Základy organické chemie

Jaromír Literák

Areny – aromatické uhlovodíky

Prototypem aromatického uhlovodíku je **benzen**.

Pryskyřice benzoe → benzoová kyselina → benzin → benzen.

Styrax benzoin

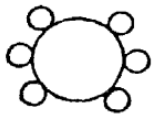
1825 – Michael Faraday izoluje benzen ze svítiplynu.

Areny – aromatické uhlovodíky

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

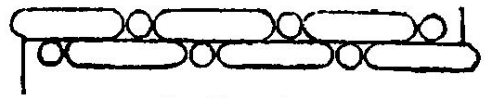
J. J. Loschmidt

1861:



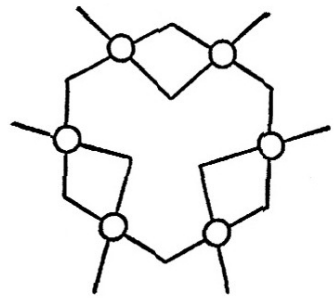
F. A. Kekule

1865:



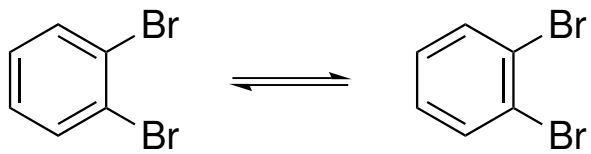
3. Benzine.

1866:

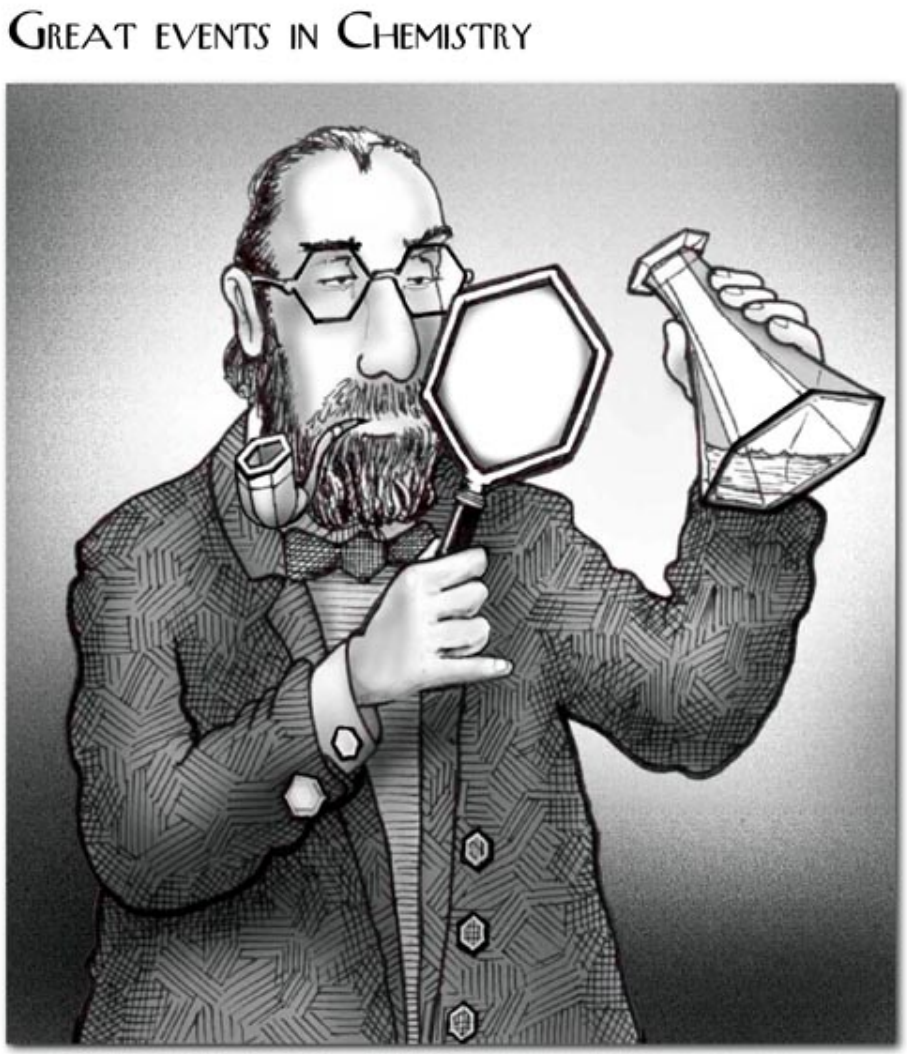


Areny se svými vlastnostmi vymykají ze skupiny nenasycených uhlovodíků – neochota k adičním reakcím.

Počet isomerů – existoval předpoklad rychlé isomerace:



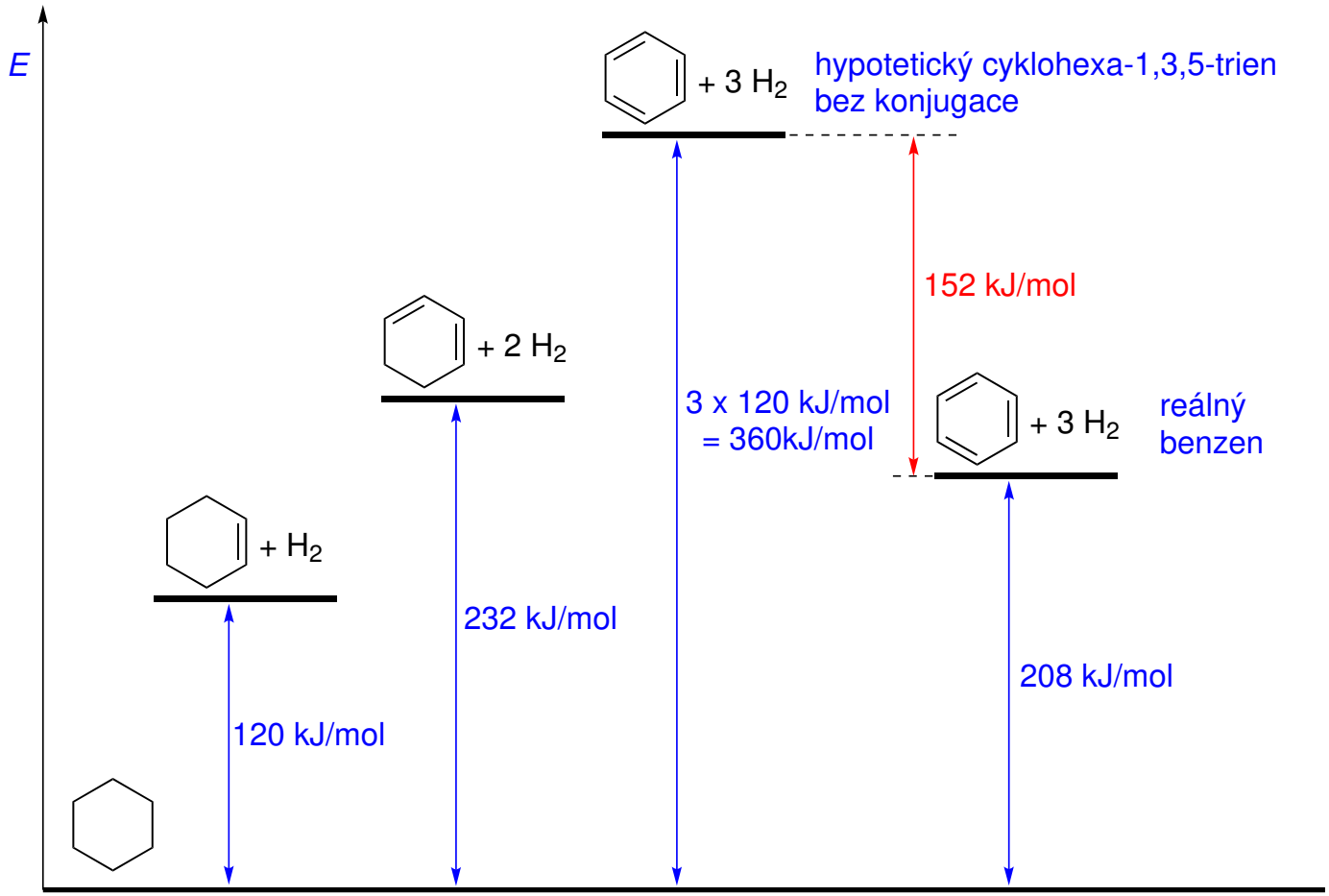
Areny – aromatické uhlovodíky



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 130–150 kJ mol^{-1}.

Areny – aromatické uhlovodíky

1931 – Erich Hückel teoretická analýza vazebných poměrů cyklických konjugovaných π-systémů – dokázal vysvětli neobvyklou stabilitu benzenu.

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

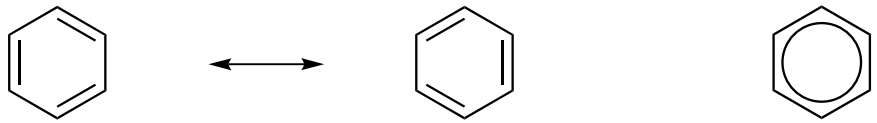
Cyklický konjugovaný π-systém obsahující $4n$ elektronů je velmi nestabilní – **antiaromatický**.

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

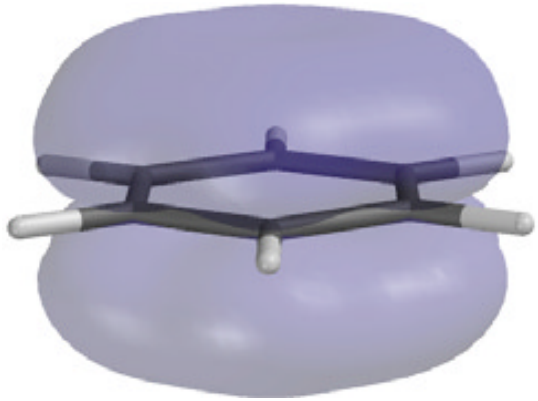
Platí pro monocyklické systémy!

Areny – aromatické uhlovodíky

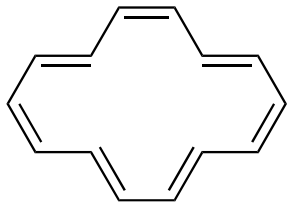
Rezonanční struktury benzenu



Kvadrupol molekuly benzenu:

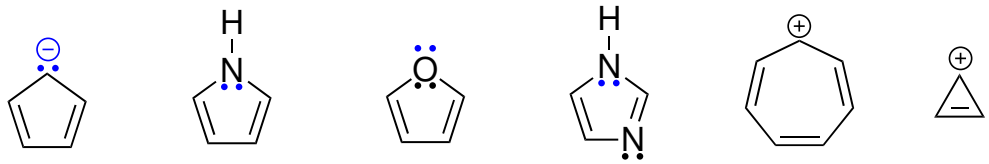


Nebenzoidní aromatické uhlovodíky

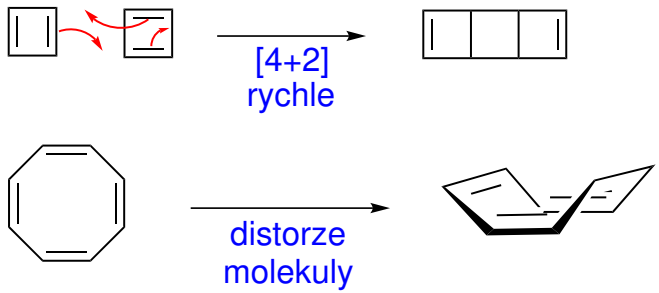


Areny – aromatické uhlovodíky

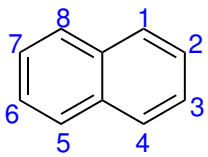
Aromatické molekuly



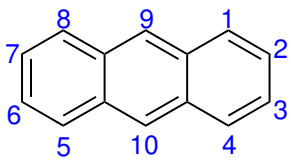
Antiaromatické molekuly



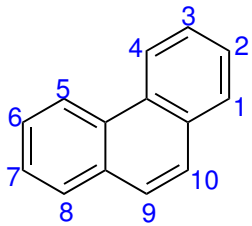
Polycyklické aromatické uhlovodíky (rezonanční energie)



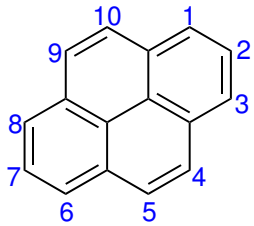
naftalen
255 kJ/mol



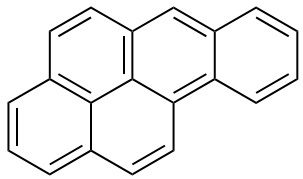
anthracen
347 kJ/mol



fenanthren
381 kJ/mol

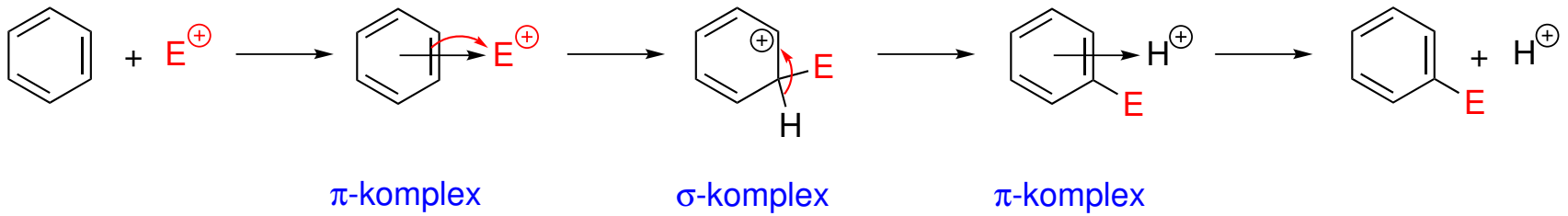


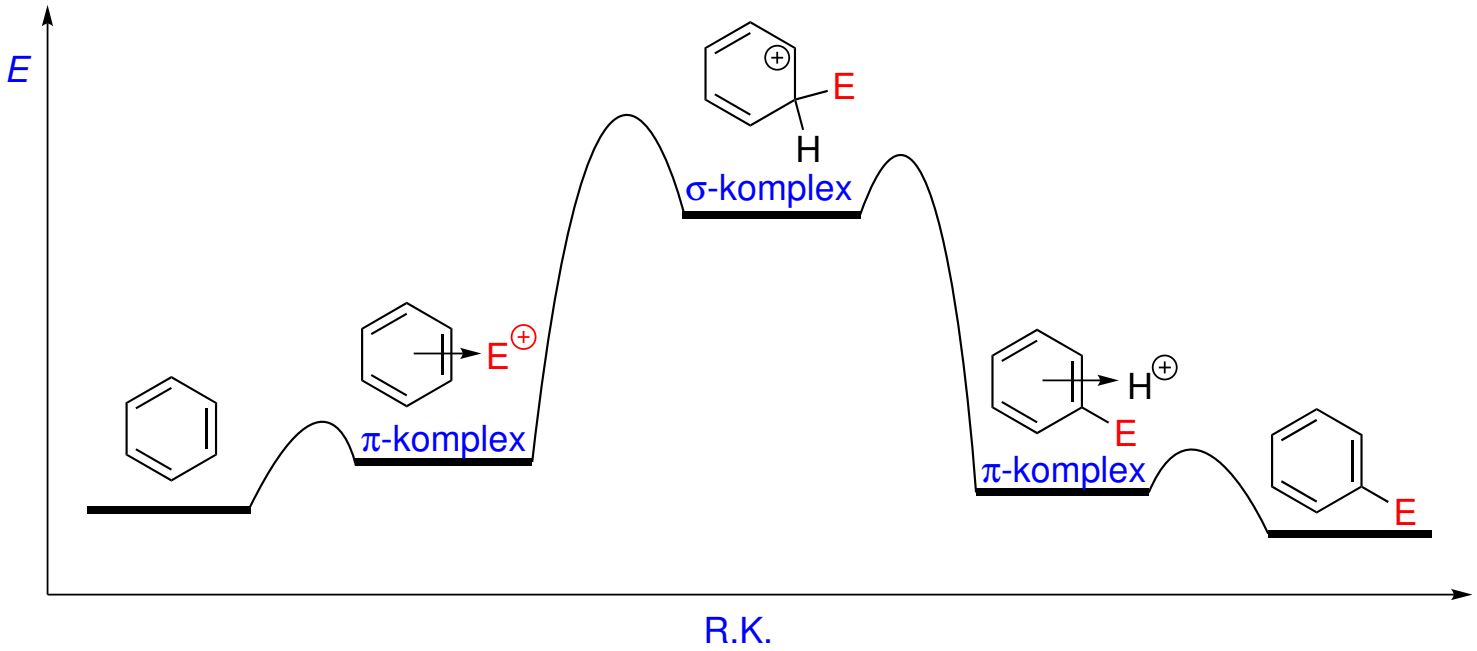
pyren



benzo[a]pyren

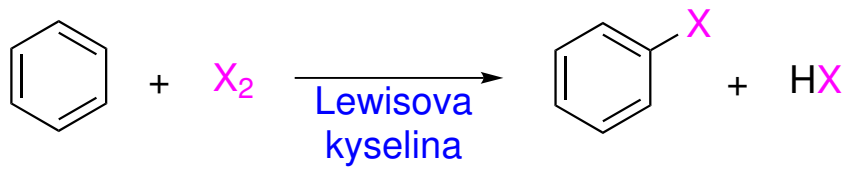
Elektrofilní aromatická substituce S_EAr

