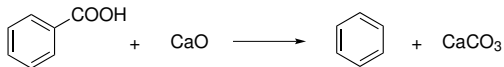


# Areny – aromatické uhlovodíky

Prototypem aromatického uhlovodíku je **benzen**.



Pryskyřice benzoe → benzoová kyselina → benzin → benzen.



*Styrox benzoin*

**1825** – Michael Faraday izoluje benzen ze svítiplynu.

# Areny – aromatické uhlovodíky

**60. léta 19. století** – návrhy cyklické struktury molekuly benzenu.

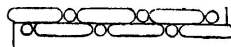
J. J. Loschmidt

1861:



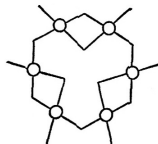
F. A. Kekule

1865:



3. Benzine.

1866:

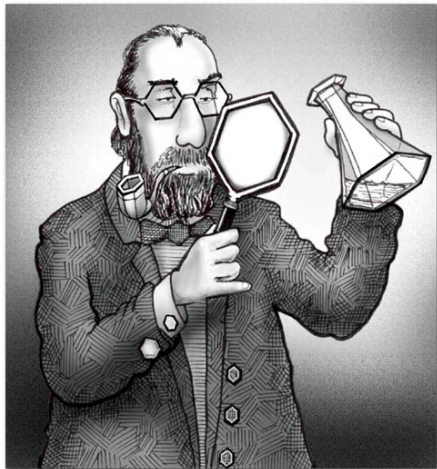


Areny se svými vlastnostmi vymykají ze skupiny nenasycených uhlovodíků –  
neochota k adičním reakcím.

Počet isomerů – existoval předpoklad rychlé isomerace:



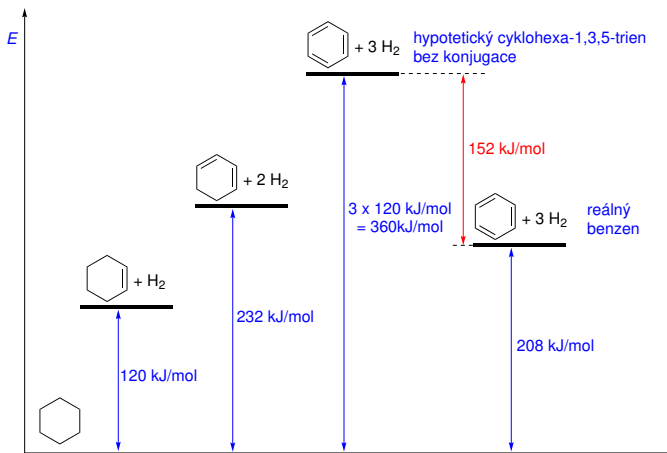
## GREAT EVENTS IN CHEMISTRY



1865: Kekulé, moments before his brilliant insight into the structure of benzene.

# Areny – aromatické uhlovodíky

Neobvykle nízká hodnota **hydrogenačního tepla benzenu**:



Odhady **rezonanční energie** benzenu  $130\text{--}150 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**1931** – Erich Hückel teoretická analýza vazebných poměrů **cyklických konjugovaných  $\pi$ -systémů** – dokázal vysvětlit neobvyklou stabilitu benzenu.



Cyklický konjugovaný  $\pi$ -systém obsahující  $4n + 2$  elektronů je velmi stabilní – **aromatický**.

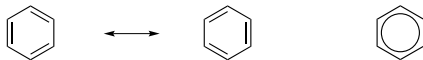
Cyklický konjugovaný  $\pi$ -systém obsahující  $4n$  elektronů je velmi nestabilní – **antiaromatický**.

$n$  – nezáporná celá čísla (0, 1, 2, ...) )

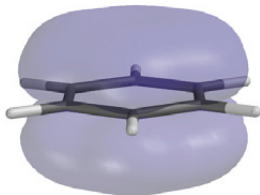
Platí pro **monocyklické systémy!**

# Areny – aromatické uhlovodíky

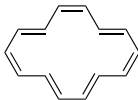
## Rezonanční struktury benzenu



## Kvadrupol molekuly benzenu:

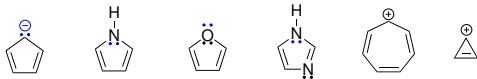


## Nebenzoidní aromatické uhlovodíky

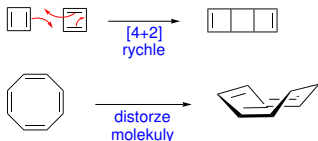


# Areny – aromatické uhlovodíky

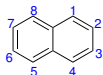
## Aromatické molekuly



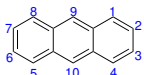
## Antiarromatické molekuly



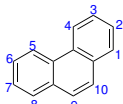
## Polycyklické aromatické uhlovodíky (rezonanční energie)



