

Základy organické chemie

Jaromír Literák



Areny – aromatické uhlovodíky

Prototypem aromatického uhlovodíku je **benzen**.



Pryskyřice benzoe → benzoová kyselina → benzin → benzen.



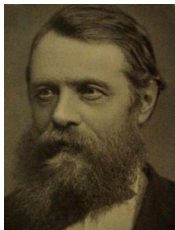
Styrax benzoin

1825 – Michael Faraday izoluje benzen ze svítiplynu.

Areny – aromatické uhlovodíky

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

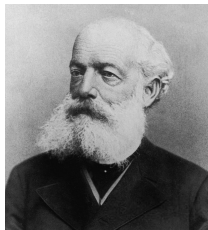
J. J. Loschmidt



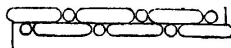
1861:



F. A. Kekulé

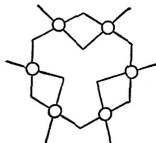


1865:



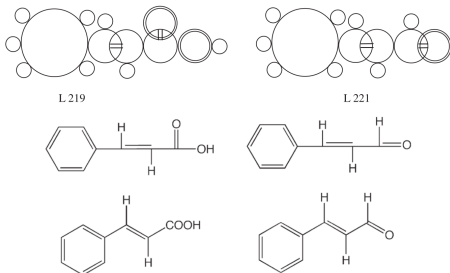
3. Benzine.

1866:



Areny – aromatické uhlovodíky

Loschmidtyovy návrhy struktur cinnamaldehydu a kyseliny skořicové:



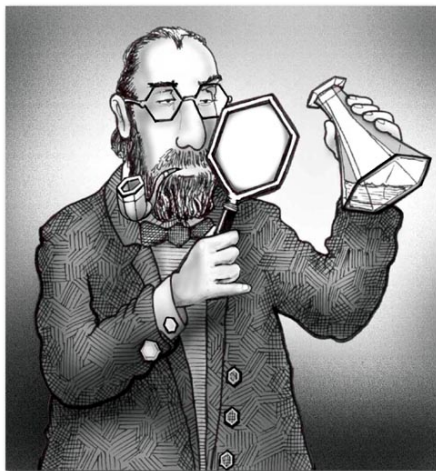
Areny se svými vlastnostmi vymykají ze skupiny nenasycených uhlovodíků – **neochota k adičním reakcím**.

Počet isomerů – existoval předpoklad rychlé isomerace:



Areny – aromatické uhlovodíky

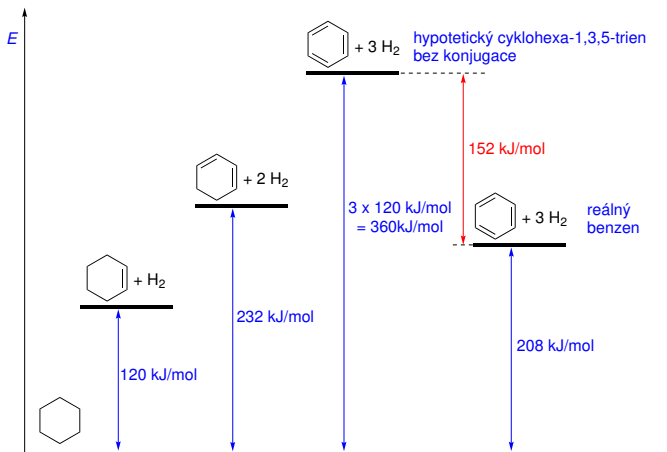
GREAT EVENTS IN CHEMISTRY



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 $130\text{--}150 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Areny – aromatické uhlovodíky

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



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

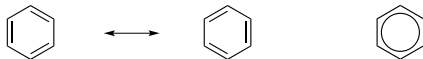
Cyklický konjugovaný π -systém obsahující $4n$ elektronů je velmi nestabilní – **antiaromatický**.