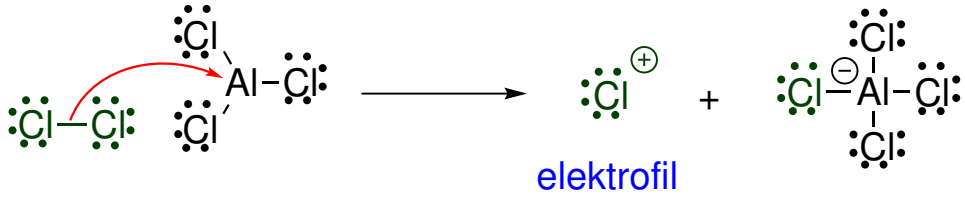




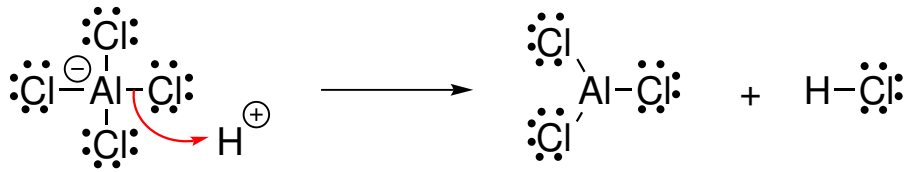
Krok určující rychlost reakce – často tvorba σ-komplexu.

Halogenace arenů

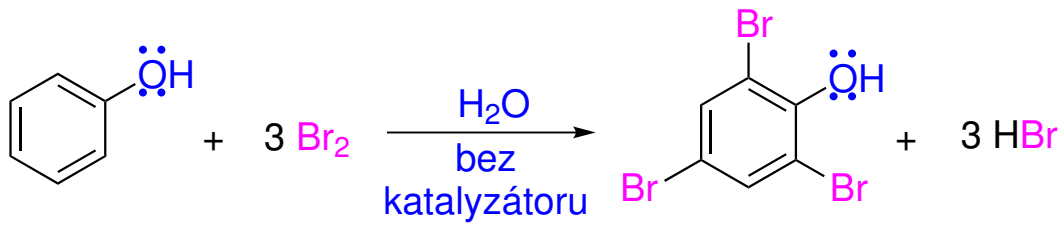




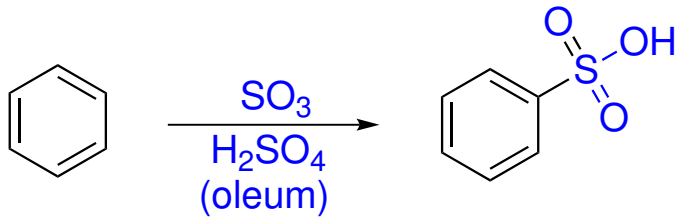
Obnovení katalyzátoru po S_EAr:



Reaktivní aromáty nevyžadují Lewisovu kyselinu jako katalyzátoru.



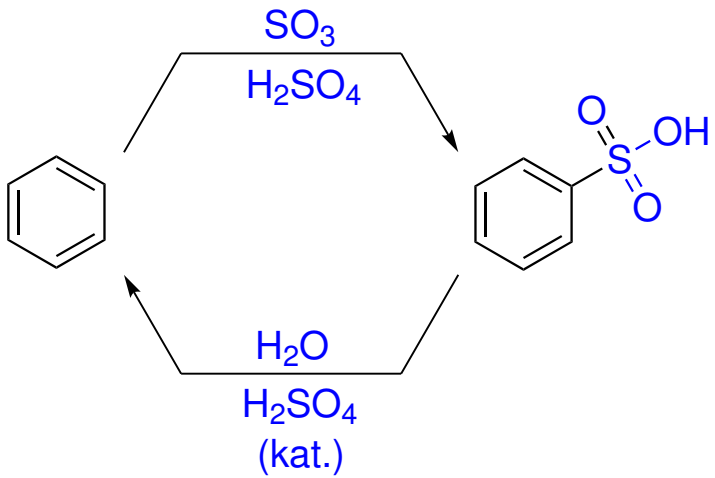
Sulfonace arenů



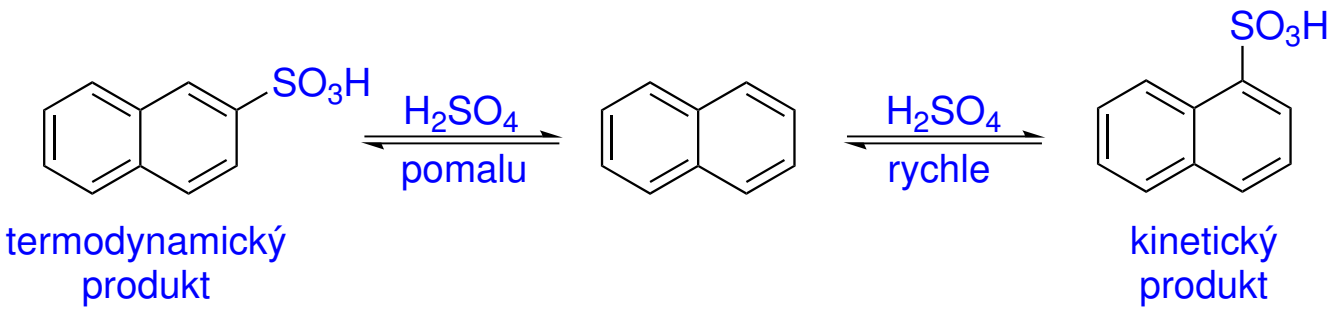
elektrofil:

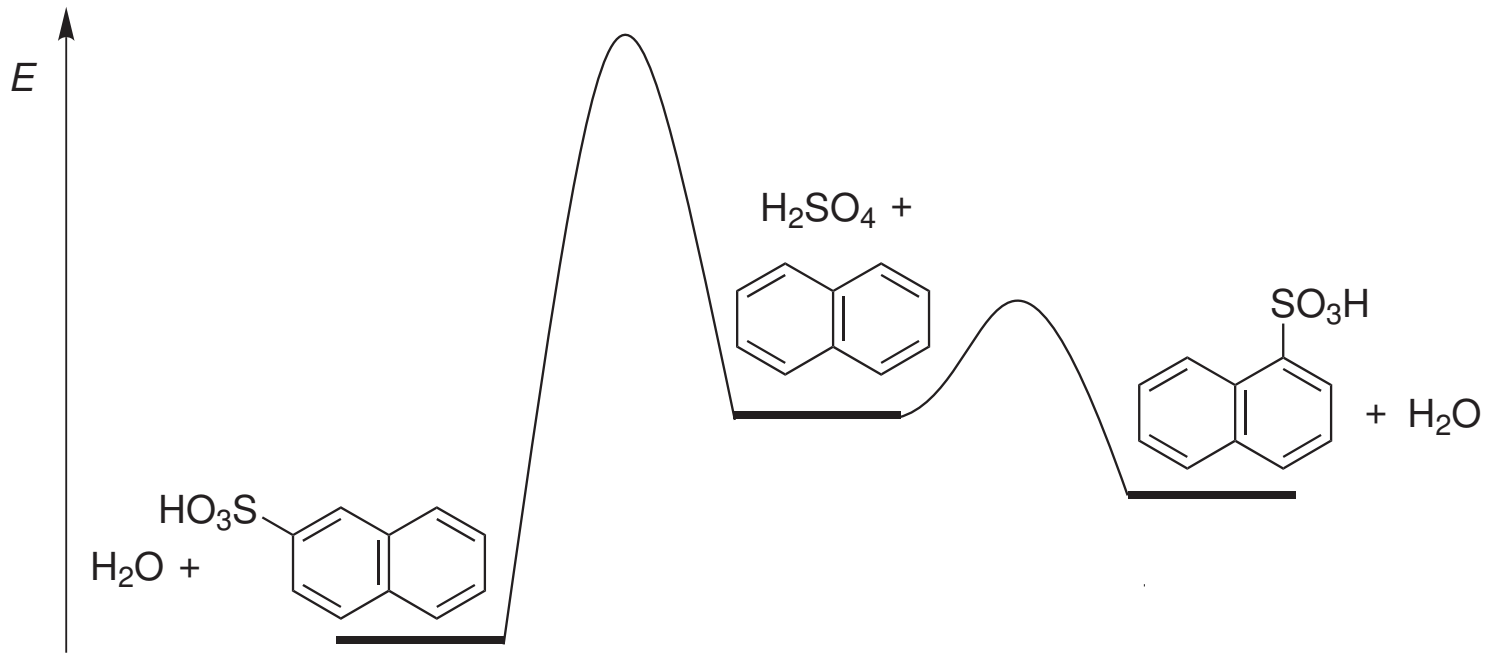
SO_3 nebo $HSO_3^{\oplus}$

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

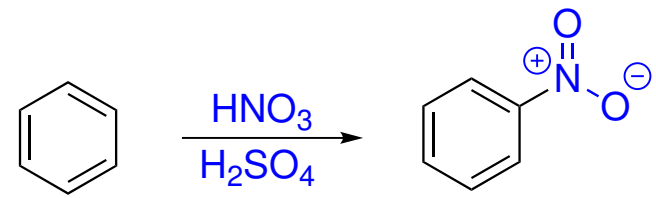


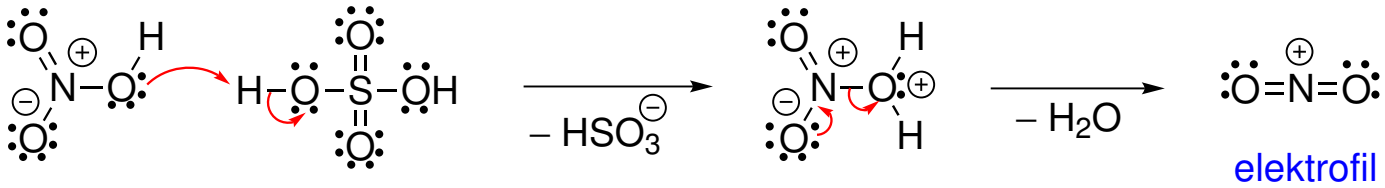
Sulfonace naftalenu





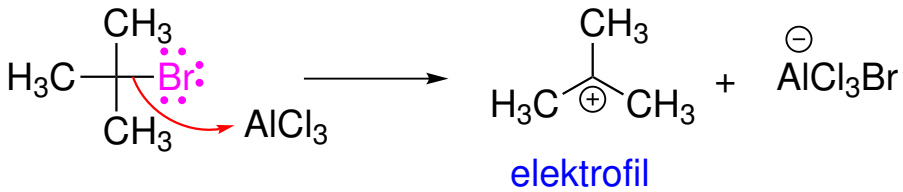
Nitrace arenů

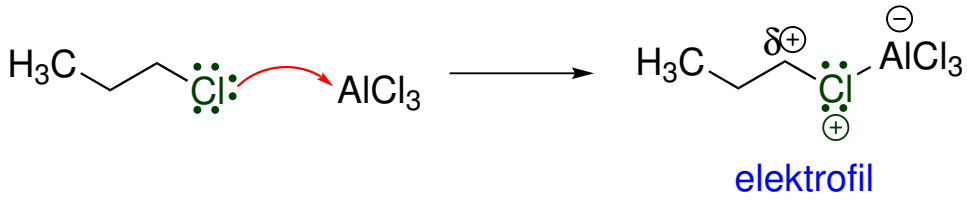




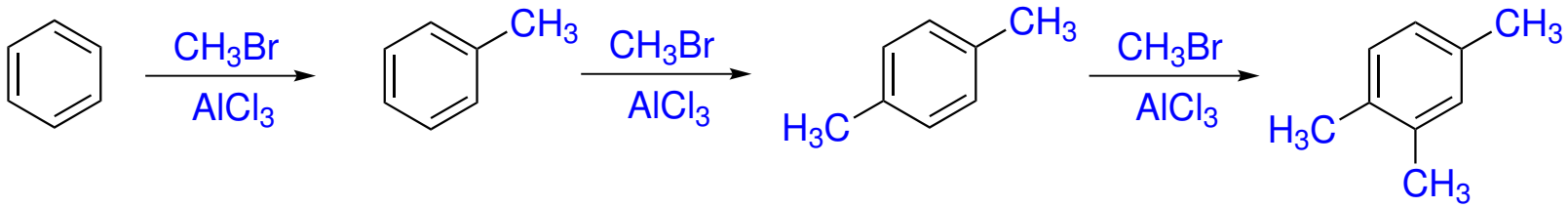
Nitrace je nezvratná reakce.

Alkylace arenů – Friedelova-Craftsova alkylace



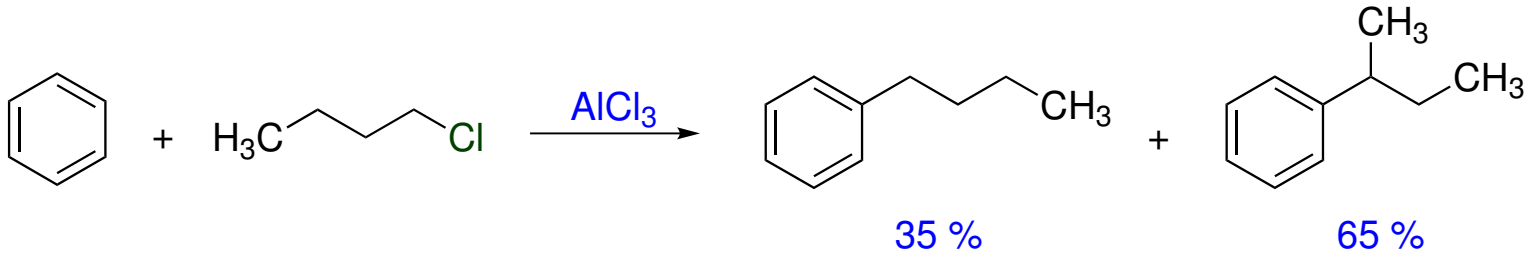


Zavedení uhlovodíkového zbytku na aromatické jádro zvyšuje jeho reaktivitu v S_EAr – nebezpečí vícenásobné alkylace.