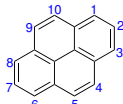
naftalen  
255 kJ/mol



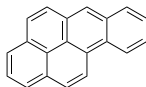
anthracen  
347 kJ/mol



fenanthren  
381 kJ/mol

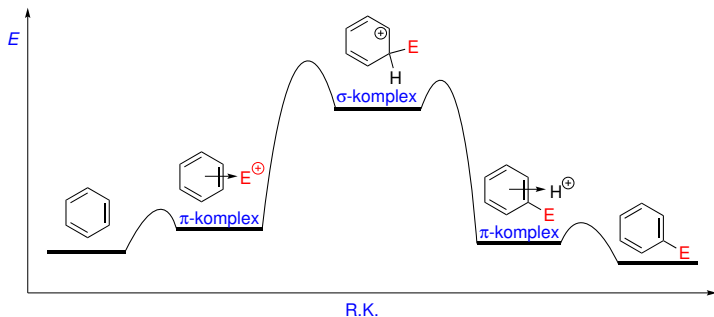
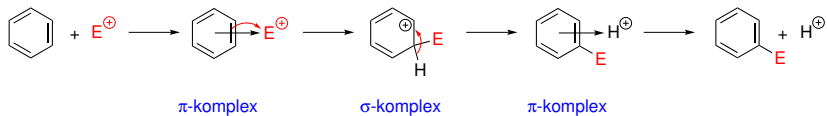


pyren



benzo[a]pyren

## Elektrofilní aromatická substituce $S_EAr$

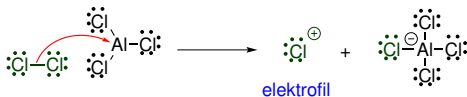
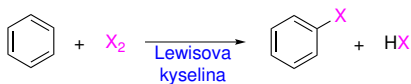


Krok určující rychlost reakce – často tvorba  $\sigma$ -komplexu.



# Areny – aromatické uhlovodíky

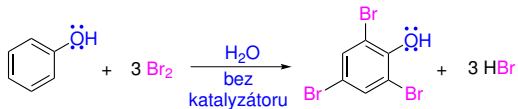
## Halogenace arenů



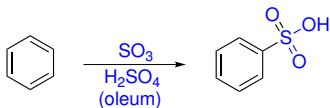
Obnovení katalyzátoru po  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ :



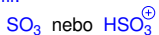
Reaktivní aromáty nevyžadují Lewisovu kyselinu jako katalyzátoru.



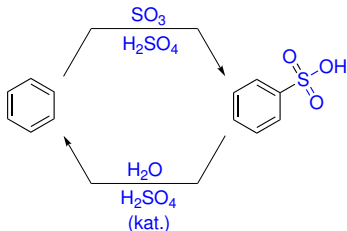
## Sulfonace arenů



elektrofil:

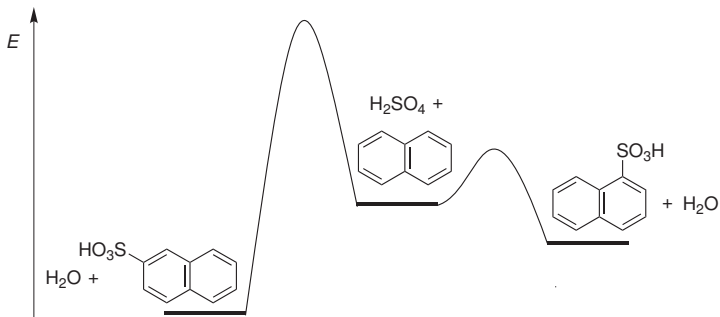
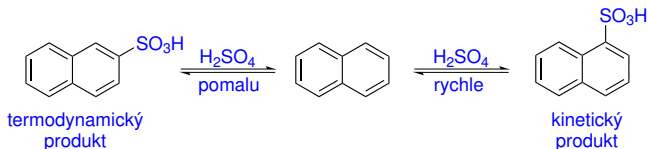


Sulfonace je **zvratná**, ve zředěné kyselině dochází k **desulfonaci** (*ipso* substituce).