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

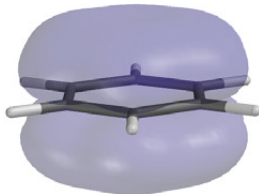
Platí pro **monocyklické systémy!**

Areny – aromatické uhlovodíky

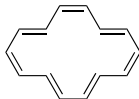
Rezonanční struktury benzenu



Kvadrupol molekuly benzenu:

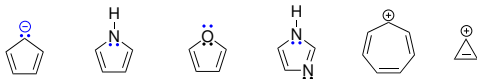


Nebenzoidní aromatické uhlovodíky

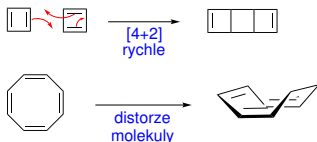


Areny – aromatické uhlovodíky

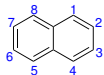
Aromatické molekuly



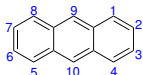
Antiarromatické molekuly



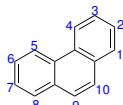
Polycyklické aromatické uhlovodíky (rezonanční energie)



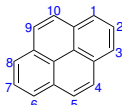
naftalen
255 kJ/mol



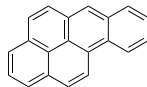
anthracen
347 kJ/mol



fenanthren
381 kJ/mol



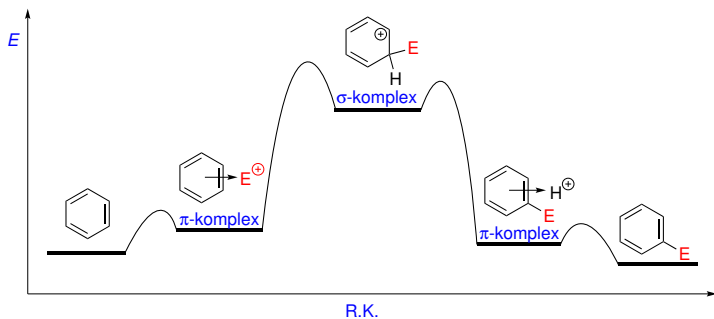
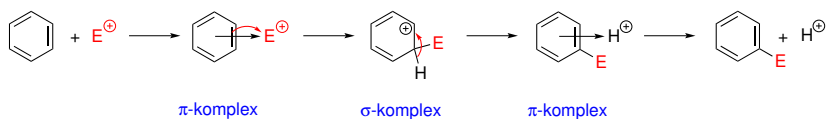
pyren



benzo[a]pyren

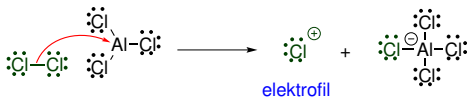
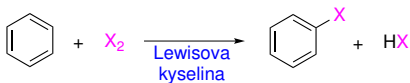
Areny – aromatické uhlovodíky

Elektrofilní aromatická substituce S_EAr

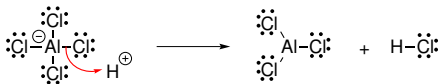


Areny – aromatické uhlovodíky

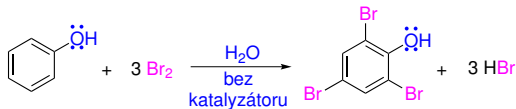
Halogenace arenů



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

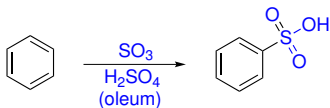


Reaktivní aromáty nevyžadují Lewisovu kyselinu jako katalyzátoru.



Areny – aromatické uhlovodíky

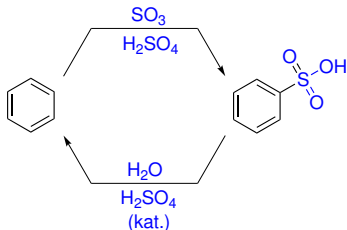
Sulfonace arenů



elektrofil:

