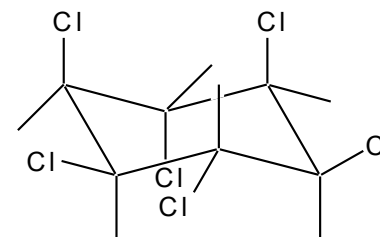
jak se naruší aromatický stav, reakce proběhne až do úplného nasycení



U méně aromatického naftalenu lze hydrogenovat a zachytit i systém s jedním hydrogenovaným jádrem – vzniká **tetralin** a další hydrogenací **dekalin**



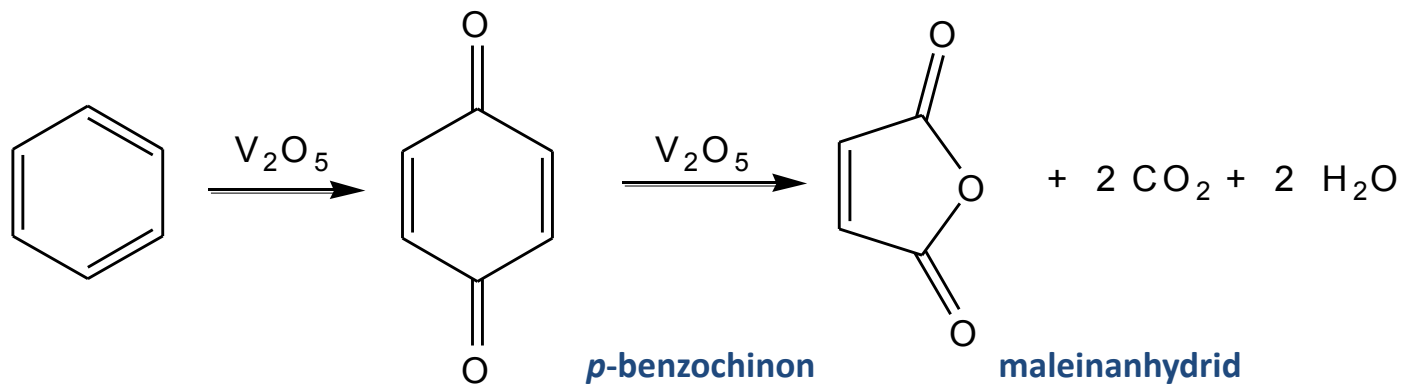
Lze realizovat rovněž za katalýzy UV záření halogenace (chlorace, bromace), ty probíhají až k úplnému nasycení na **hexachlorcyklohexan HCH**



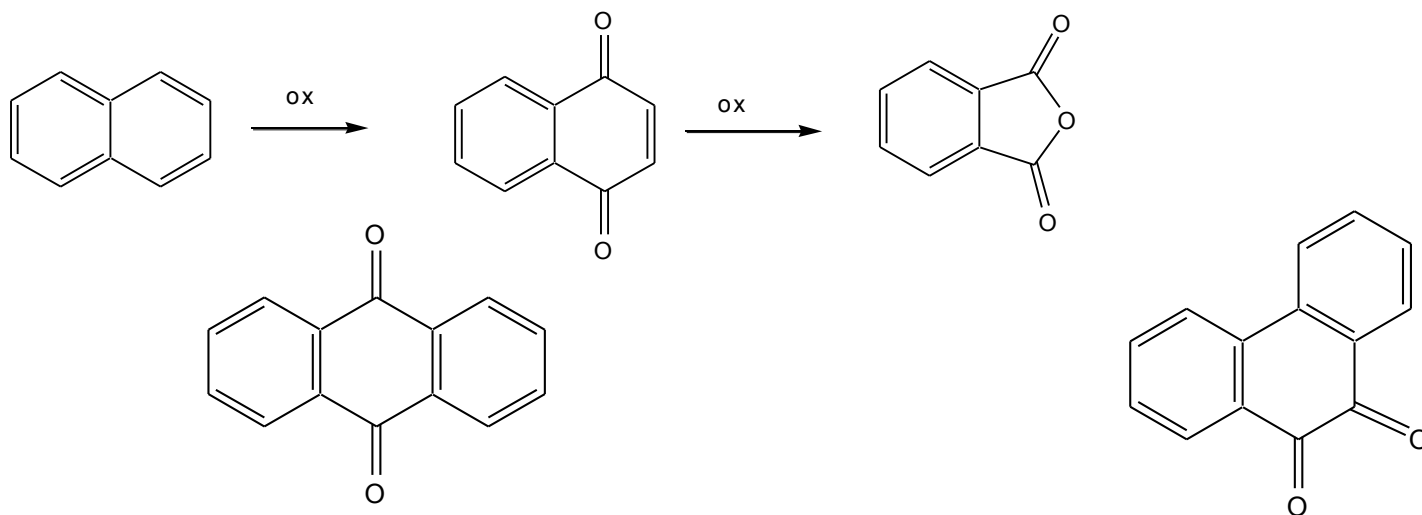
AROMATICKÉ SLOUČENINY - Substituce nukleofilní aromatická

OXIDACE

Opět čím aromatictější je systém, tím se obtížněji oxiduje

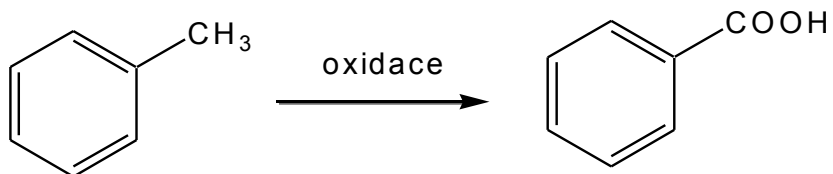


Oxidace silnými oxidačními činidly V_2O_5 , $KMnO_4$

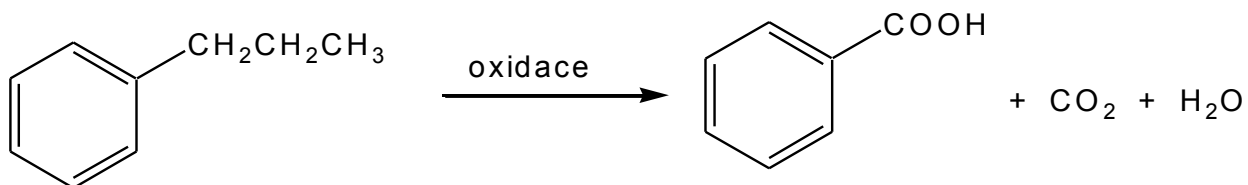


AROMATICKÉ SLOUČENINY - Substituce nukleofilní aromatická

Reaktivita na bočním řetězci vázaném na aromátu



Oxidace nastává hned na uhlíku vedle aromatického skeletu



+ CO_2 + H_2O

Vodíky na alkyly v sousedství aromátu snadno poskytují radikálové reakce – vytváří se stabilní radikál