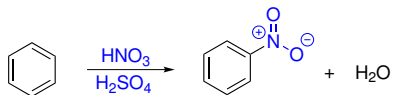


# Areny – aromatické uhlovodíky

## Sulfonace naftalenu



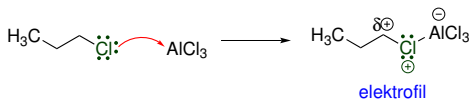
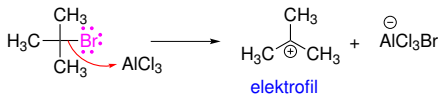
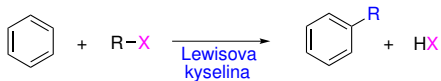
## Nitrace arenů



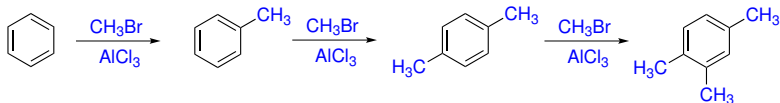
Nitrace je **nezvratná** reakce.

# Areny – aromatické uhlovodíky

## Alkylace arenů – Friedelova-Craftsova alkylace

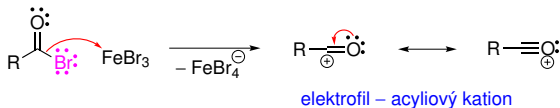
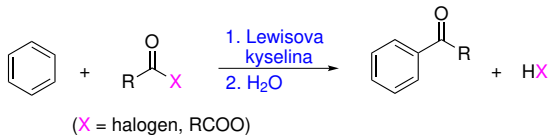


Zavedení uhlovodíkového zbytku na aromatické jádro **zvyšuje jeho reaktivitu** v S<sub>E</sub>Ar – **nebezpečí vícenásobné alkylace.**

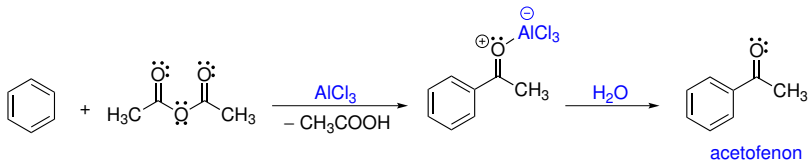


# Areny – aromatické uhlovodíky

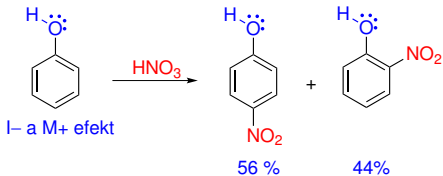
## Acylace arenů – Friedelova-Craftsova acylace



Na rozdíl od alkyací obvykle **nedochází k vícenásobné acylaci**.  
Místo halogenidu kyseliny lze použít také **anhydrid kyseliny**:

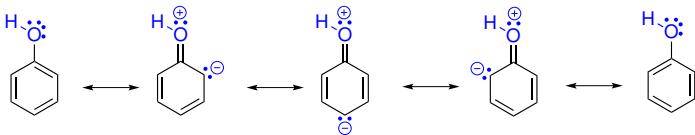


## Vliv substituentů na $S_EAr$



Nitrace fenolu probíhá **snadněji** (rychleji) než nitrace benzenu.

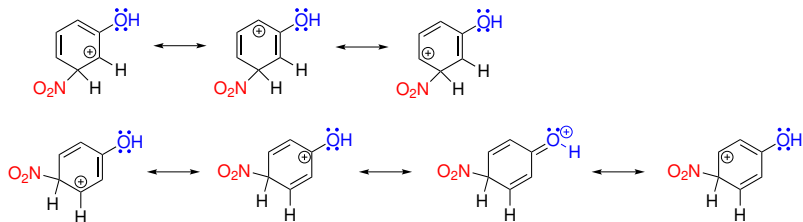
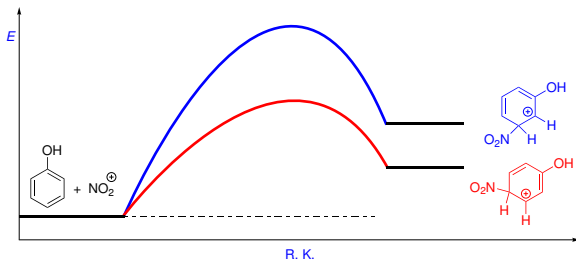
Z pohledu výchozí látky:



Fenol reaguje s elektrofilem v *ortho*- a *para*-pozicích, koncentrace elektronové hustoty na jádře je **zvýšena**.