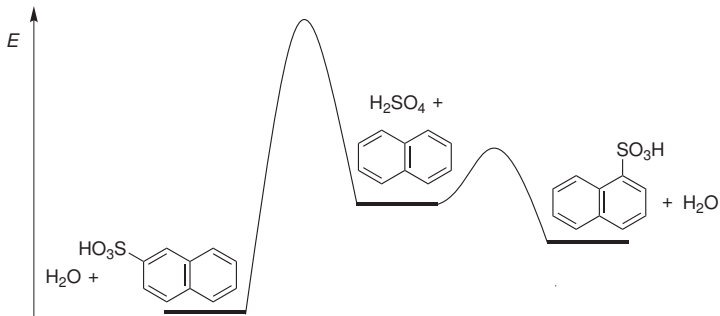
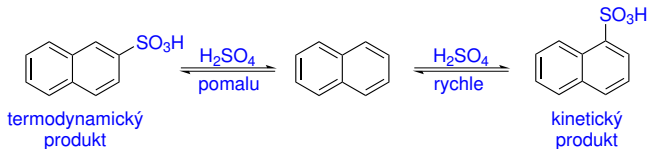


Sulfonace je **zvratná**, ve zředěné kyselině dochází k **desulfonaci**.

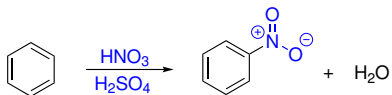


Areny – aromatické uhlovodíky

Sulfonace naftalenu



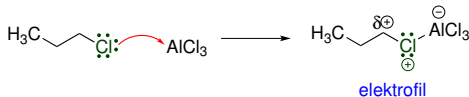
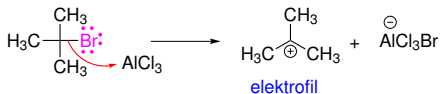
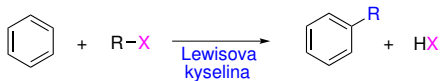
Nitrace arenů



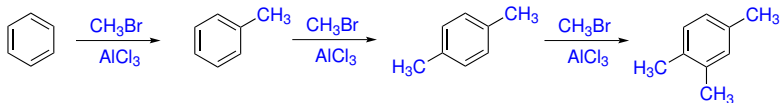
Nitrace je **nezvratná reakce**.

Areny – aromatické uhlovodíky

Alkylace arenů – Friedelova-Craftsova alkylace



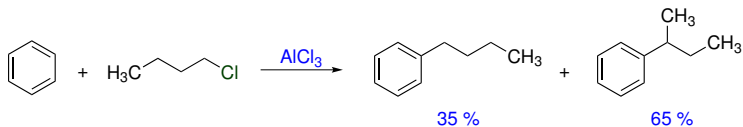
Zavedení uhlovodíkového zbytku na aromatické jádro **zvyšuje jeho reaktivitu** v $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ – **nebezpečí vícenásobné alkylace.**



Areny – aromatické uhlovodíky

Alkylace arenů

Reakci mohou doprovázet **přesmyky karbokationtu**.



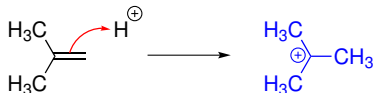
Některé alkylace mohou být **zvrtné**.



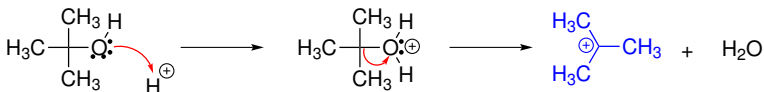
Areny – aromatické uhlovodíky

Jiné metody generování **karbokationů**

Z alkenů:

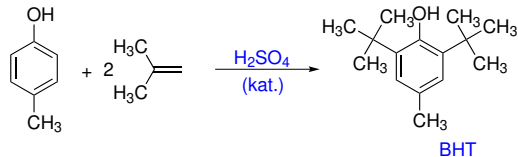
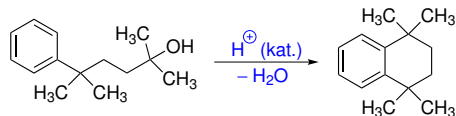
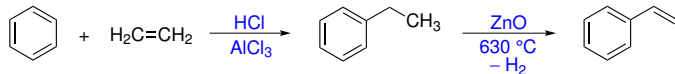


Z alkoholu:



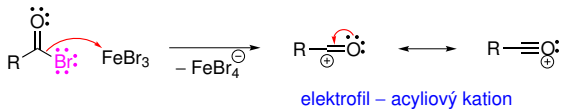
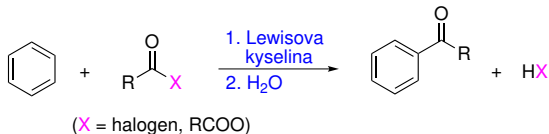
Areny – aromatické uhlovodíky

Alkylace arenů

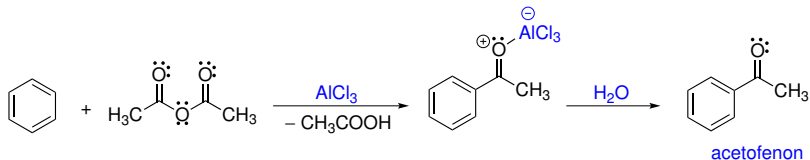


Areny – aromatické uhlovodíky

Acylace arenů – Friedelova-Craftsova acylace

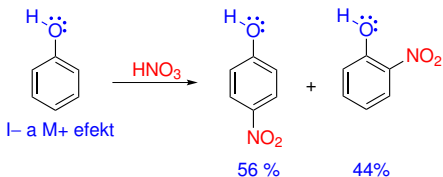


Na rozdíl od alkyací obvykle **nedochází k vícenásobné acylaci**.
Místo halogenidu kyseliny lze použít také **anhydrid kyseliny**:



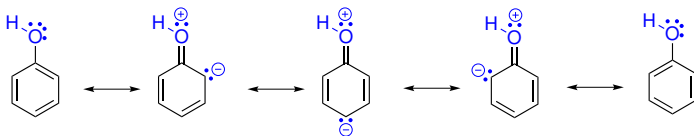
Areny – aromatické uhlovodíky

Vliv substituentů na S_EAr



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

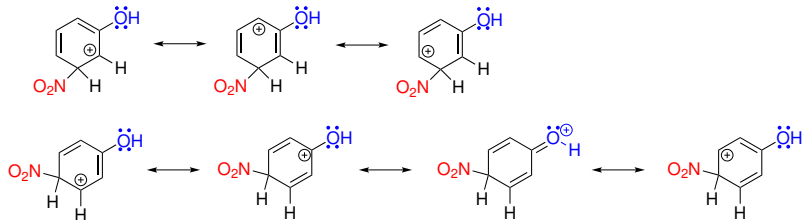
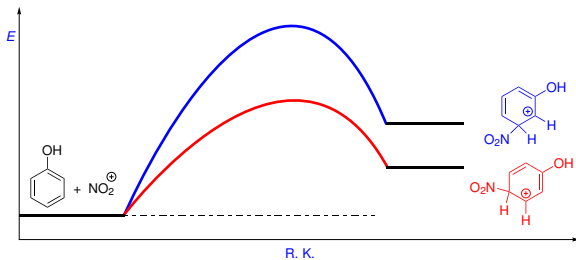
Z pohledu výchozí látky:



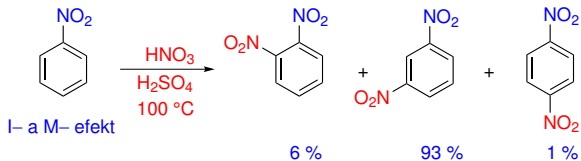
Fenol reaguje s elektrofilem v *ortho*- a *para*-pozicích, koncentrace elektronové hustoty na jádře je **zvýšena**.

Areny – aromatické uhlovodíky

Z pohledu energie tranzitního stavu vzniku σ -komplexu:

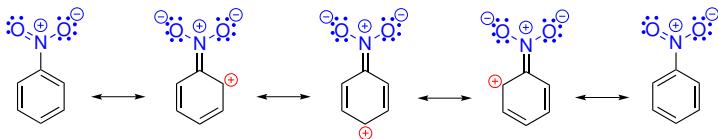


Areny – aromatické uhlovodíky



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

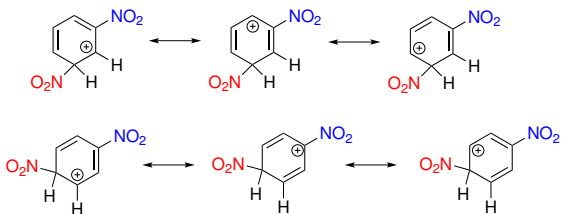
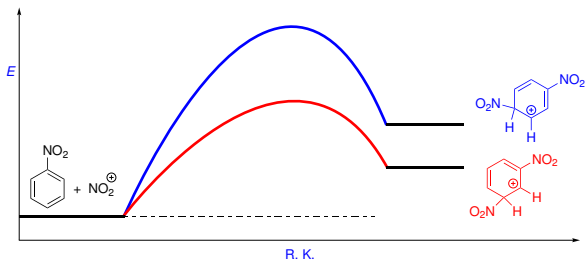
Z pohledu výchozí látky:



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:



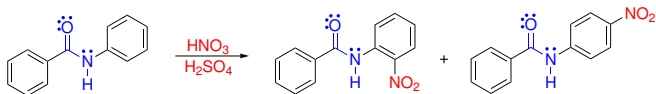
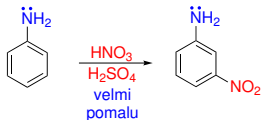
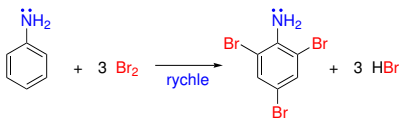
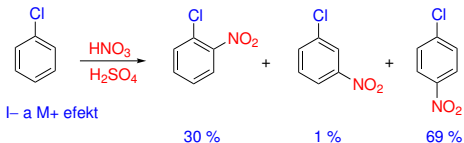
nevýhodné
 NO_2 má
M- a I-efekt

Rozdělení substituentů podle směřování S_EAr

Efekt	Substituent	Vliv na S_EAr	Směřování E^+
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>

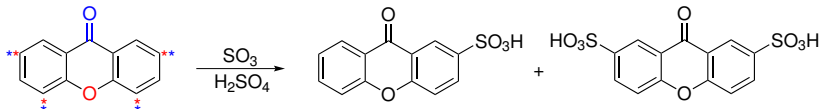
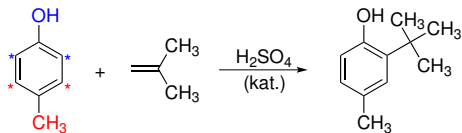
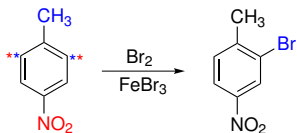
Areny – aromatické uhlovodíky

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



Areny – aromatické uhlovodíky

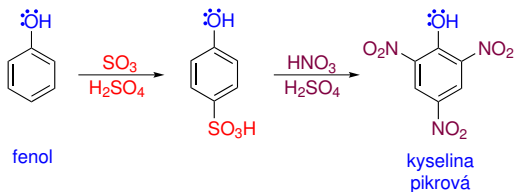
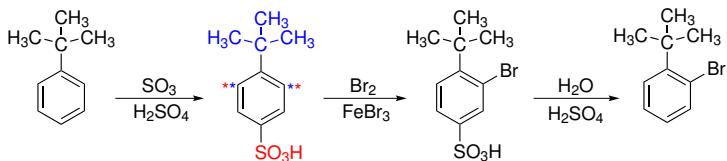
Vliv více substituentů:



Největší vliv mají substituenty **aktivující**.

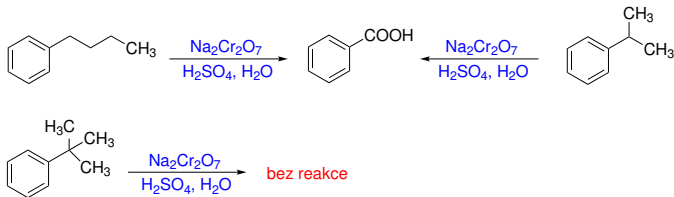
Areny – aromatické uhlovodíky

Využití zvratných reakcí:

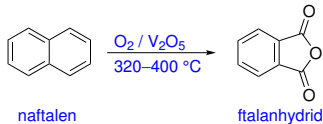
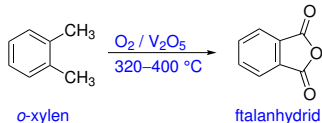


Areny – aromatické uhlovodíky

Oxidace arenů a jejich derivátů

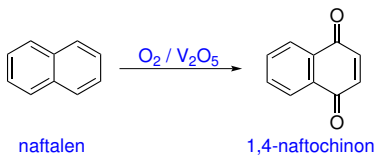


Průmyslově:

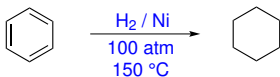


Areny – aromatické uhlovodíky

Průmyslově:



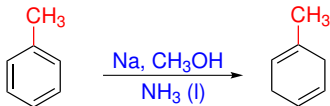
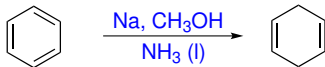
Katalytická hydrogenace



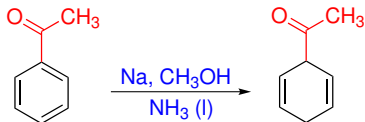
Areny – aromatické uhlovodíky

Birchova redukce

Redukce alkalickým kovem v kapalném amoniaku v přítomnosti alkoholu.



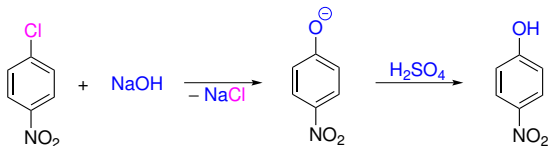
I+ efekt



I- a M- efekt

Nukleofilní aromatická substituce

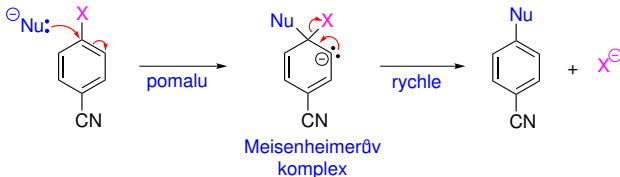
S_NAr – nukleofilní aromatická substituce probíhající **adičně-eliminačním** mechanismem.



Musí být přítomna **odstupující skupina**.

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

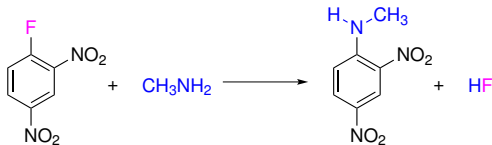
Mechanismus:



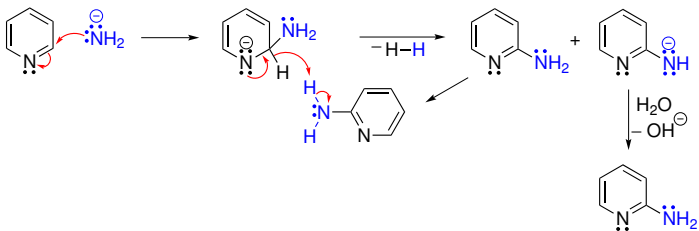
Nukleofilní aromatická substituce

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

Sangerovo činidlo

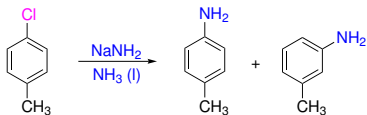


Čičibabinova reakce

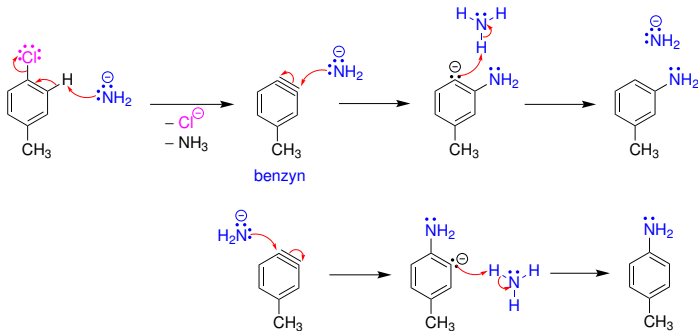


Nukleofilní aromatická substituce

Substituce probíhající eliminačně-adičním mechanismem

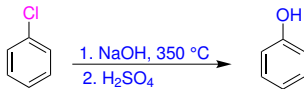


Typicky **absence elektronakceptorních skupin** na aromatickém jádře, naopak nukleofil musí být **velmi silnou bází**.

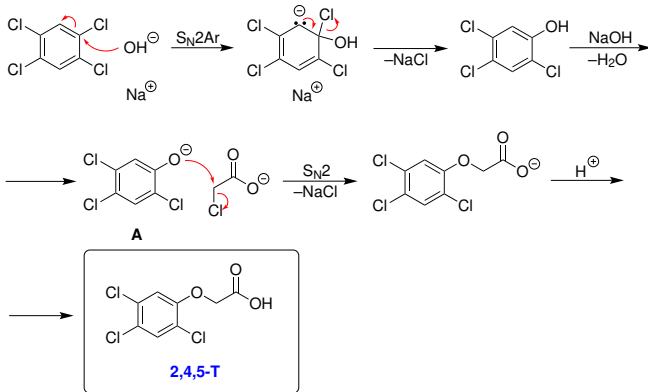


Nukleofilní aromatická substituce

Dow:

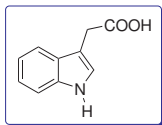


Výroba 2,4,5-T:

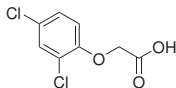


2,4-D a 2,4,5-T

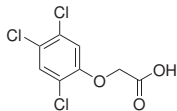
Indol-3-octová kyselina je přirozený rostlinný hormon řídící růst rostliny (auxin).



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.

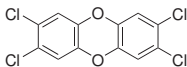


2,4-D a 2,4,5-T

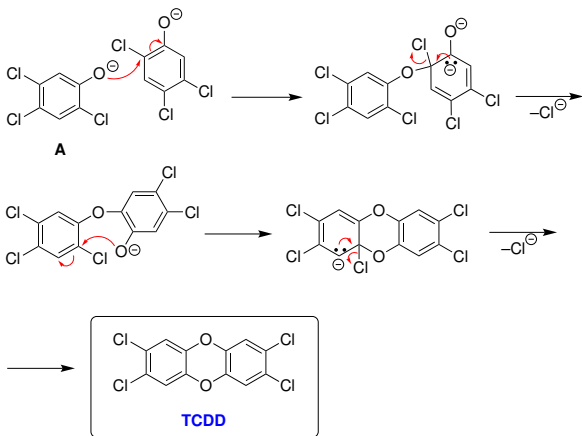
Následky expozice Agent Orange



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:

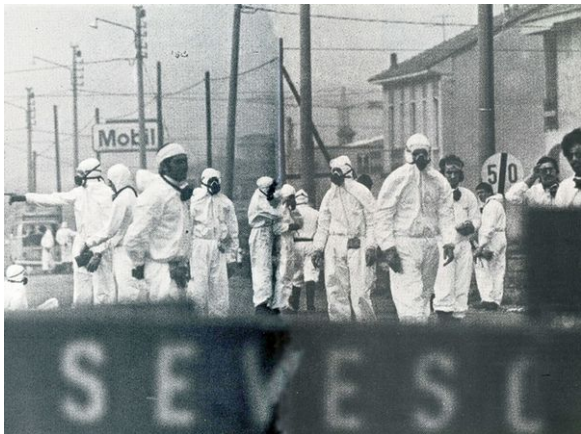


Dioxiny

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

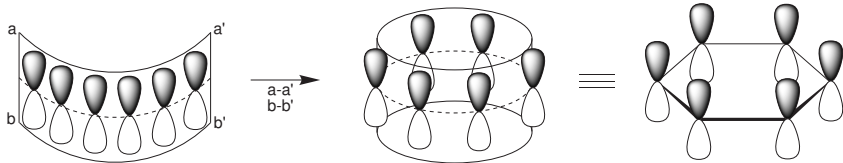


10. července 1976 – z výroby uniká asi 2 kg TCDD.

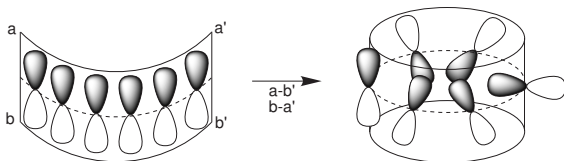


Aromáty s Möbiovou topologií

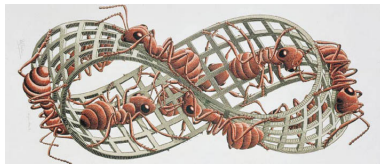
Hückel:



Möbiova topologie:



Aromáty s Möbiovou topologií



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

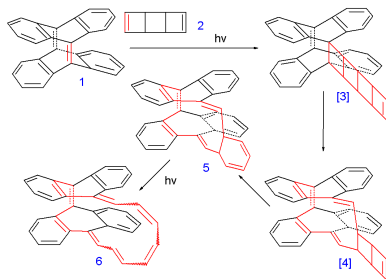
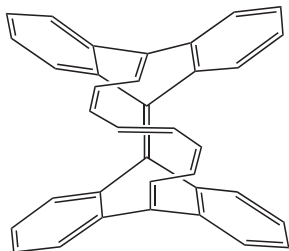


$4n$ – aromatický

$4n + 2$ – antiaromatický

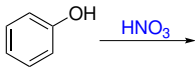
Aromáty s Möbiovou topologií

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



Příklad č. 1

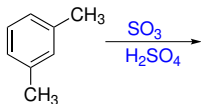
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 2

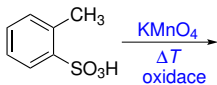
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 3

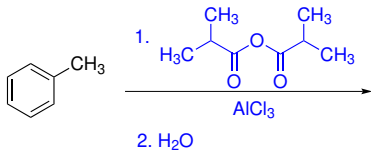
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 4

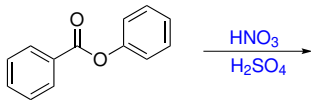
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 5

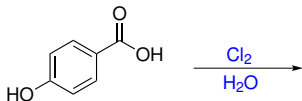
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 6

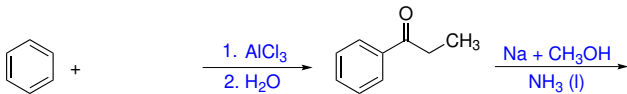
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 7

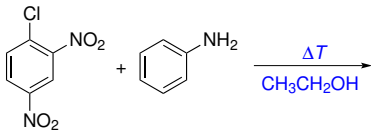
Doplňte výchozí látku první reakce a produkt druhé reakce.



Řešení:

Příklad č. 8

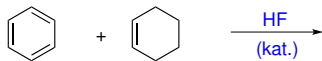
Napište mechanismus následující reakce a hlavní produkt/y.



Řešení:

Příklad č. 9

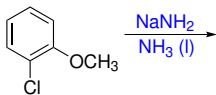
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 10

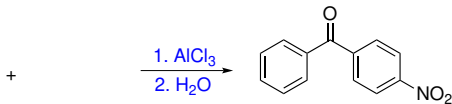
Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 11

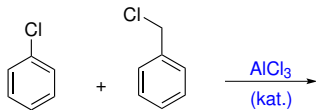
Napište vzorce výchozích látek následující reakce.



Řešení:

Příklad č. 12

Napište hlavní produkt/y následující reakce.



Řešení: