

# 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.

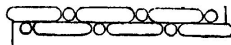
J. J. Loschmidt

1861:



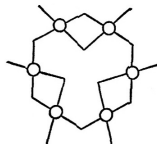
F. A. Kekule

1865:



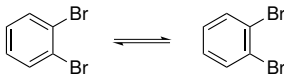
3. Benzine.

1866:



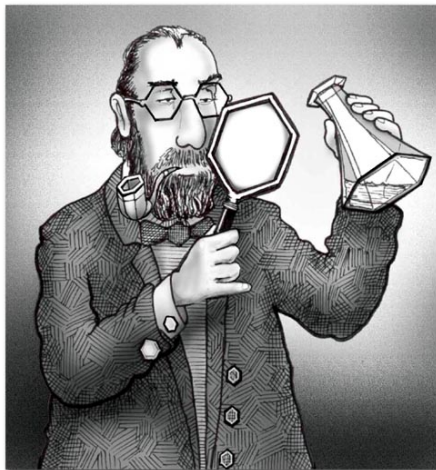
Areny se svými vlastnostmi vymykají ze skupiny nenasycených uhlovodíků –  
neochota k adičním reakcím.

Počet isomerů – existoval předpoklad rychlé isomerace:



# Areny – aromatické uhlovodíky

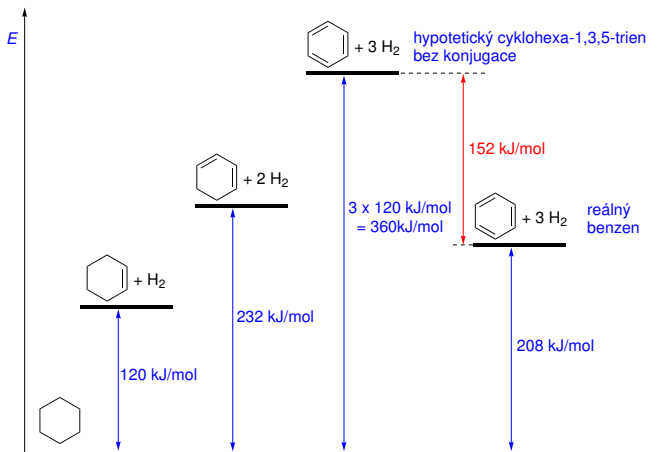
## GREAT EVENTS IN CHEMISTRY



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 130–150 kJ mol<sup>-1</sup>.

# Areny – aromatické uhlovodíky

**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**.

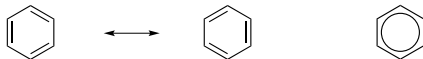
Cyklický konjugovaný  $\pi$ -systém obsahující  $4n$  elektronů je velmi nestabilní – **antiaromatický**.

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

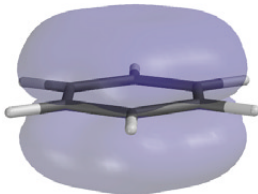
Platí pro **monocyklické systémy!**

# Areny – aromatické uhlovodíky

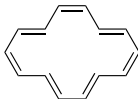
## Rezonanční struktury benzenu



## Kvadrupol molekuly benzenu:

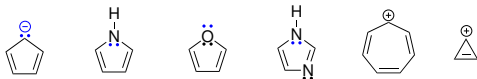


## Nebenzoidní aromatické uhlovodíky

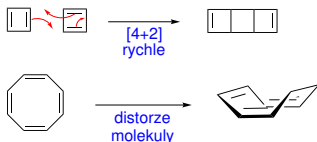


# Areny – aromatické uhlovodíky

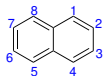
## Aromatické molekuly



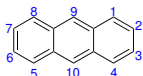
## Antiarromatické molekuly



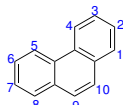
## Polycyklické aromatické uhlovodíky (rezonanční energie)