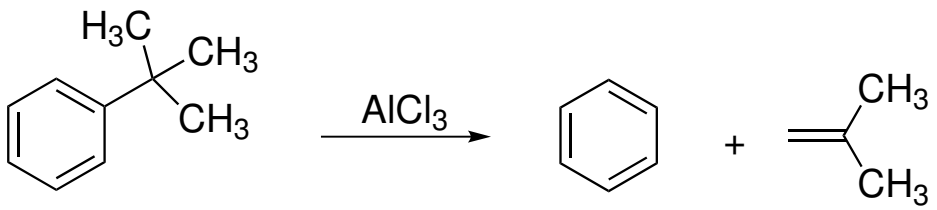


Alkylace arenů

Reakci mohou doprovázet přesmyky karbokationtu.

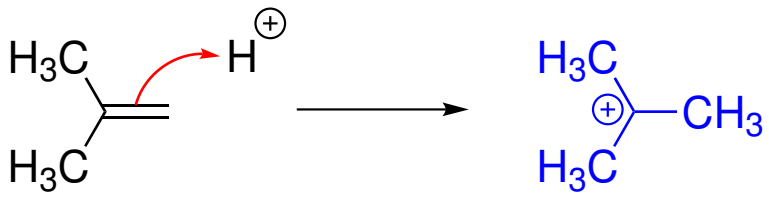


Některé alkylace mohou být zvratné.

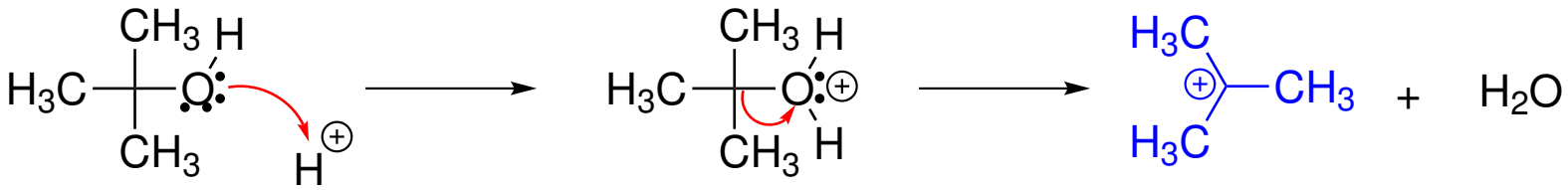


Jiné metody generování **karbokationtů**

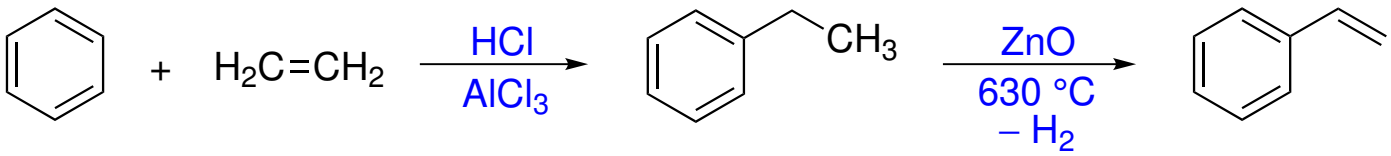
Z alkenu:

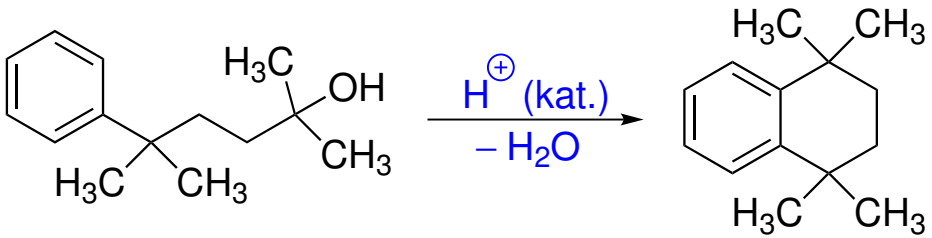


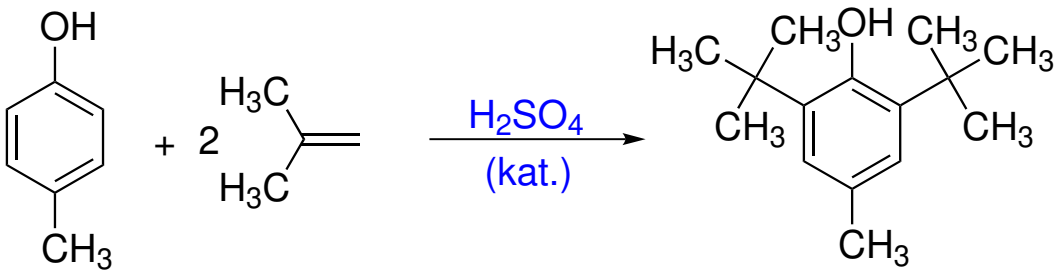
Z alkoholu:



Alkylace arenů

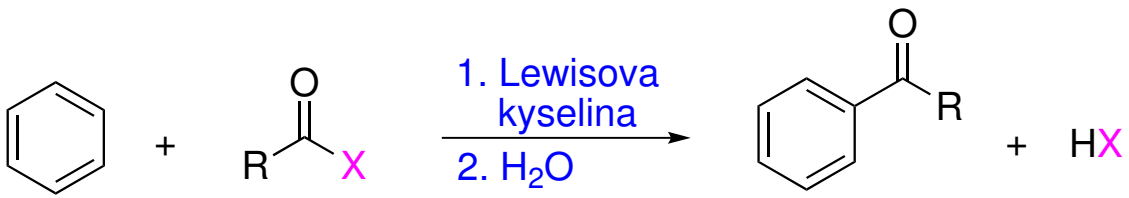




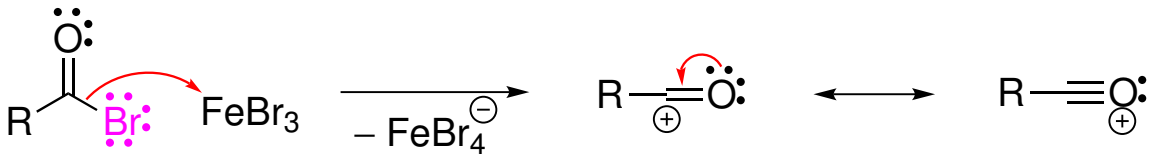


BHT

Acylace arenů – Friedelova-Craftsova acylace

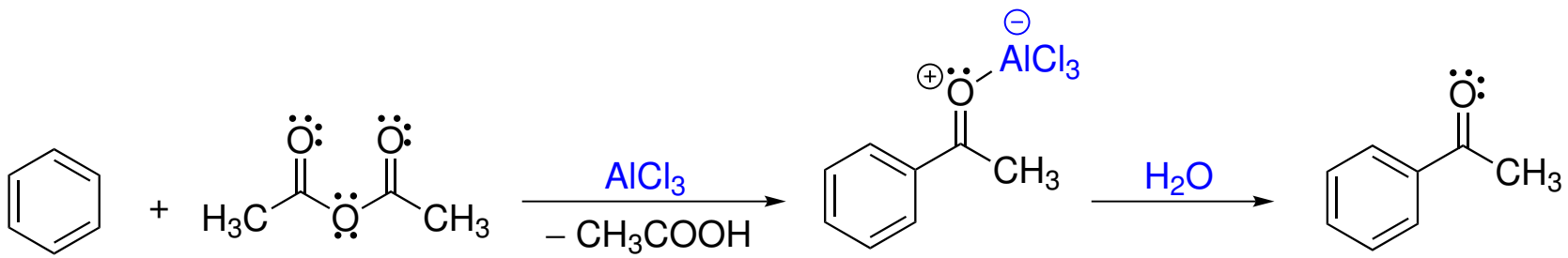


(X = halogen, RCOO)



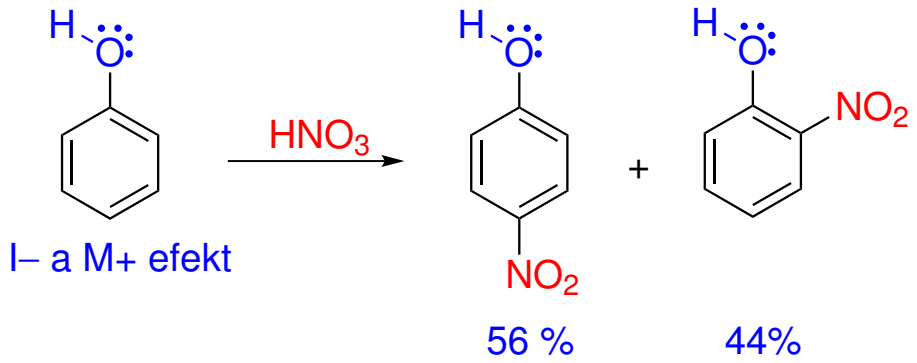
elektrofil – acyliový kation

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



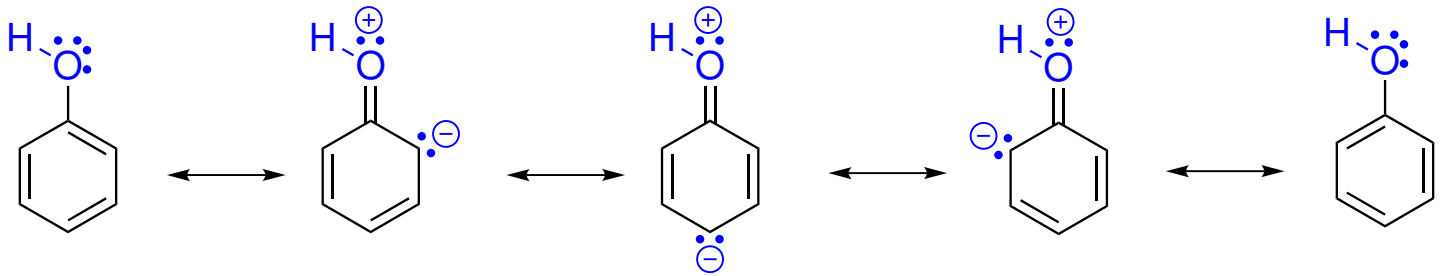
acetofenon

Vliv substituentů na S_EAr



Nitrace fenolu probíhá snadněji (rychleji) než nitrace benzenu.

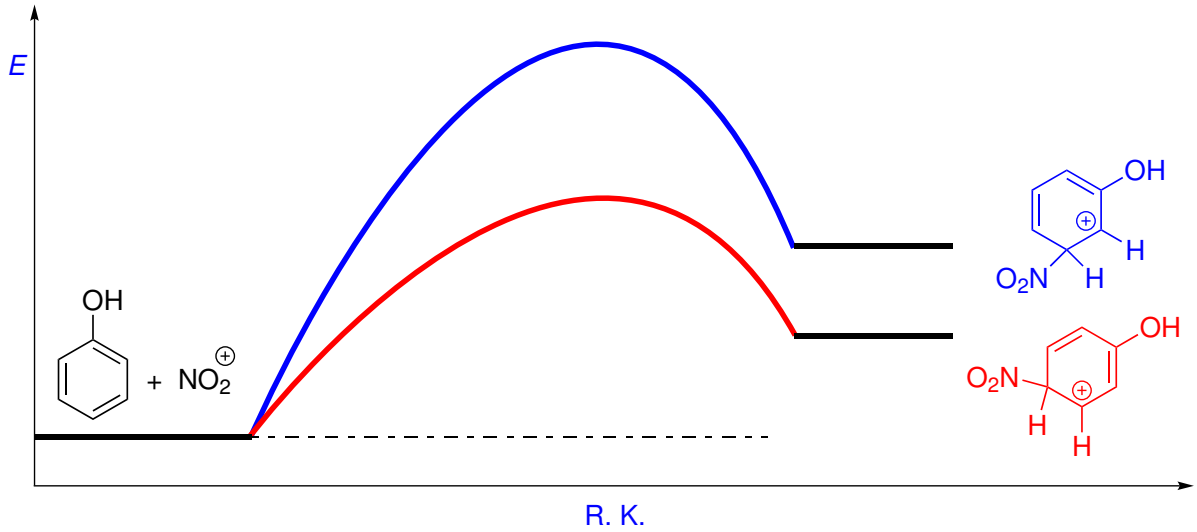
Z pohledu výchozí látky:

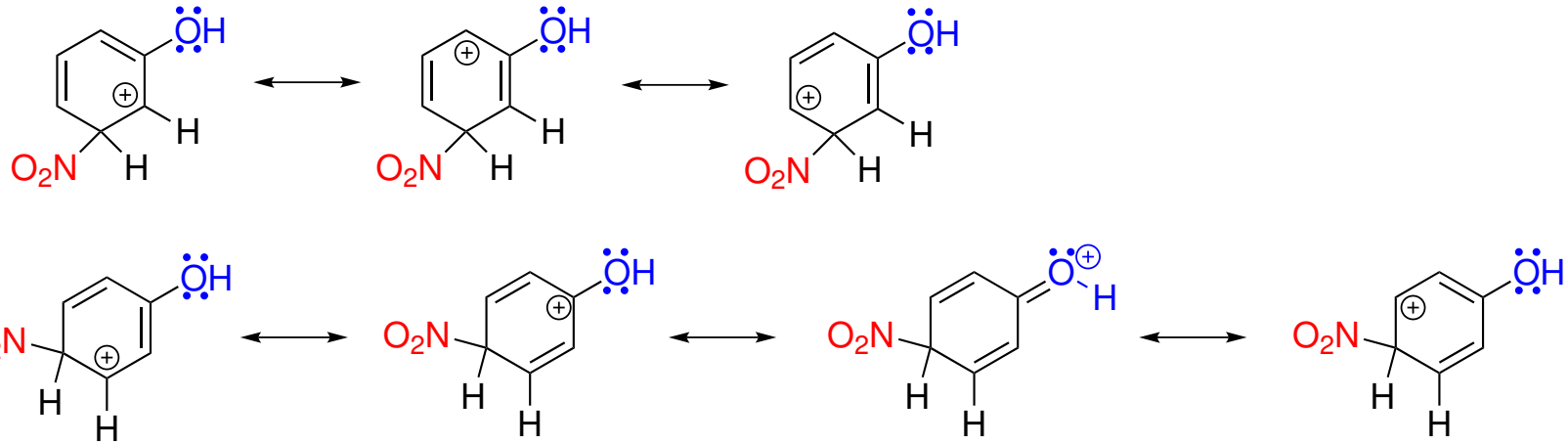


Fenol reaguje s elektrofilem v *ortho-* a *para-*pozicích, koncentrace elektronové hustoty na jádře je zvýšena.