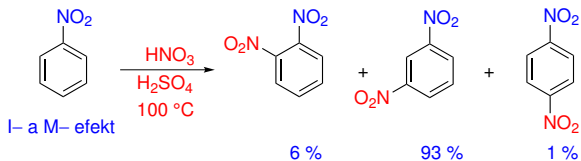
# Areny – aromatické uhlovodíky

Z pohledu energie tranzitního stavu vzniku  $\sigma$ -komplexu:



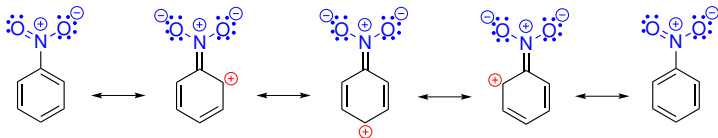


# Areny – aromatické uhlovodíky



Nitrace nitrobenzenu probíhá **obtížněji** (pomaleji) než nitrace benzenu.

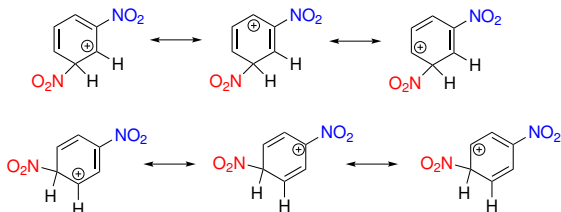
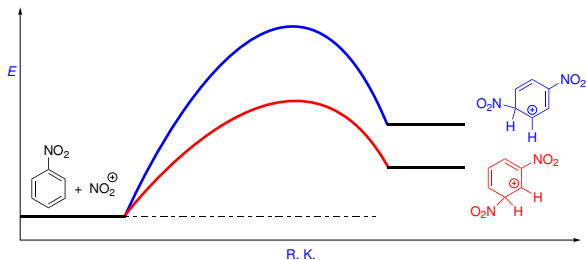
Z pohledu výchozí látky:



Nitrobenzen reaguje s elektrofilem v **meta**-pozici, koncentrace elektronové hustoty na jádře je **snížena**, především v **ortho**- a **para**-pozicích.

# Areny – aromatické uhlovodíky

Z pohledu energie tranzitního stavu vzniku  $\sigma$ -komplexu:



nevýhodné  
 $\text{NO}_2$  má  
M- a I-efekt

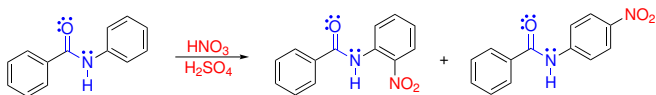
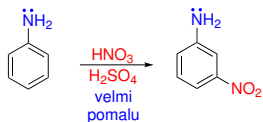
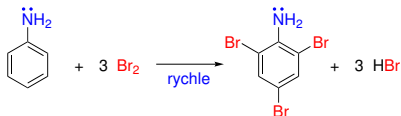
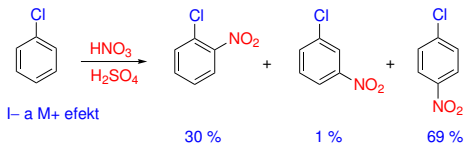
# Rozdělení substituentů podle směřování S<sub>E</sub>Ar

Efekt	Substituent	Vliv na S <sub>E</sub> Ar	Směřování E <sup>+</sup>
M+ a I+	$\text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}^{\ominus}$	silně aktivující	<i>ortho</i> a <i>para</i>
M+ a I-	$\text{--}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $\text{--}\ddot{\text{N}}\text{HR}$ $\text{--}\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--H}$ $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--R}$ $\text{--}\ddot{\text{N}}\text{H}$ $\text{R}$ $\text{C}=\text{O}$ $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{:}$ $\text{--Ar}$ $\text{C}=\text{O}$ $\text{R}$	aktivující	<i>ortho</i> a <i>para</i>
I+	$\text{--CH}_3$ $\text{--Alkyl}$ $\text{--C}(=\text{O})\text{O}^{\ominus}$	slabě aktivující	<i>ortho</i> a <i>para</i> , stopy <i>meta</i>



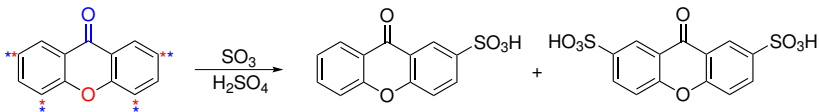
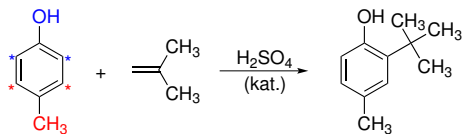
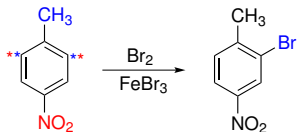
# Areny – aromatické uhlovodíky

Halogeny jsou **deaktivující**, ale vedou elektrofil do pozic *ortho* a *para*.



# Areny – aromatické uhlovodíky

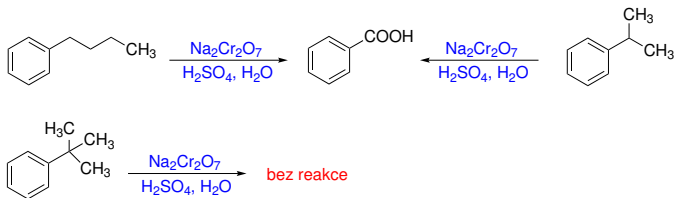
Vliv více substituentů:



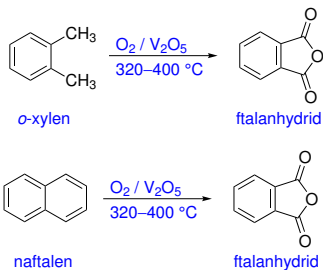
Největší vliv mají substituenty **aktivující**.

# Areny – aromatické uhlovodíky

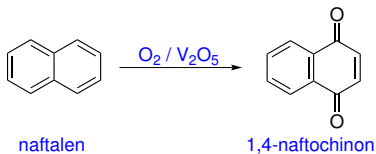
## Oxidace arenů a jejich derivátů



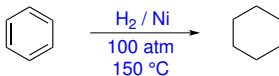
## Průmyslově:



Průmyslově:



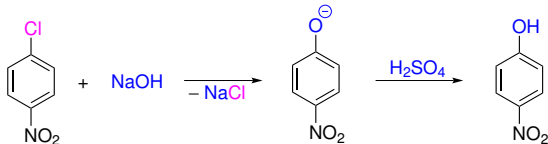
**Katalytická hydrogenace**





# Nukleofilní aromtická substituce

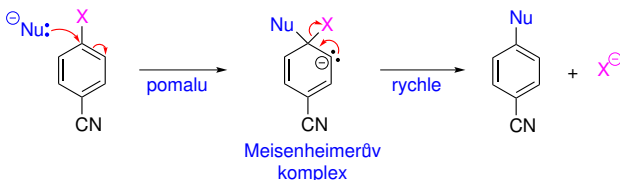
**S<sub>N</sub>Ar** – nukleofilní aromtická substituce probíhající **adičně-eliminačním mechanismem**.



Musí být přítomna **odstupující skupina**.

Aromatický cyklus musí nést silně **elektronakceptorní skupiny**, tyto skupiny mají být ideálně v **ortho-** nebo **para-pozici** vůči X.

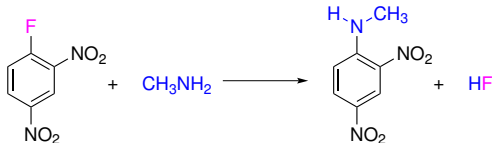
**Mechanismus:**



# Nukleofilní aromtická substituce

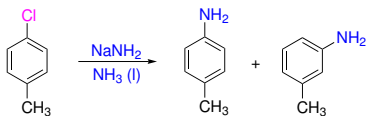
Aromáty s větším počtem silně elektronakceptorních skupin poskytují pravděpodobně součinnou reakci (analogie  $S_N2$ ) bez Meisenheimerova meziprojektu.

## Sangerovo činidlo

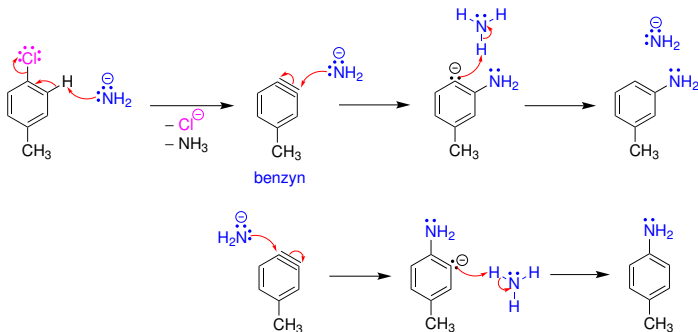


# Nukleofilní aromatická substituce

## Substituce probíhající eliminačně-adičním mechanismem

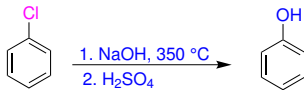


Typicky **absence elektronakceptorních skupin** na aromatickém jádře, naopak nukleofil musí být **velmi silnou bází**.

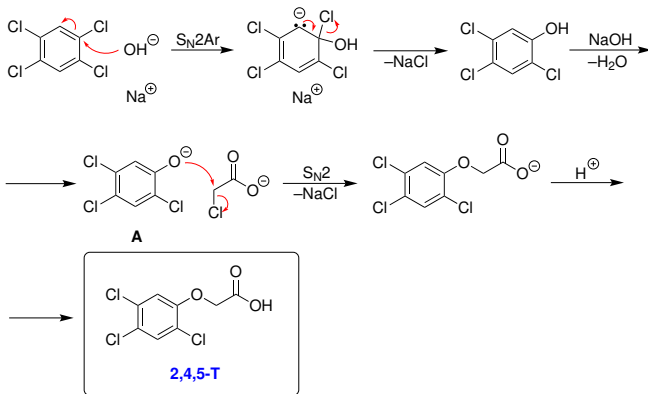


# Nukleofilní aromatická substituce

Dow:

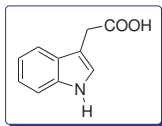


Výroba 2,4,5-T:

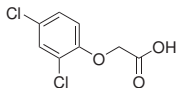


# 2,4-D a 2,4,5-T

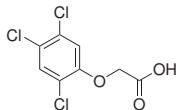
**Indol-3-octová kyselina** je přirozený rostlinný hormon řídící růst rostliny (auxin).



Syntetické auxiny **2,4-D** a **2,4,5-T** byly od 50. let používány jako herbicidy (defolianty) – působí selektivně na **dvouděložné rostliny**.



2,4-Dichlorofenoxyoctová  
kyselina



2,4,5-Trichlorofenoxyoctová  
kyselina

## 2,4-D a 2,4,5-T

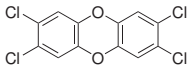
**Agent Orange** – směs butylesterů 2,4-D a 2,4,5-T, ve Vietnamu užíván v letech 1965–1971.



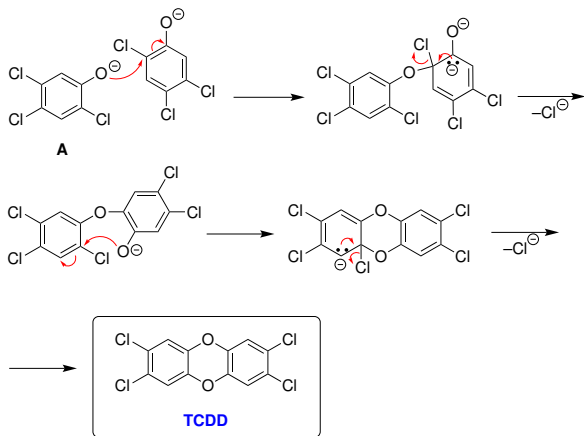
## Následky expozice Agent Orange



V roce 1969 bylo publikováno, že za nežádoucí účinky Agent Orange zodpovídá TCDD – **2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin** (byl obsažen v koncentraci až 3 ppm). Odhaduje se, že bylo rozptýleno celkem **150 kg** TCDD.



## Vznik TCDD:





# Dioxiny

**2,4,5-Trichlorfenol** byl v letech 1961–1968 vyráběn ve Spolaně Neratovice.



10. července 1976 – z výroby uniká asi 2 kg TCDD.