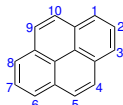
naftalen  
255 kJ/mol



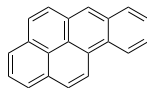
anthracen  
347 kJ/mol



fenanthren  
381 kJ/mol



pyren

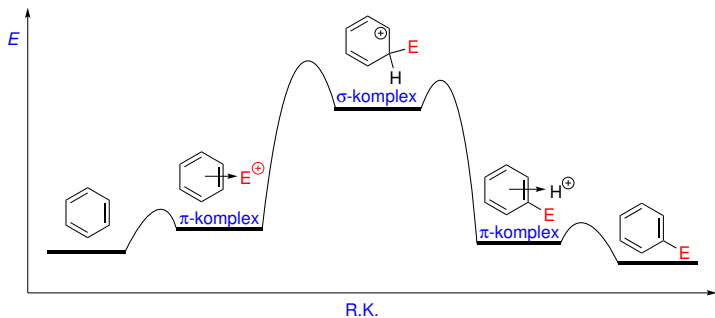
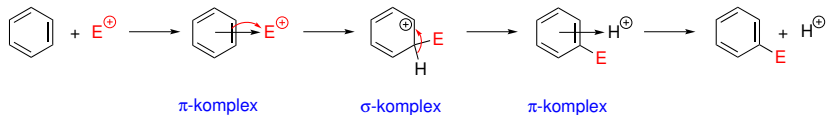


benzo[a]pyren



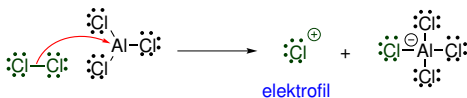
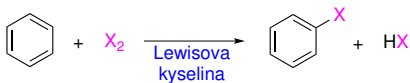
# Areny – aromatické uhlovodíky

## Elektrofilní aromatická substituce $S_EAr$

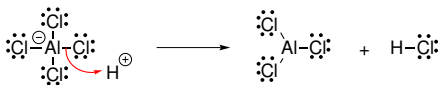


# Areny – aromatické uhlovodíky

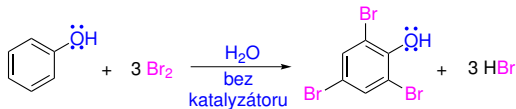
## Halogenace arenů



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

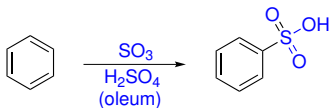


Reaktivní aromáty nevyžadují Lewisovu kyselinu jako katalyzátoru.



# Areny – aromatické uhlovodíky

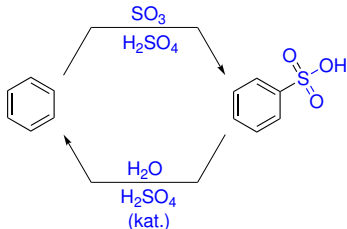
## Sulfonace arenů



elektrofil:

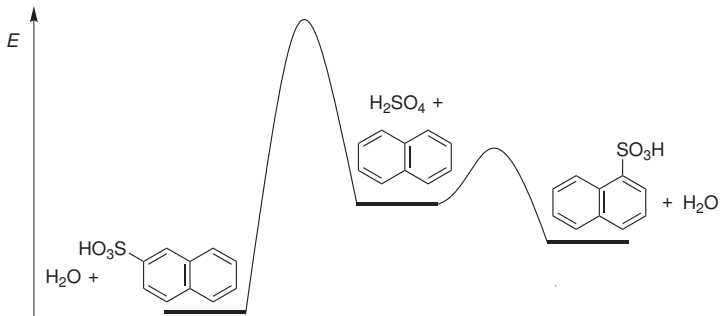
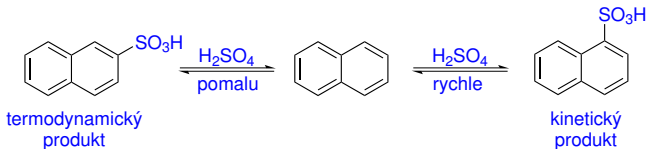


Sulfonace je **zvratná**, ve zředěné kyselině dochází k **desulfonaci**.

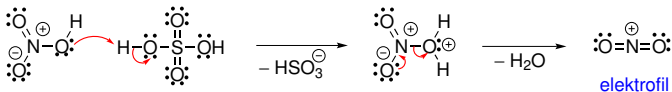
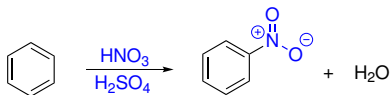


# Areny – aromatické uhlovodíky

## Sulfonace naftalenu



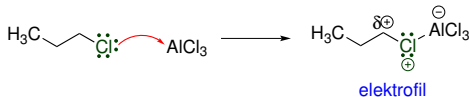
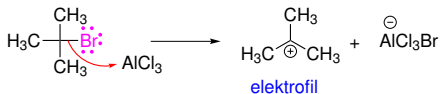
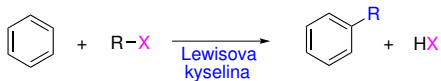
## Nitrace arenů



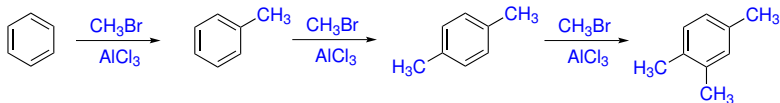
Nitrace je **nezvratná reakce**.

# Areny – aromatické uhlovodíky

## Alkylace arenů – Friedelova-Craftsova alkylace



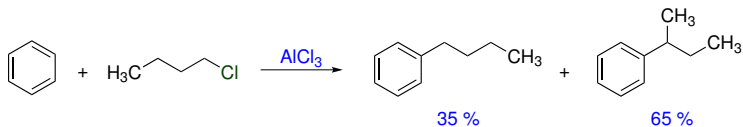
Zavedení uhlovodíkového zbytku na aromatické jádro **zvyšuje jeho reaktivitu** v  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$  – **nebezpečí vícenásobné alkylace.**



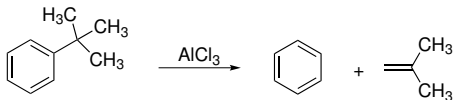
# Areny – aromatické uhlovodíky

## Alkylace arenů

Reakci mohou doprovázet **přesmyky karbokationtu**.



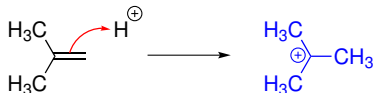
Některé alkylace mohou být **zvrtné**.



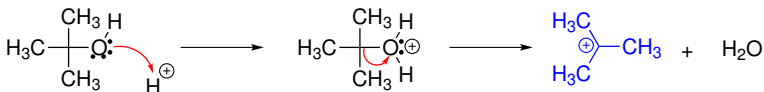
# Areny – aromatické uhlovodíky

Jiné metody generování **karbokationů**

Z alkenů:



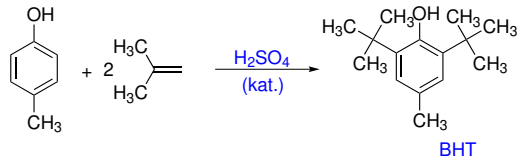
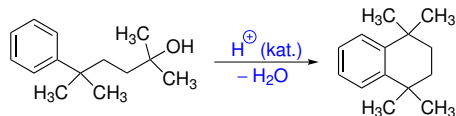
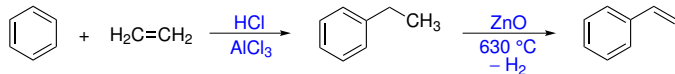
Z alkoholu:





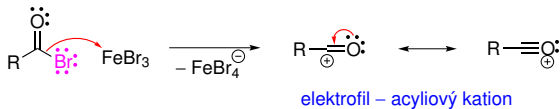
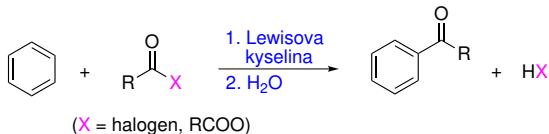
# Areny – aromatické uhlovodíky

## Alkylace arenů

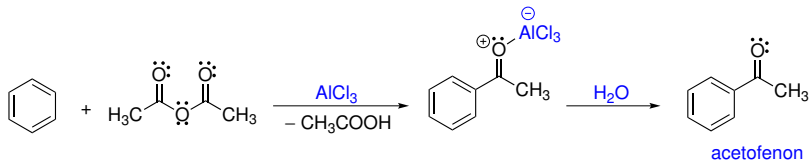


# Areny – aromatické uhlovodíky

## Acylace arenů – Friedelova-Craftsova acylace

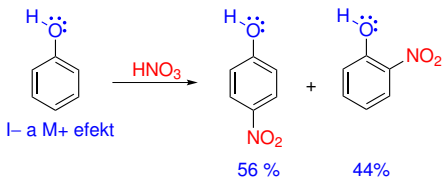


Na rozdíl od alkyací obvykle **nedochází k vícenásobné acylaci**.  
Místo halogenidu kyseliny lze použít také **anhydrid kyseliny**:



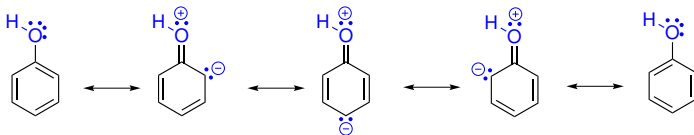
# Areny – aromatické uhlovodíky

## Vliv substituentů na $S_EAr$



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

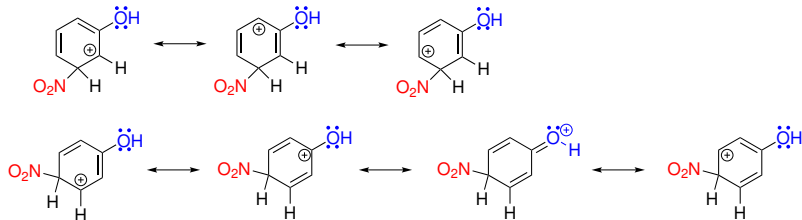
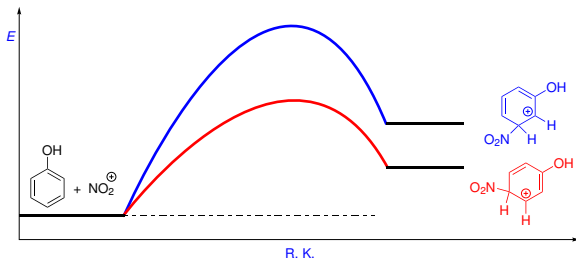
Z pohledu výchozí látky:



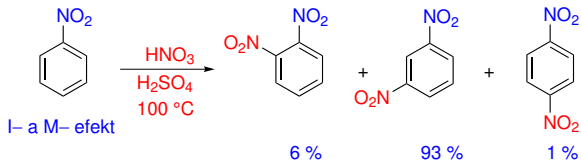
Fenol reaguje s elektrofilem v *ortho*- a *para*-pozicích, koncentrace elektronové hustoty na jádře je **zvýšena**.

# Areny – aromatické uhlovodíky

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

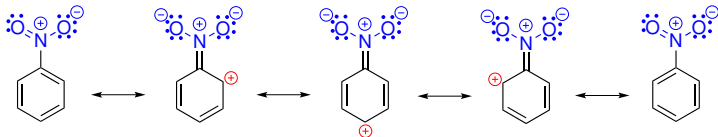


# Areny – aromatické uhlovodíky



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

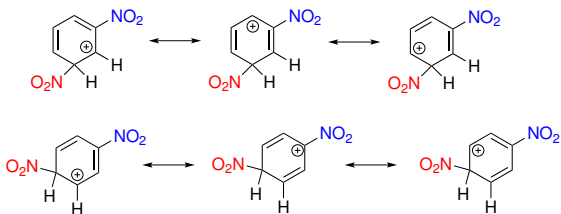
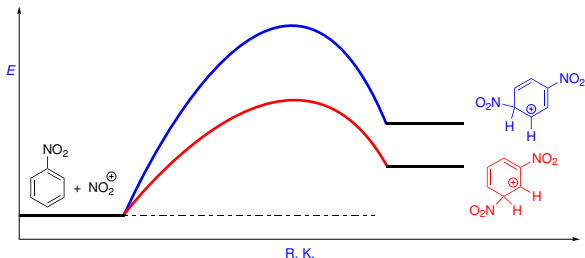
Z pohledu výchozí látky:



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



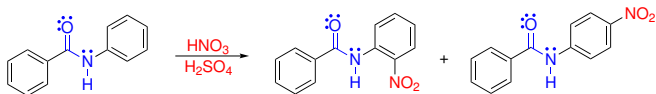
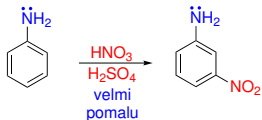
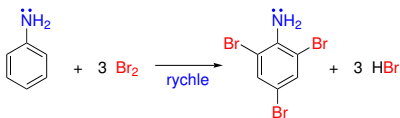
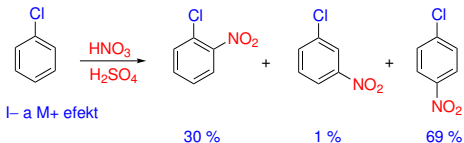
# Rozdělení substituentů podle směřování $S_EAr$

Efekt	Substituent	Vliv na $S_EAr$	Směřování $E^+$
I- → M+	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{---X} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$ (X = F, Cl, Br, I)	deaktivující	<i>ortho</i> a <i>para</i> ( <i>para</i> převažuje)
I-	$\begin{array}{cc} \oplus & \oplus \\ \text{---NH}_3 & \text{---NR}_3 \\ \\ \text{---CCl}_3 & \text{---CF}_3 \end{array}$	deaktivující	<i>meta</i>
I- a M-	$\begin{array}{ccc} \text{---SO}_3\text{H} & \text{---C}\equiv\text{N} & \begin{array}{c} \oplus \\ \text{---N} \\ \ominus \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---R} \end{array} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---H} \end{array} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---OR} \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---OH} \end{array} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---X} \end{array} & \end{array}$	deaktivující	<i>meta</i>



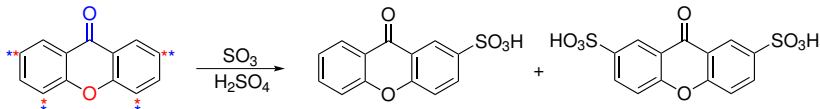
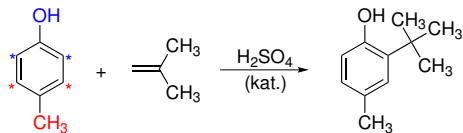
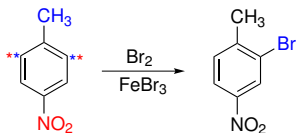
# Areny – aromatické uhlovodíky

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



# Areny – aromatické uhlovodíky

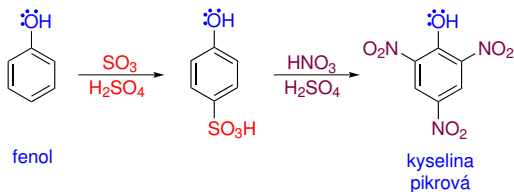
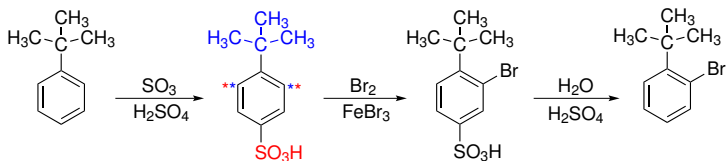
Vliv více substituentů:



Největší vliv mají substituenty **aktivující**.

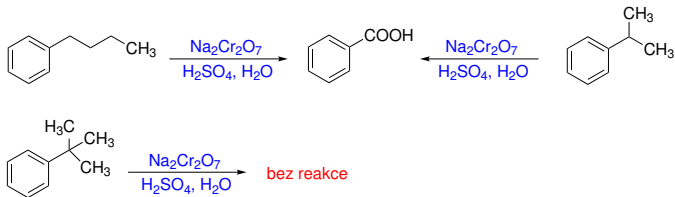
# Areny – aromatické uhlovodíky

Využití zvratných reakcí:

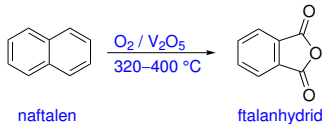
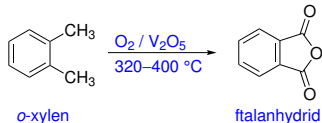


# Areny – aromatické uhlovodíky

## Oxidace arenů a jejich derivátů

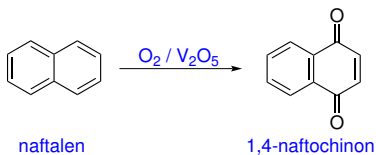


## Průmyslově:

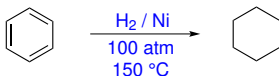


# Areny – aromatické uhlovodíky

Průmyslově:



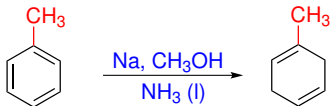
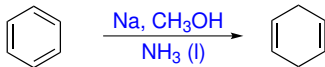
**Katalytická hydrogenace**



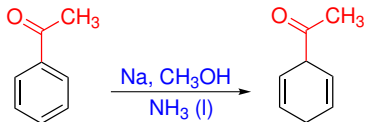
# Areny – aromatické uhlovodíky

## Birchova redukce

Redukce alkalickým kovem v kapalném amoniaku v přítomnosti alkoholu.



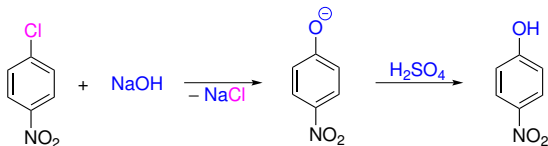
I+ efekt



I- a M- efekt

# Nukleofilní aromatická substituce

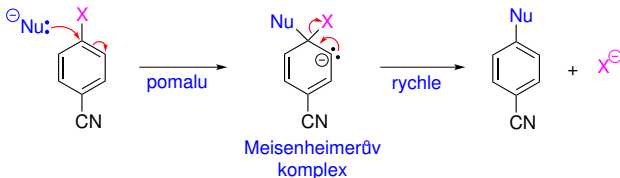
**S<sub>N</sub>Ar** – nukleofilní aromatická substituce probíhající **adičně-eliminačním** mechanismem.



Musí být přítomna **odstupující skupina**.

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

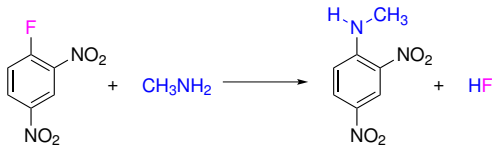
**Mechanismus:**



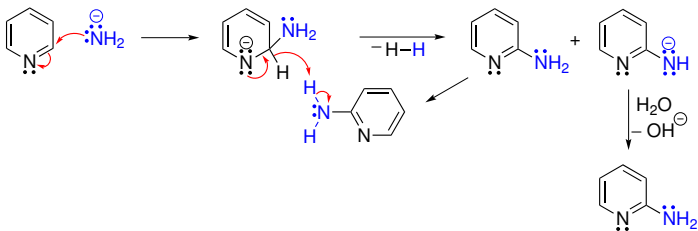
# Nukleofilní aromatická substituce

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

## Sangerovo činidlo



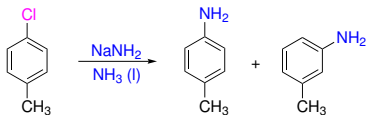
## Čičibabinova reakce



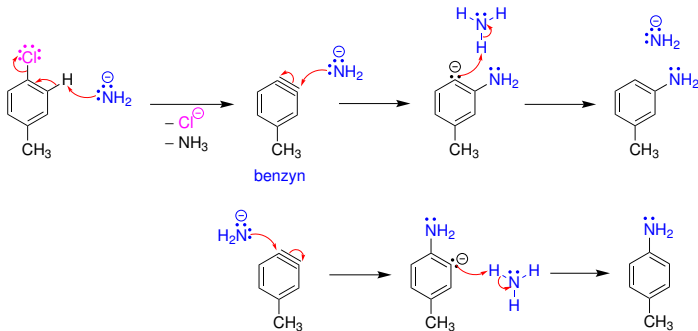


# Nukleofilní aromatická substituce

## Substituce probíhající eliminačně-adičním mechanismem

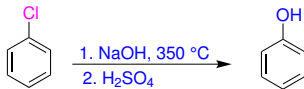


Typicky **absence elektronakceptorních skupin** na aromatickém jádře, naopak nukleofil musí být **velmi silnou bází**.

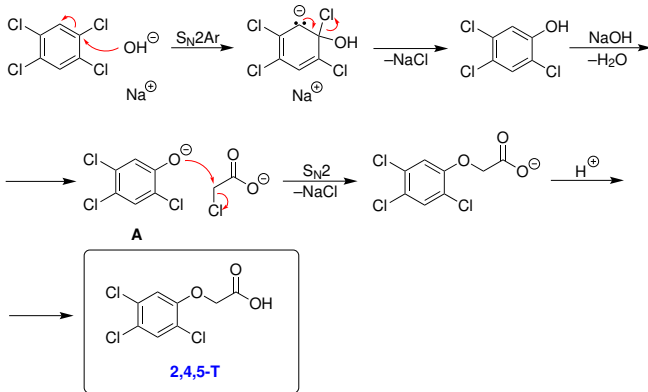


# Nukleofilní aromatická substituce

Dow:

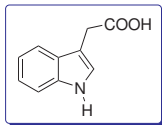


Výroba 2,4,5-T:

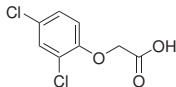


# 2,4-D a 2,4,5-T

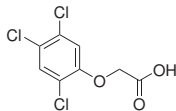
**Indol-3-octová kyselina** je přirozený rostlinný hormon řídící růst rostliny (auxin).



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.

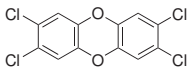


# 2,4-D a 2,4,5-T

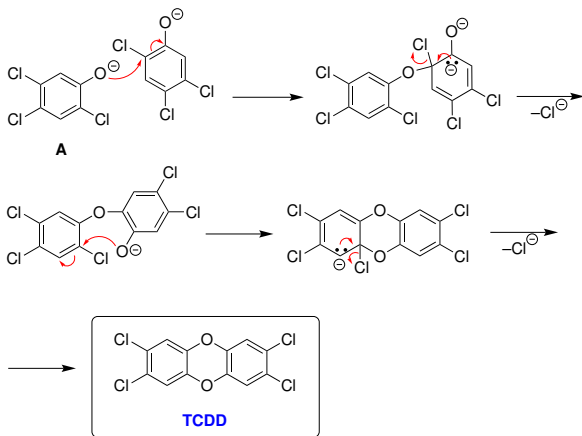
## Následky expozice Agent Orange



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 TCDD:

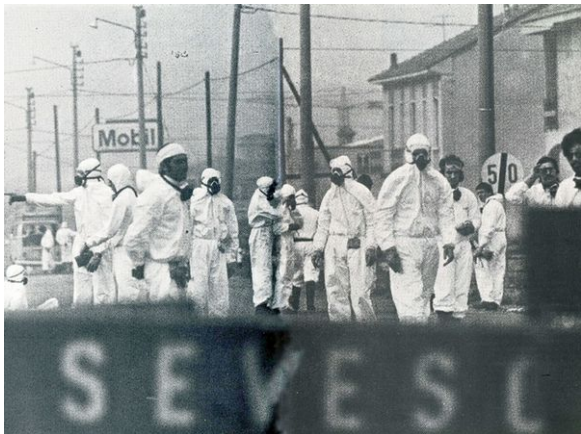


# Dioxiny

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



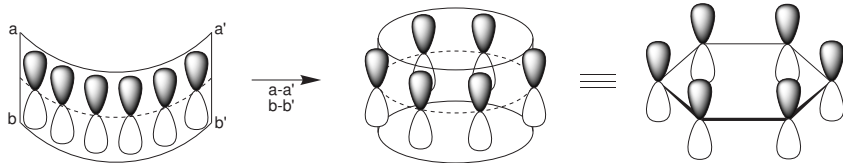
10. července 1976 – z výroby uniká asi 2 kg TCDD.



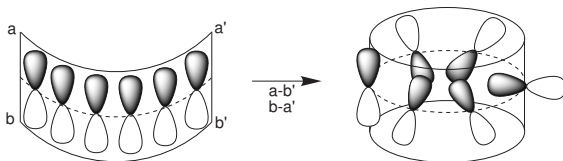


# Aromáty s Möbiovou topologií

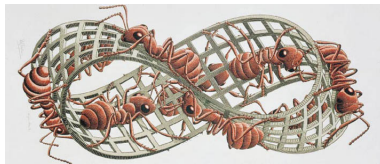
Hückel:



Möbiova topologie:



# Aromáty s Möbiovou topologií



**1964** – **Edgar Heilbronner** provedl analýzu aromaticity  $\pi$ -systému s Möbiovou topologií.

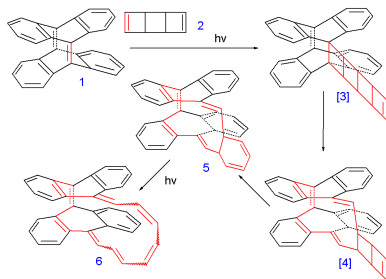
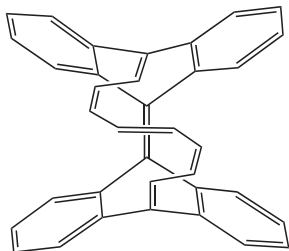


**$4n$**  – aromatický

**$4n + 2$**  – antiaromatický

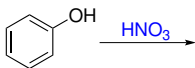
# Aromáty s Möbiovou topologií

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



# Příklad č. 1

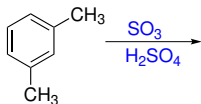
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



**Řešení:**

## Příklad č. 2

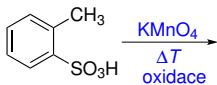
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



**Řešení:**

## Příklad č. 3

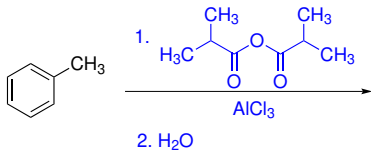
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



**Řešení:**

# Příklad č. 4

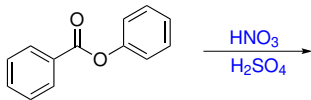
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



**Řešení:**

## Příklad č. 5

Napište hlavní produkt/y následující reakce.

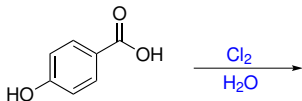


**Řešení:**



## Příklad č. 6

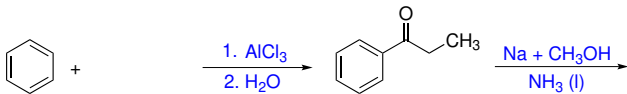
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



**Řešení:**

# Příklad č. 7

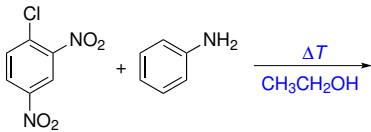
Doplňte výchozí látku první reakce a produkt druhé reakce.



**Řešení:**

## Příklad č. 8

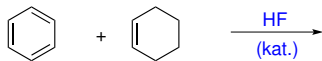
Napište mechanismus následující reakce a hlavní produkt/y.



**Řešení:**

## Příklad č. 9

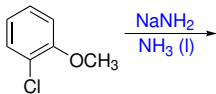
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



**Řešení:**

## Příklad č. 10

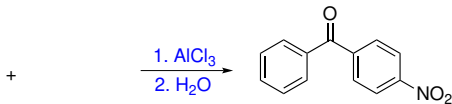
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



**Řešení:**

# Příklad č. 11

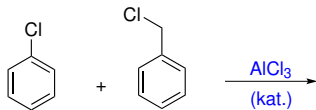
Napište vzorce výchozích látek následující reakce.



**Řešení:**

## Příklad č. 12

Napište hlavní produkt/y následující reakce.



**Řešení:**