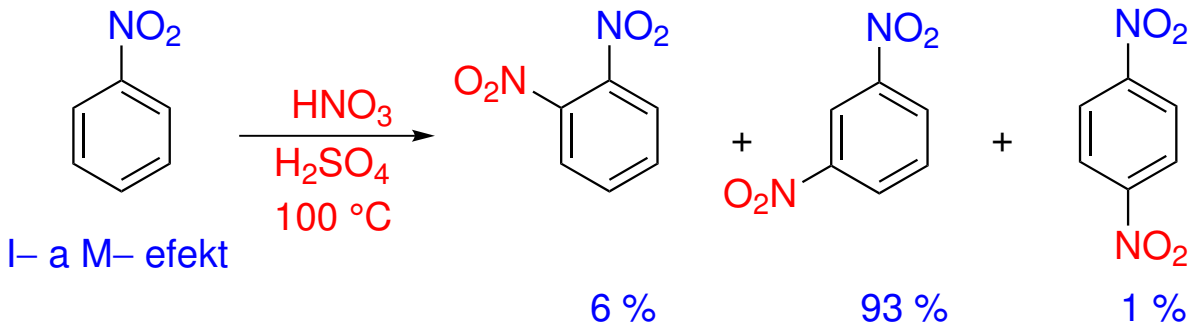
Areny – aromatické uhlovodíky

Z pohledu energie tranzitního stavu vzniku σ-komplexu:



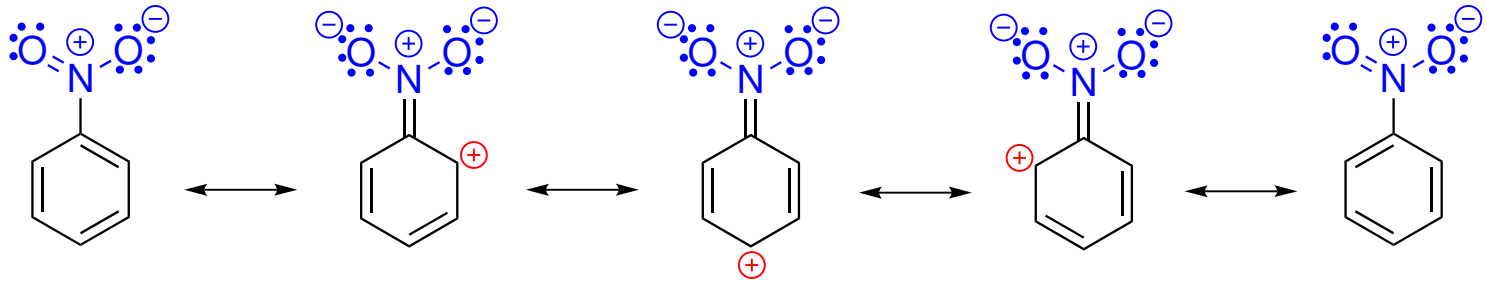


Areny – aromatické uhlovodíky



Nitrace nitrobenzenu probíhá obtížněji (pomaleji) než nitrace benzenu.

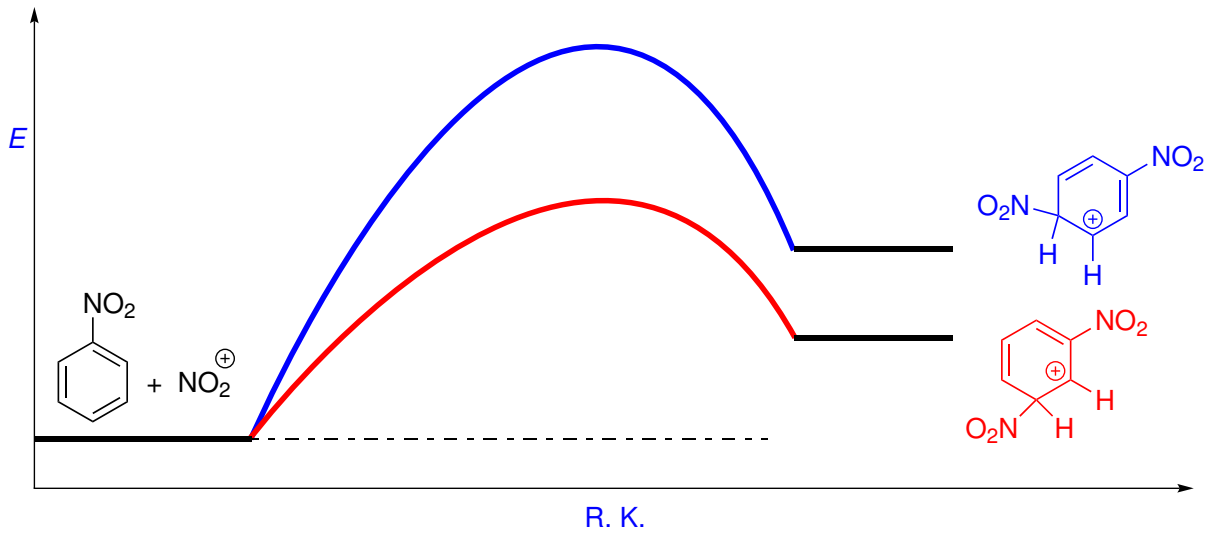
Z pohledu výchozí látky:

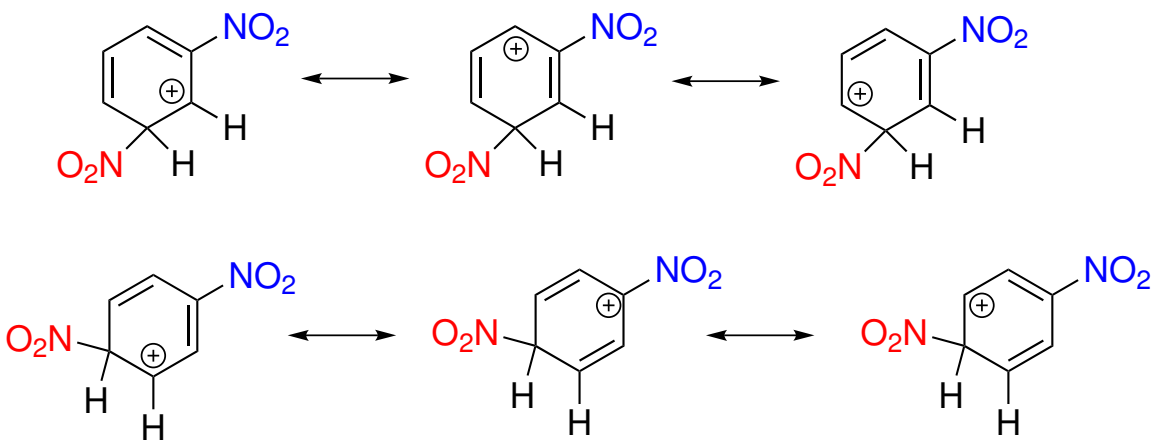


Nitrobenzen reaguje s elektrofilem v *meta*-pozici, koncentrace elektronové hustoty na jádře je snížena, především v *ortho*- a *para*-pozicích.

Areny – aromatické uhlovodíky

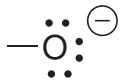
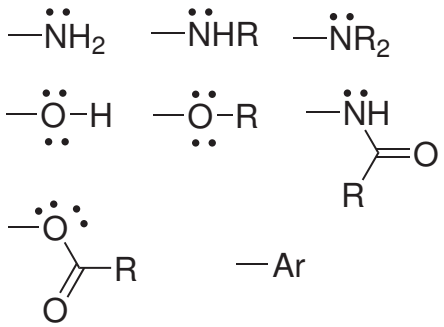
Z pohledu energie tranzitního stavu vzniku σ-komplexu:



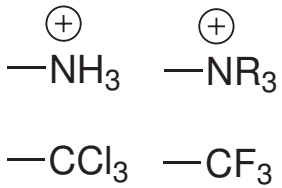
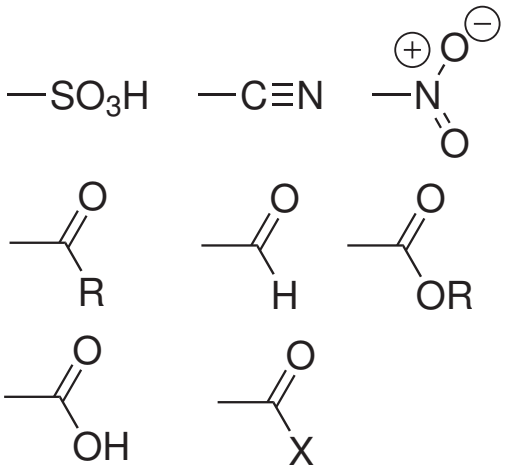


nevýhodné
NO_2 má
M– a I– efekt

Rozdělení substituentů podle směřování S_EAr

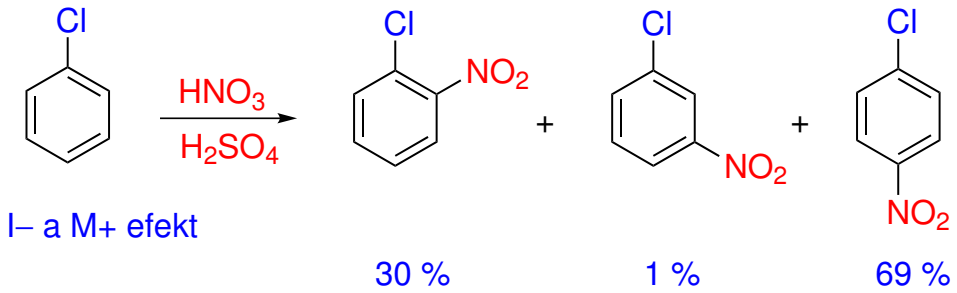
Efekt	Substituent	Vliv na S_EAr	Směřování E^+
M+ a I+		silně aktivující	*ortho* a *para*
M+ a I−		aktivující	*ortho* a *para*
I+		slabě aktivující	*ortho* a *para*, stopy *meta*

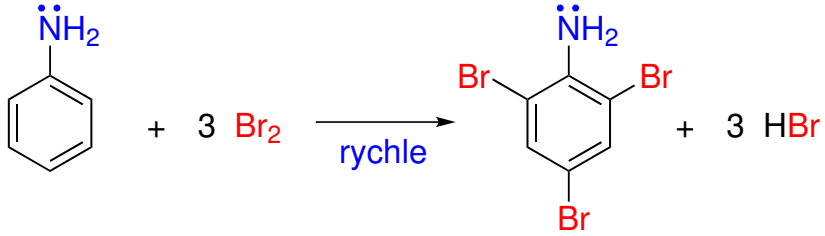
Rozdělení substituentů podle směřování S_EAr

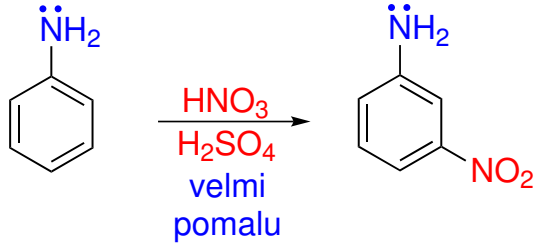
Efekt	Substituent	Vliv na S_EAr	Směřování E^+
I− →M+	(X = F, Cl, Br, I)	deaktivující	*ortho* a *para* (*para* převažuje)
I−		deaktivující	*meta*
I− a M−		deaktivující	*meta*

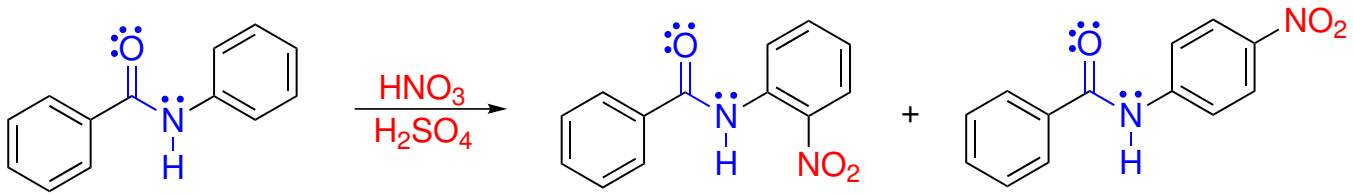
Areny – aromatické uhlovodíky

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



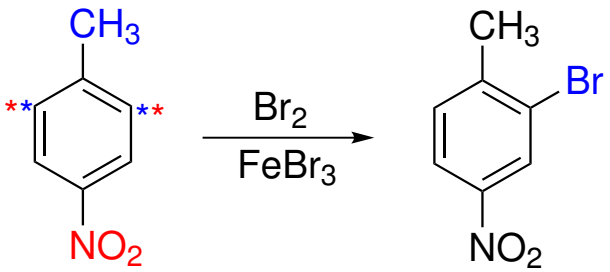


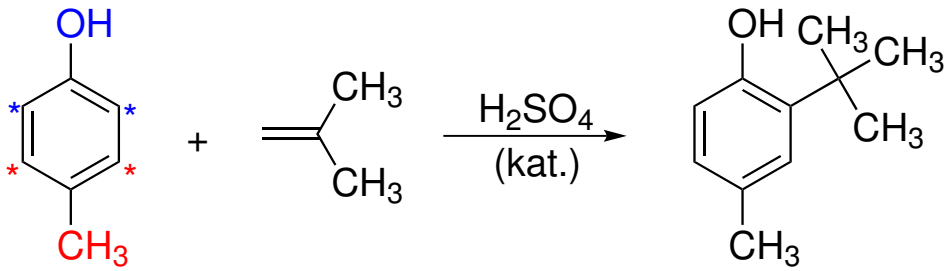


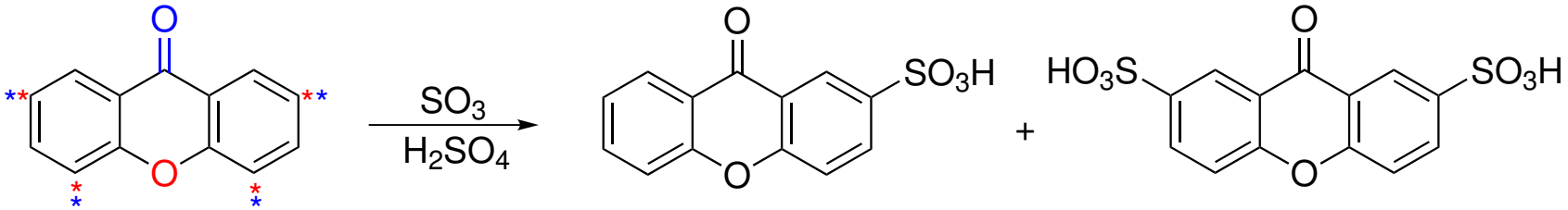


Areny – aromatické uhlovodíky

Vliv více substituentů:



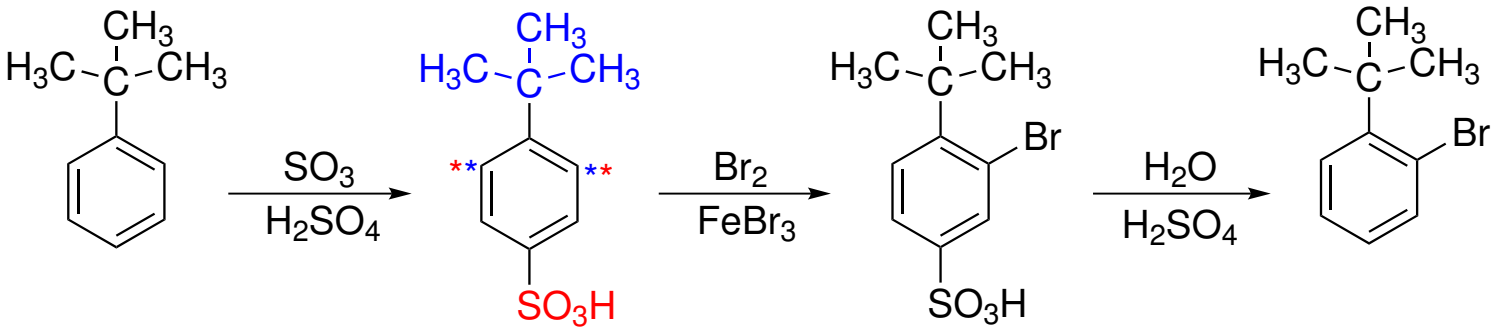


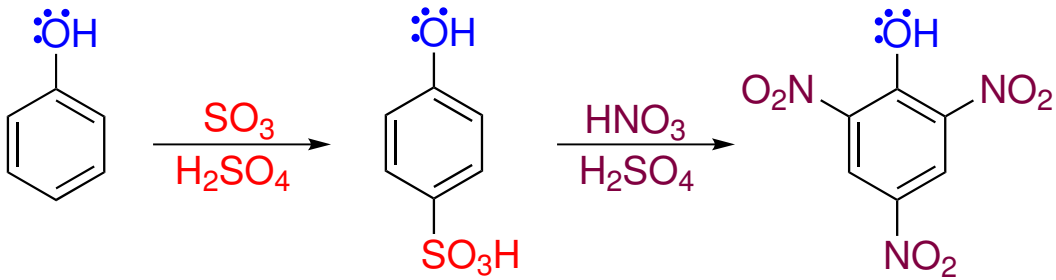


Největší vliv mají substituenty aktivující.

Areny – aromatické uhlovodíky

Využití zvratných reakcí:

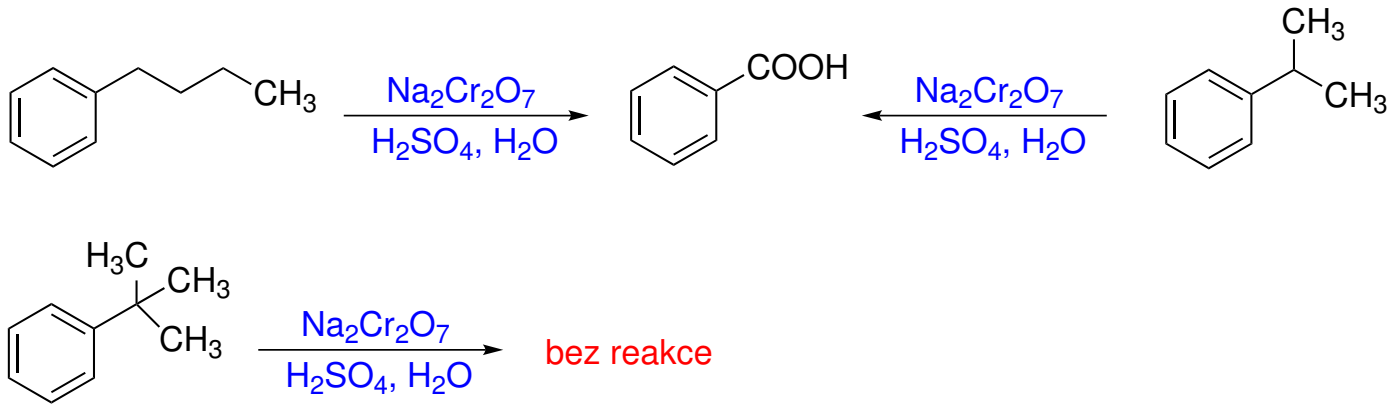




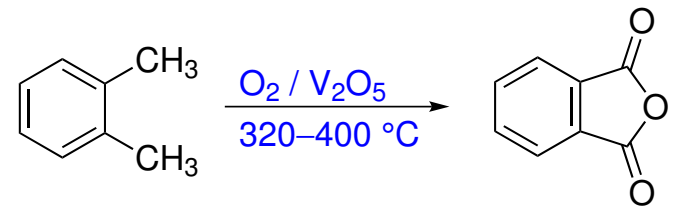
fenol

kyselina pikrová

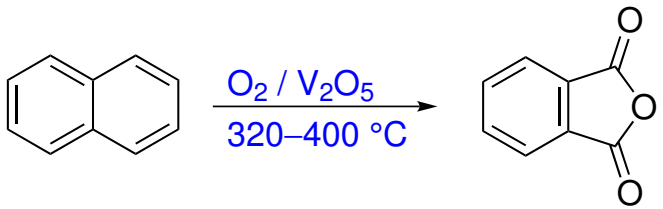
Oxidace arenů a jejich derivátů



Průmyslově:



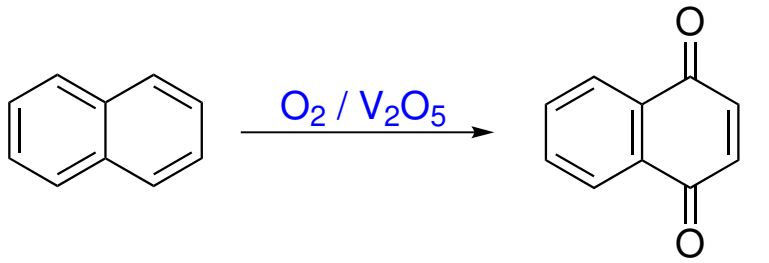
o-xylen ftalanhydrid



naftalen ftalanhydrid

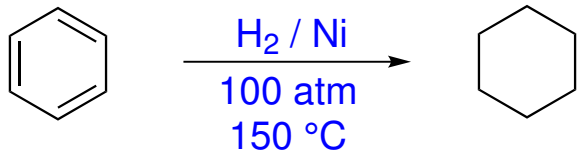
Areny – aromatické uhlovodíky

Průmyslově:



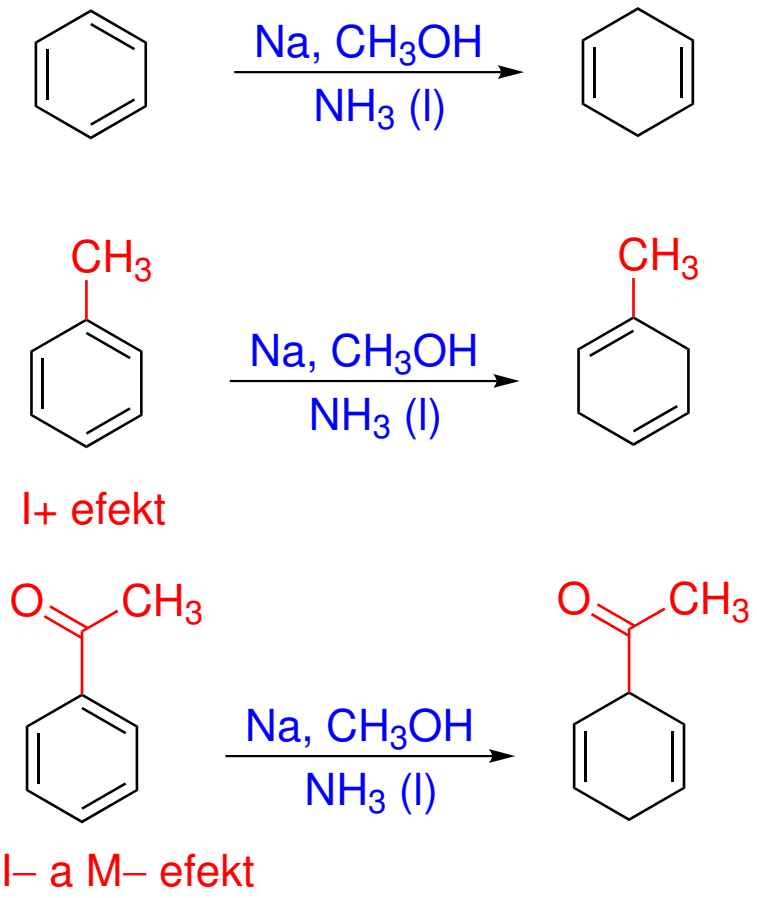
naftalen 1,4-naftochinon

Katalytická hydrogenace



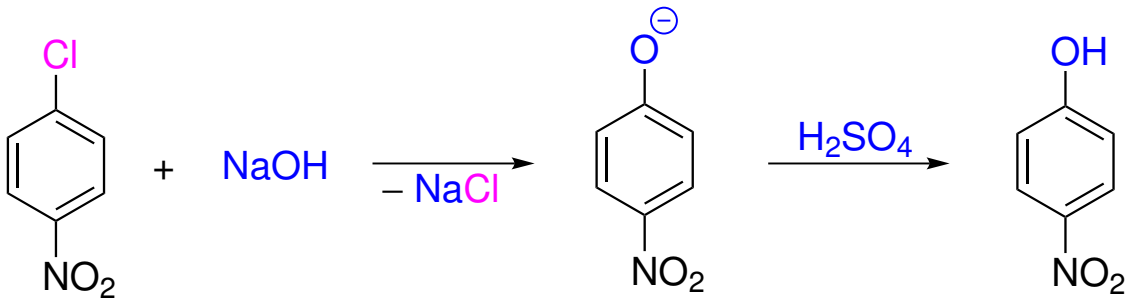
Birchova redukce

Redukce alkalickým kovem v kapalném amoniaku v přítomnosti alkoholu.



Nukleofilní aromatická substituce

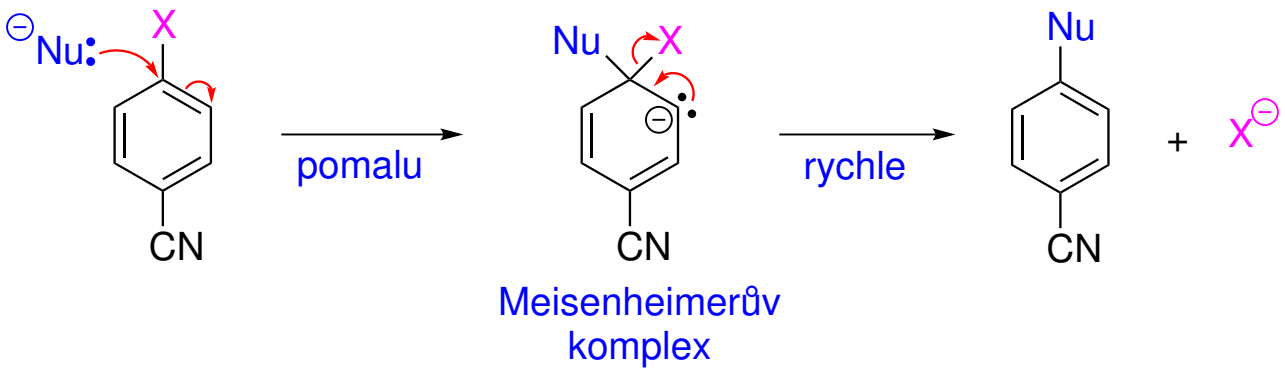
S_NAr – nukleofilní aromatická substituce probíhající adičně-eliminačním mechanismem.



Musí být přítomna odstupující skupina.

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

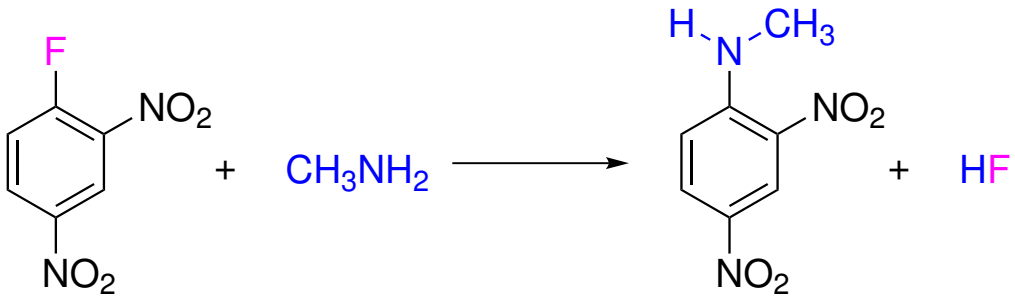
Mechanismus:



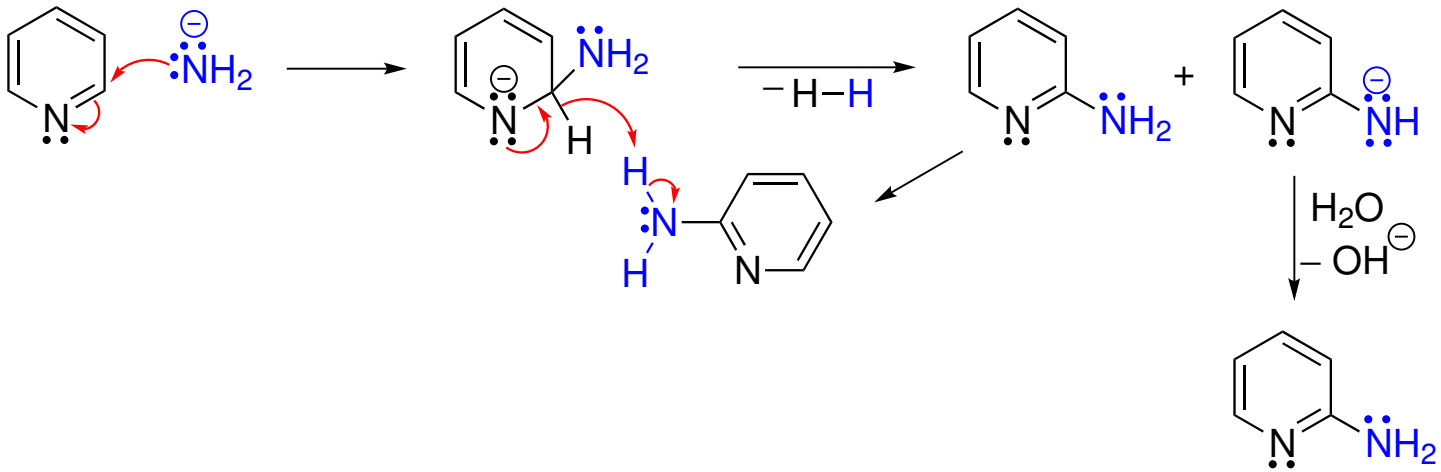
Nukleofilní aromatická substituce

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

Sangerovo činidlo

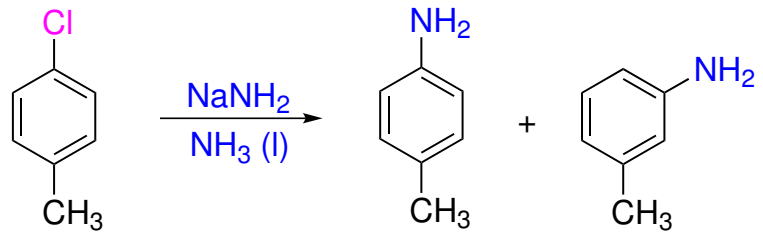


Čičibabinova reakce

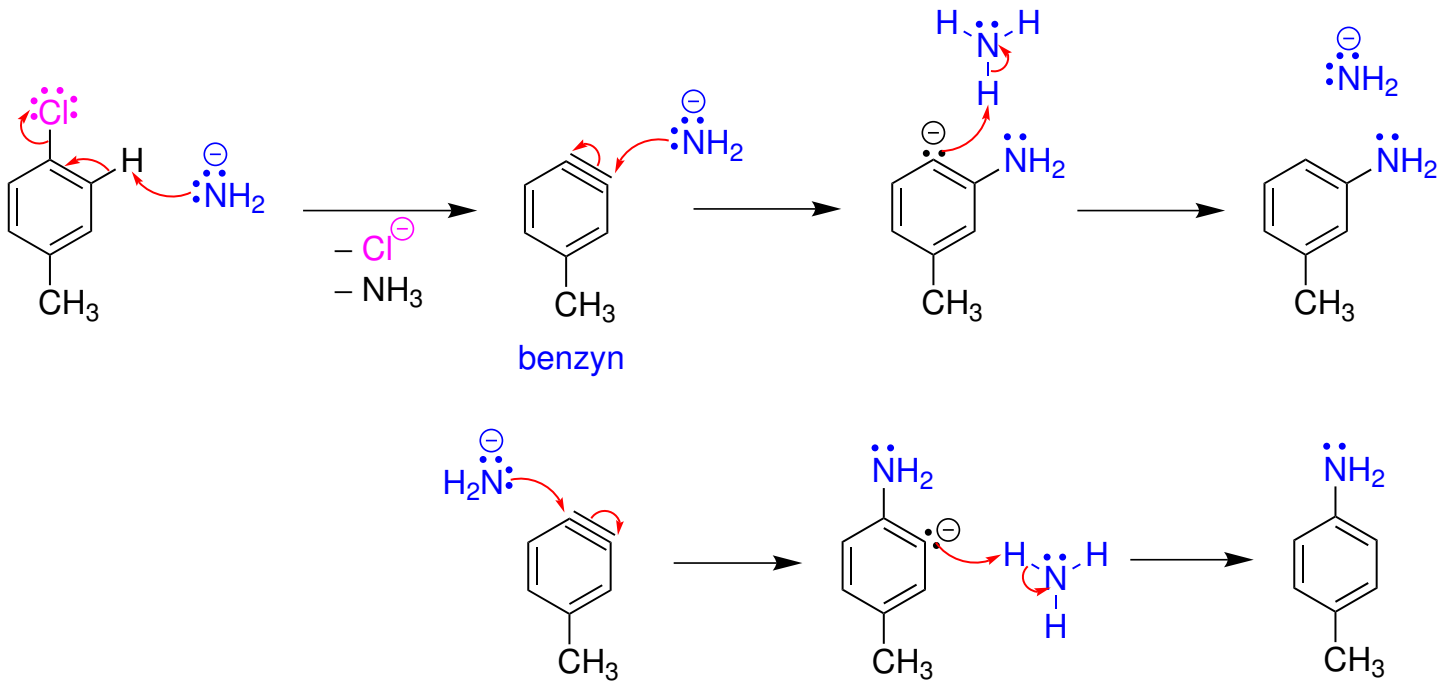


Nukleofilní aromatická substituce

Substituce probíhající eliminačně-adičním mechanismem

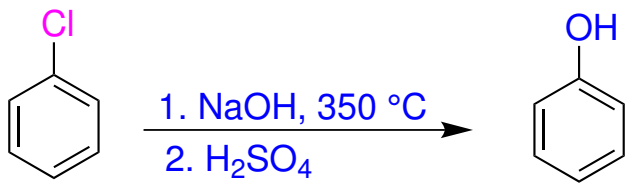


Typicky absence elektronakceptorních skupin na aromatickém jádře, naopak nukleofil musí být velmi silnou bazí.

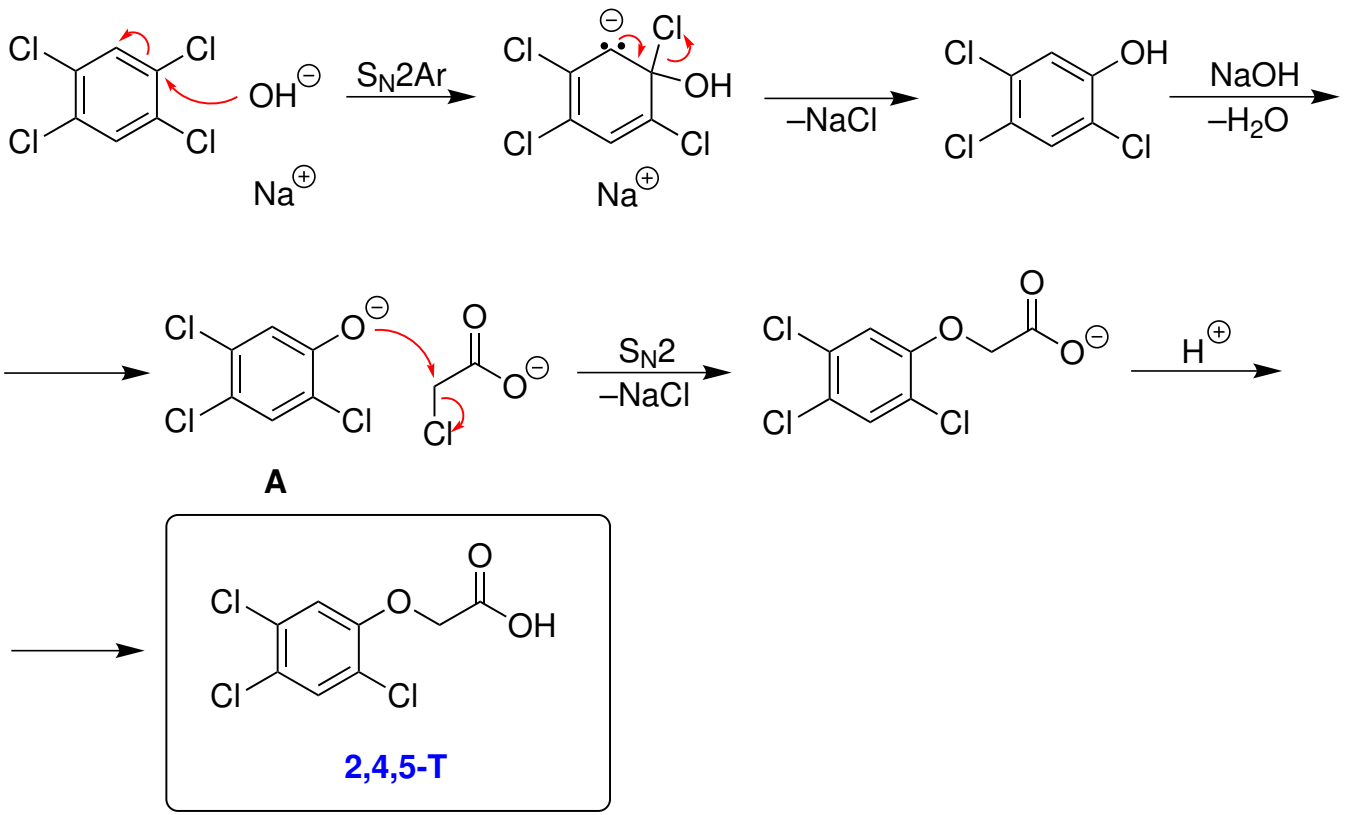


Nukleofilní aromatická substituce

Dow:

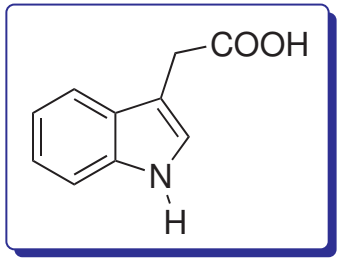


Výroba 2,4,5-T:

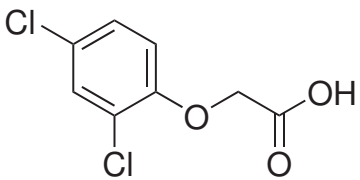


2,4-D a 2,4,5-T

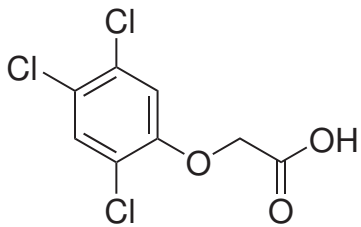
Indol-3-octová kyselina je přirozený rostlinný hormon řídící růst rostliny (auxin).



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-Dichlorfenoxyoctová kyselina



2,4,5-Trichlorfenoxyoctová kyselina

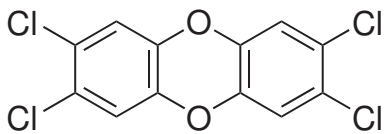
2,4-D a 2,4,5-T

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

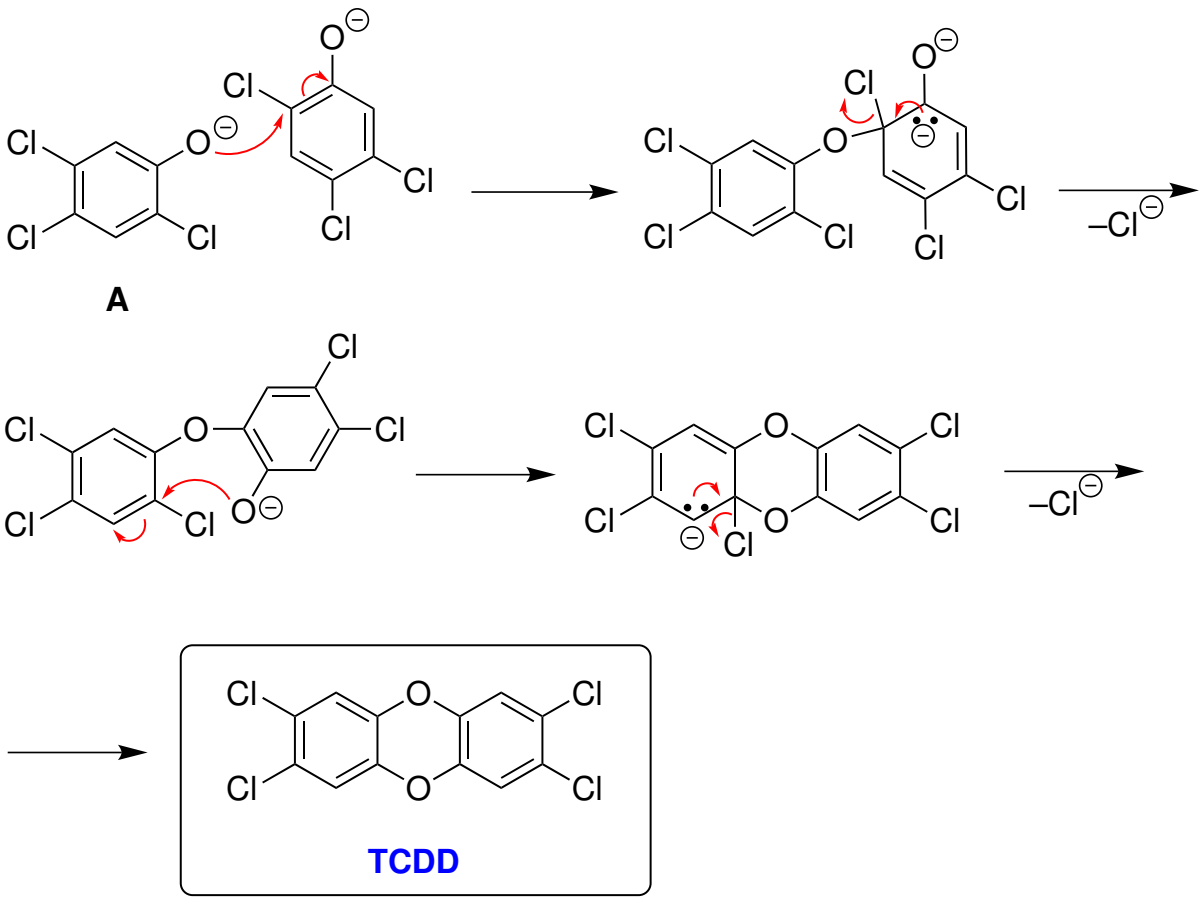
2,4-D a 2,4,5-T

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 TCCD:

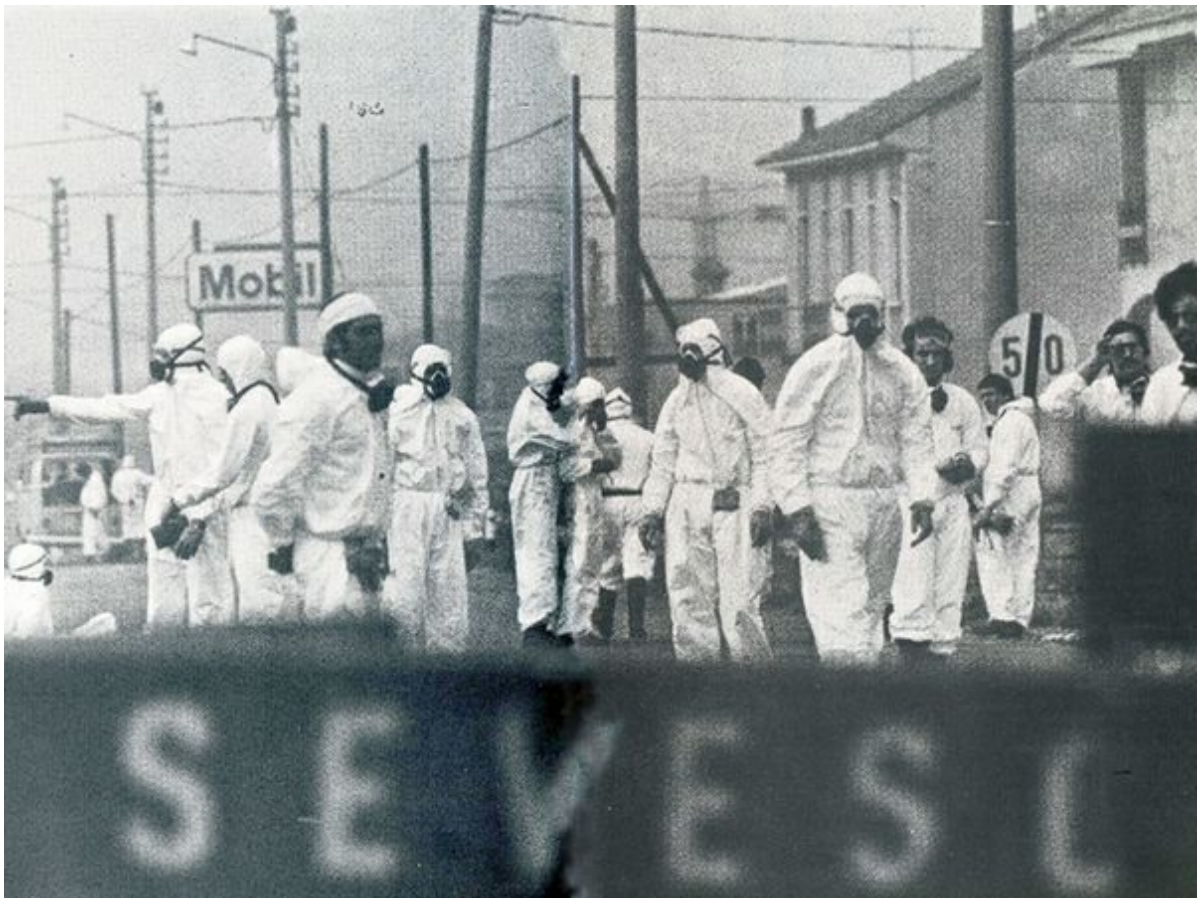


Dioxiny

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

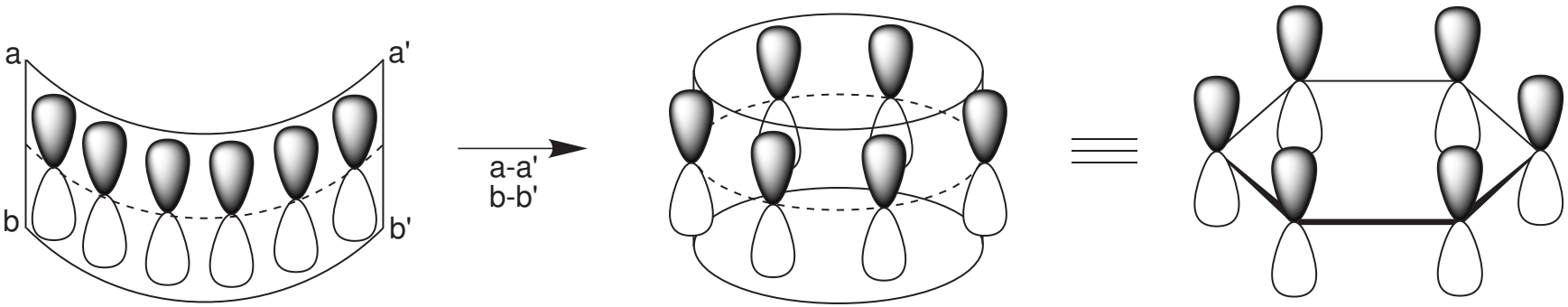
Dioxiny

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

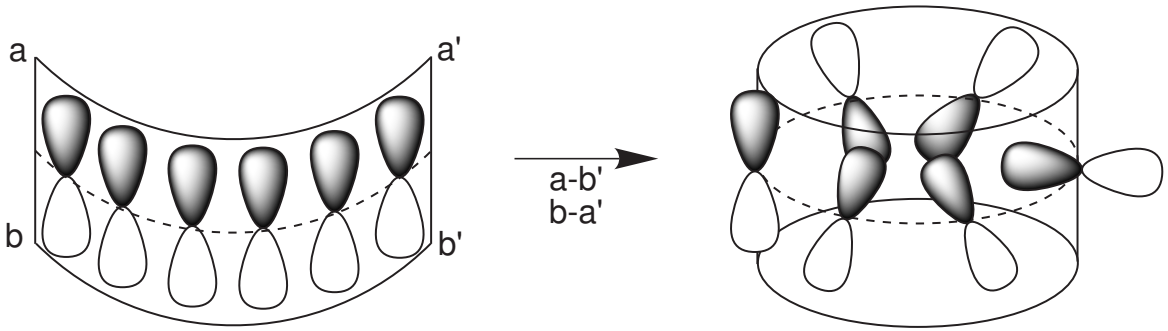


Aromáty s Möbiovou topologií

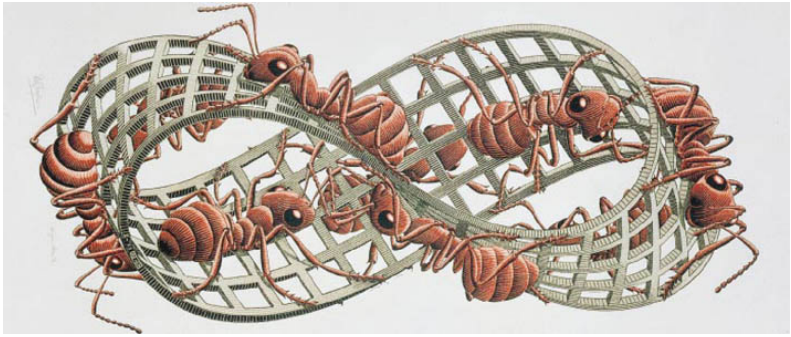
Hückel:



Möbiova topologie:



Aromáty s Möbiovou topologií

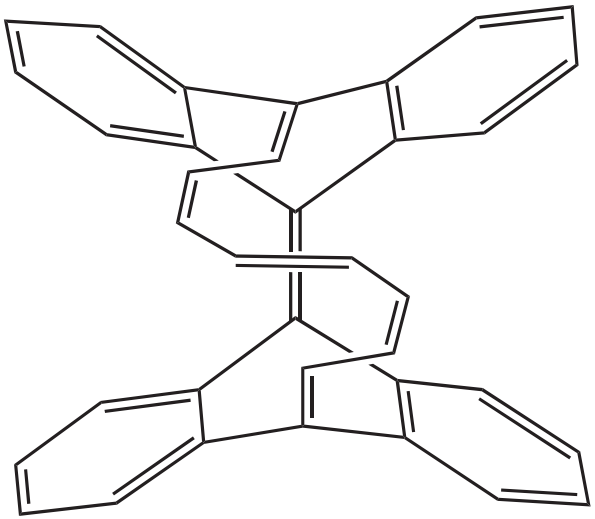


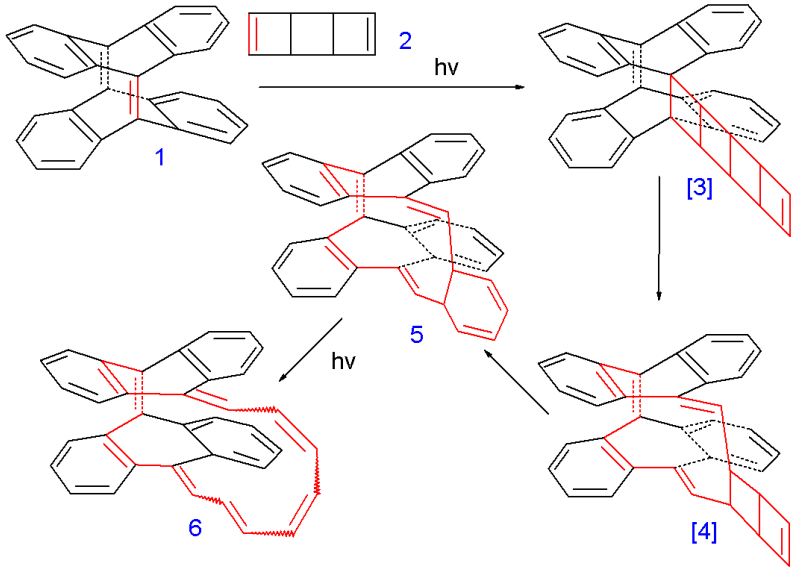
1964 – Edgar Heilbronner provedl analýzu aromaticity π-systému s Möbiovou topologií.

4n – aromatický
4n + 2 – antiaromatický

Aromáty s Möbiovou topologií

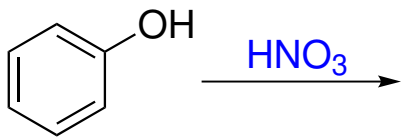
2003 – Příprava prvního aromátu s Möbiovou topologií (Rainer Herges).





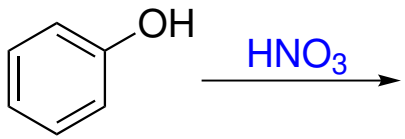
Příklad č. 1

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

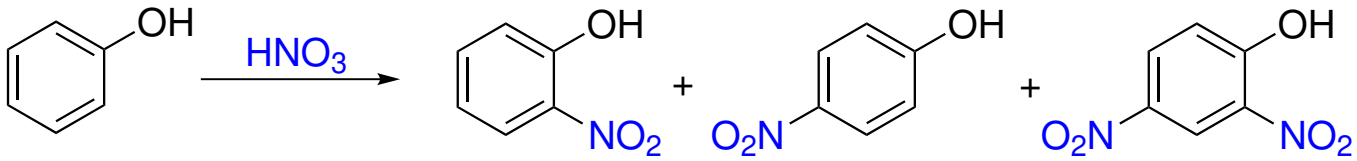


Příklad č. 1

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

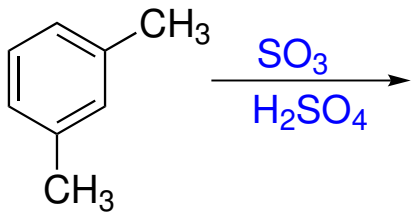


Řešení:



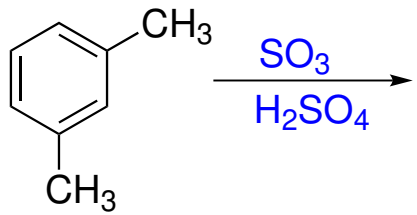
Příklad č. 2

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

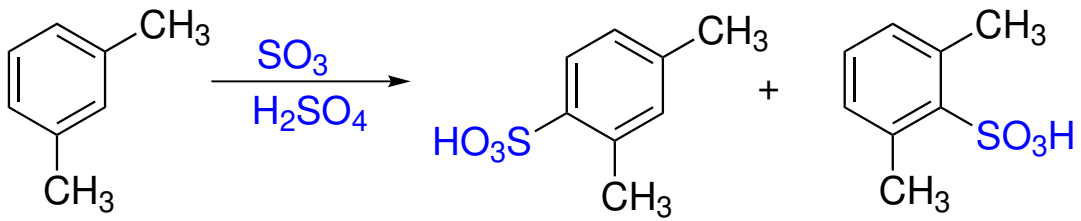


Příklad č. 2

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

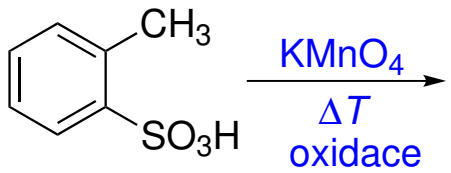


Řešení:



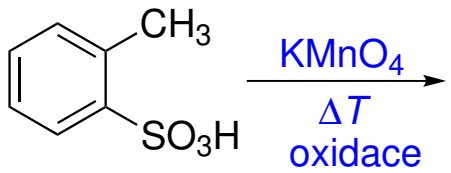
Příklad č. 3

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

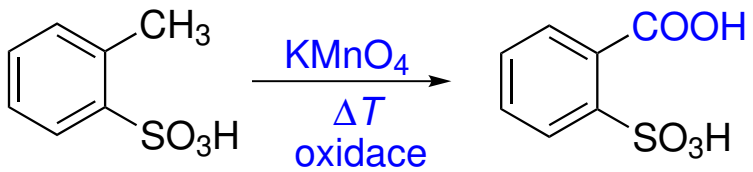


Příklad č. 3

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

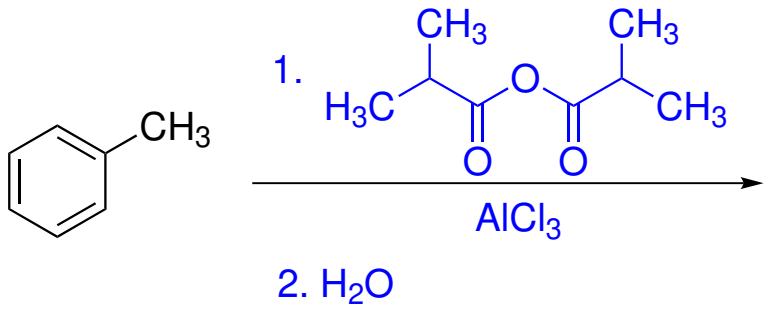


Řešení:



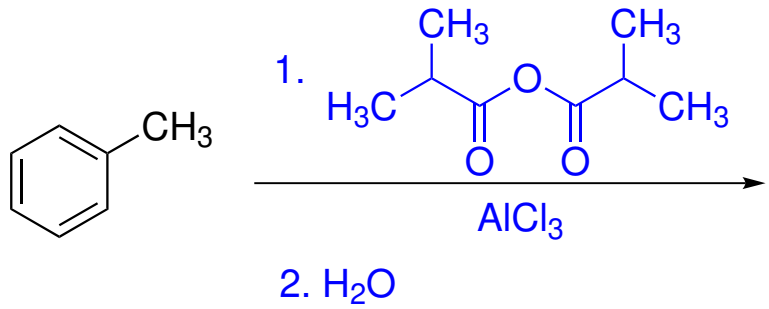
Příklad č. 4

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

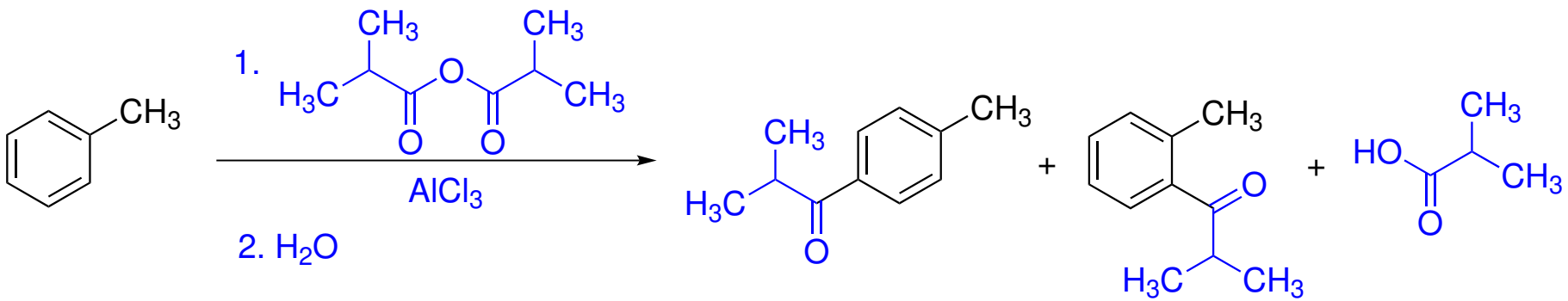


Příklad č. 4

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

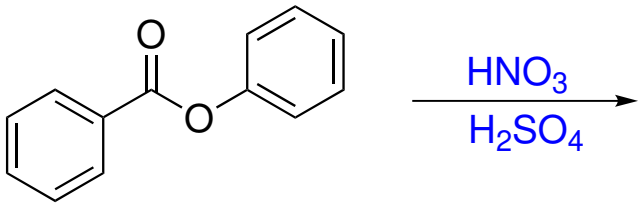


Řešení:



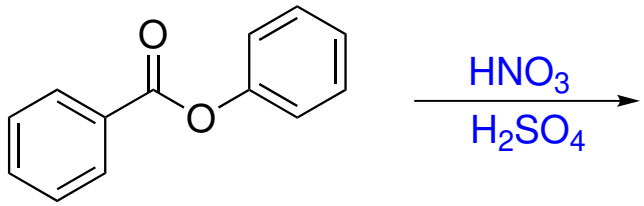
Příklad č. 5

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

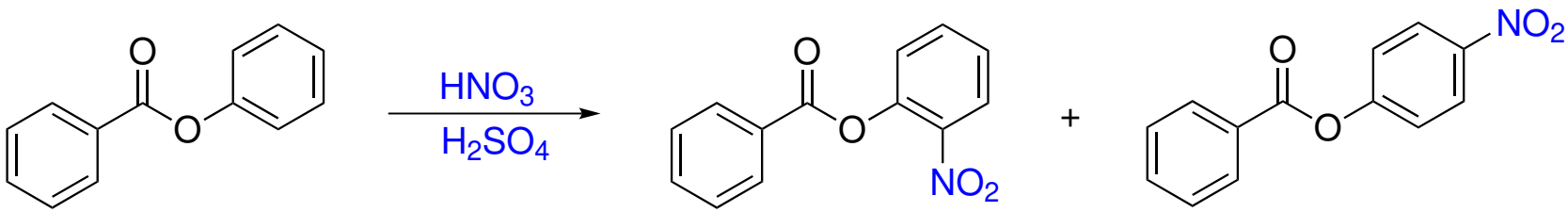


Příklad č. 5

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

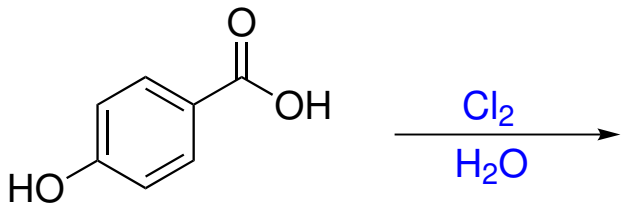


Řešení:



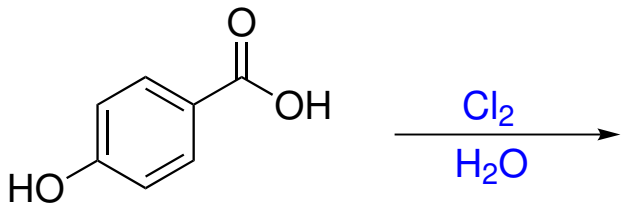
Příklad č. 6

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

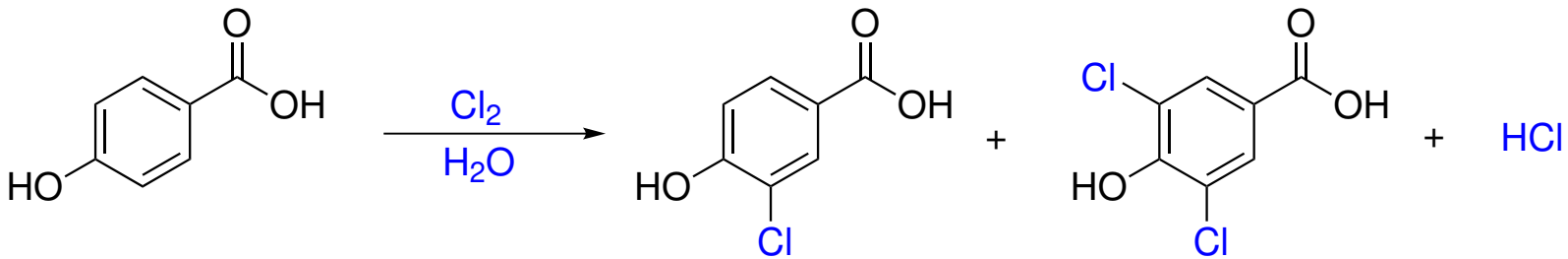


Příklad č. 6

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

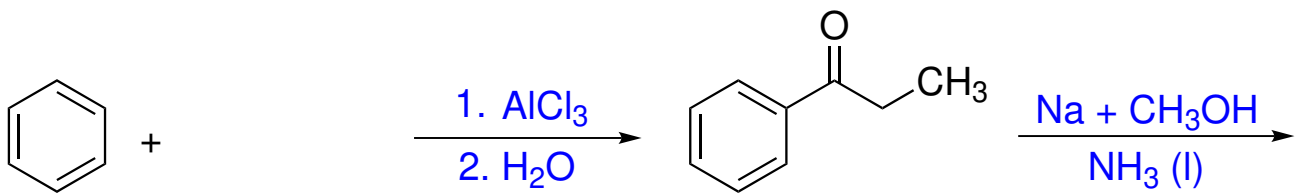


Řešení:



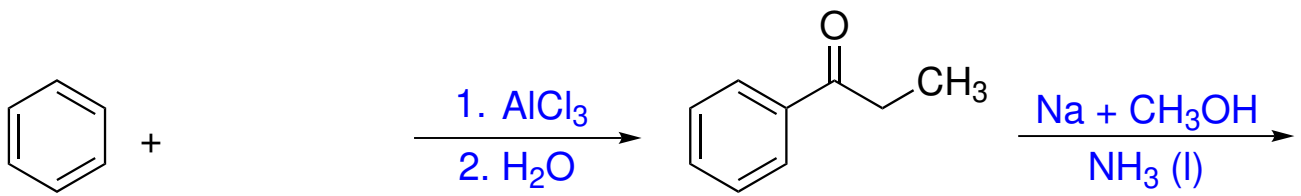
Příklad č. 7

Doplňte výchozí látku první reakce a produkt druhé reakce.

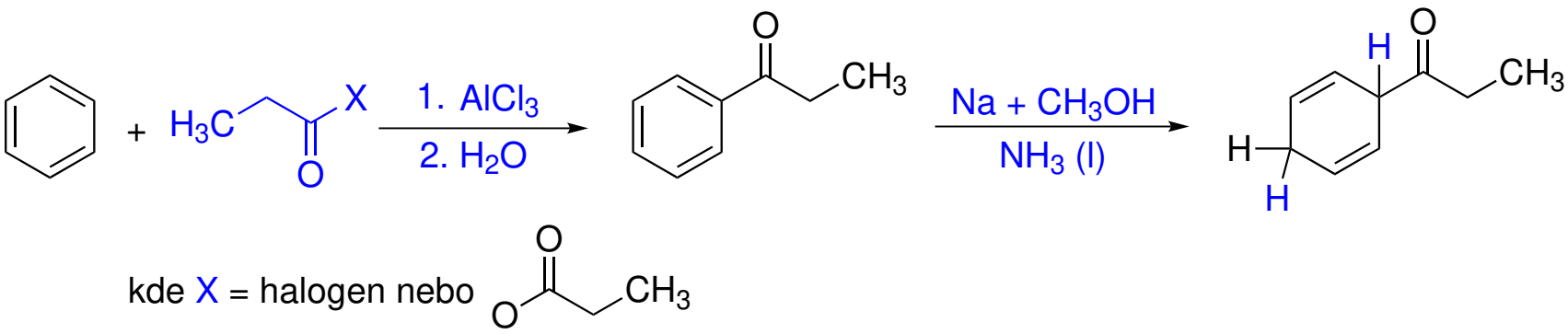


Příklad č. 7

Doplňte výchozí látku první reakce a produkt druhé reakce.



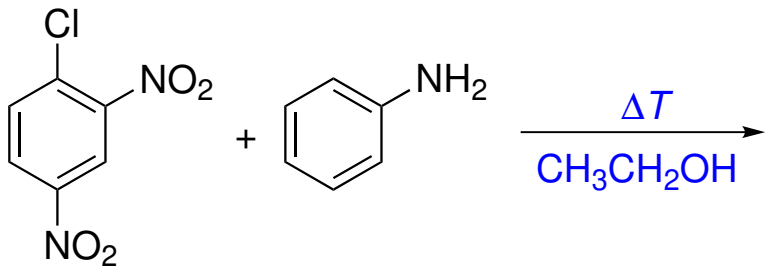
Řešení:



kde X = halogen nebo

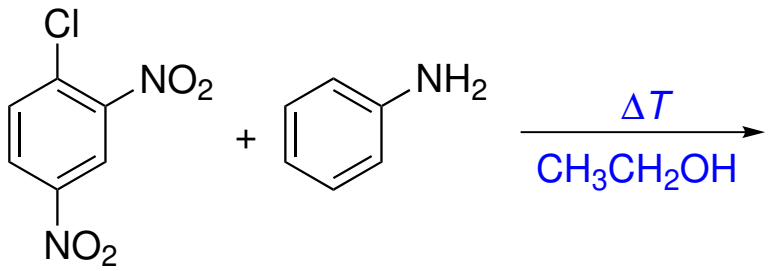
Příklad č. 8

Napište mechanismus následující reakce a hlavní produkt/y.

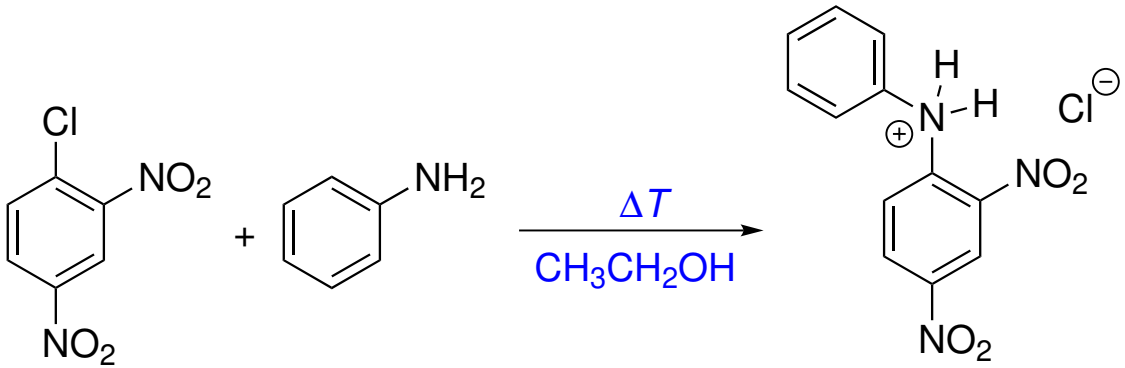


Příklad č. 8

Napište mechanismus následující reakce a hlavní produkt/y.

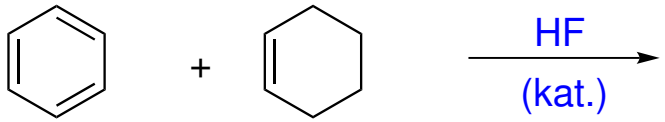


Řešení:



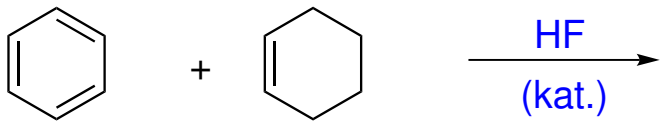
Příklad č. 9

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

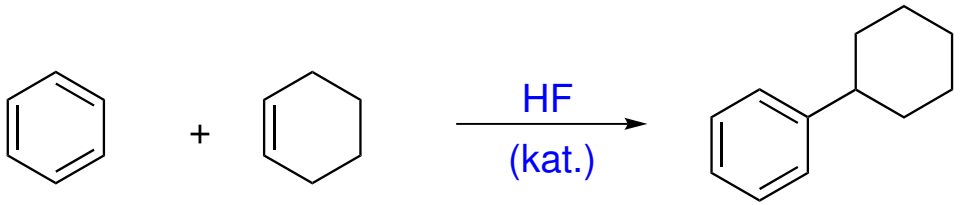


Příklad č. 9

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

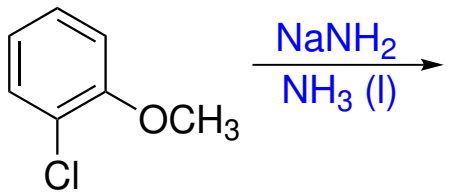


Řešení:



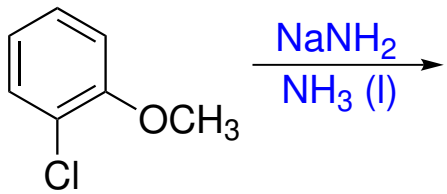
Příklad č. 10

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

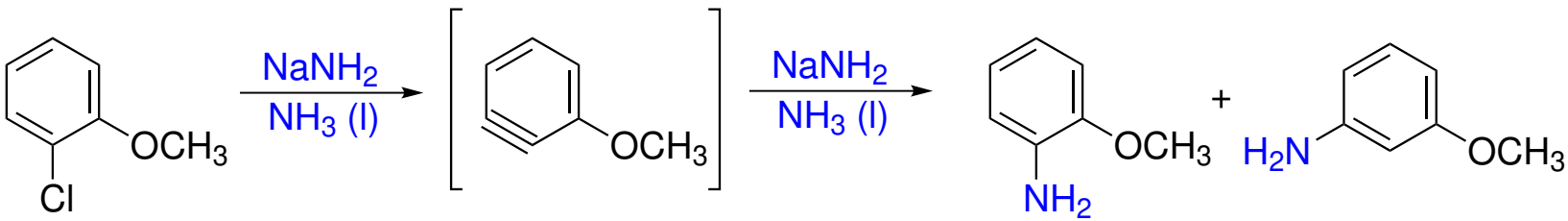


Příklad č. 10

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

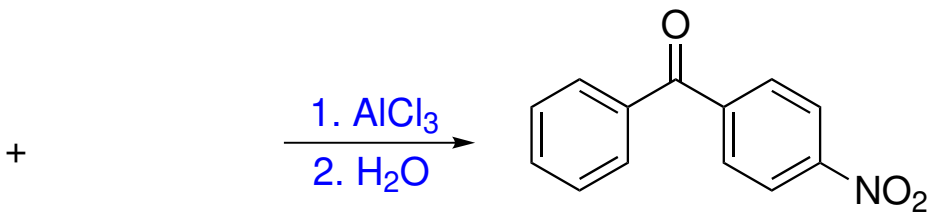


Řešení:



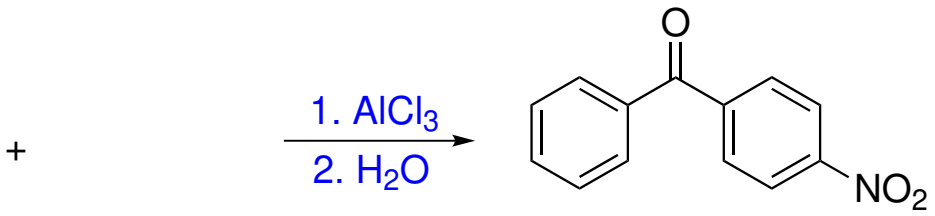
Příklad č. 11

Napište vzorce výchozích látek následující reakce.

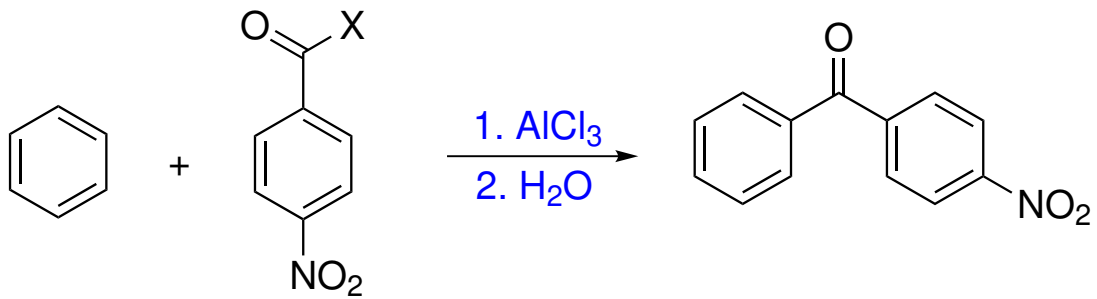


Příklad č. 11

Napište vzorce výchozích látek následující reakce.



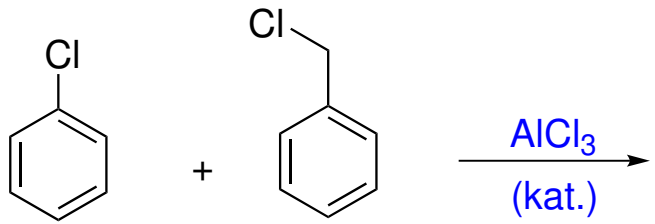
Řešení:



X = halogen nebo RCOO

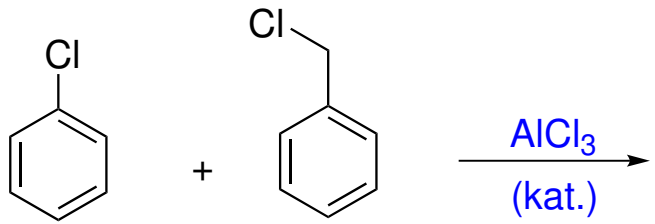
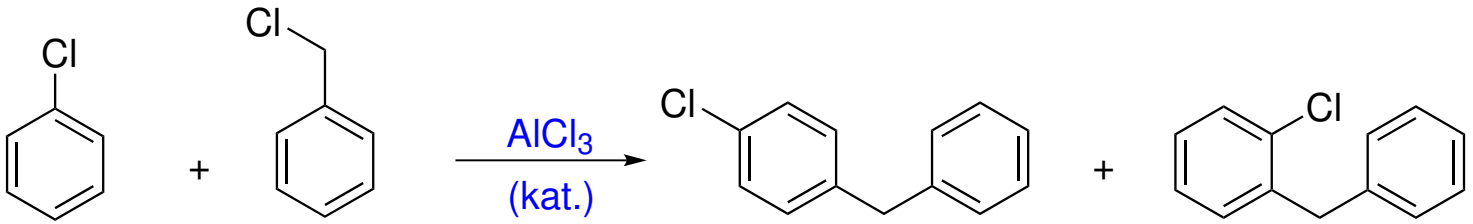
Příklad č. 12

Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Příklad č. 12

Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení: