

| | |
|----------|------------------------------|
| CHE VII. | Organické látky a uhľovodíky |
| CHE VI.4 | Aromatické zlúčeniny |

Aromatické zlúčeniny

- z gr. *aromatikos* = aromatický, voňavý
- zlúčeniny s aromatickým charakterom

Rozdelenie

1. Podľa počtu benzénových jadier

| A. monocyklické (jedno jadro) | B. polycyklické (viac jadier) | | |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | 1.s kondenzovanými jadrami | 2.s izolovanými jadrami | 3.s oddelenými jadrami |
| | | | |

2. Podľa základného stavebného prvku

| A. benzoidné | B. nebenzoidné |
|-------------------------|--------------------------------|
| stavebným prvkom benzén | stavebným prvkom nie je benzén |
| | |

Benzoidné aromatické zlúčeniny (arény)

- Typickým zástupcom - **benzén**

Charakteristika

1. planárne cyklické zlúčeniny

- pravidelný rovinný útvar (všetky atómy C v jednej rovine)
- uzavretý cyklus 6 atómov uhlíka
- sp^2 hybridizácia atómoch uhlíka, väzbový uhol 120°

2. aromatický konjugovaný delokalizovaný systém π väzieb

- striedanie – a = väzby, π elektróny rovnomerne rozložené nad a pod rovinou benzénového kruhu
- delokalizácia π väzieb (všetky väzby medzi atómami uhlíka sú rovnocenné s dĺžkou 0,139 nm)

3. Hückelovo pravidlo $4n+2\pi$ elektrónov (n- prirodzené číslo benzén $n=1$)

4. 2 rezonančné štruktúry (elektróny sa môžu v benzénovom cykle voľne pohybovať)

Dôsledky delokalizácie

- Vyššia stabilita (zníženie vnútornej energie celej molekuly)
- Zvýšenie nasýtenosti zlúčenín
- Väčšia kyslosť vodíka na aromatickom jadre
- Menšia zásaditosť aromatických amínov

Názvoslovie

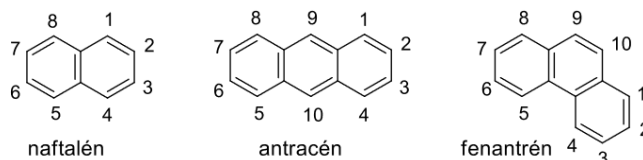
Vzorce

Názvy

1. **Triviálne**- prevažne (*toluén, xylén, styrén, kumén, naftalén, antracén, fenantrén*)
2. **Substitučné**
 - odvodené od benzénu alebo jednoduchých arénov
 - Vzájomnú polohu viacerých substituentov popíšeme číslom atómu uhlíka alebo písmenkami o, m, p (*polohová konštitučná izoméria*)

| Štruktúrny vzorec | číslo | slovom | písmenom |
|---|-------|--------|----------|
|  | 1,2 | orto | o- |
|  | 1,3 | meta | m- |
|  | 1,4 | para | p- |

- spôsob číslovania pevne daný IUPAC



Aryl- uhľovodíkový zvyšok od aromatickej zlúčeniny, jednoväzbová skupina, pomenovanie prevažne podľa triviálnych názvov uhľovodíkov (*okrem arylu benzénu- fenyl*)

benzén *fenyl* *benzyl* **toluén** *o-tolyl* *m-tolyl* *p-tolyl*

Vlastnosti arénov

Fyzikálne vlastnosti

- Monocyklické- horľavé, kvapalné, zápachajúce, polycyklické- tuhé, niektoré schopnosť sublimovať (*naftalén*)
- Toxické, niektoré narkotické účinky, hemolytické, karcinogénne účinky (*oxidačné produkty tvoriace sa v pečeni*)

- Vznik nedokonalým spaľovaním organického materiálu (*cigaretový dym, výfuky, káva, pálený cukor..*)
- Nepolárne molekuly, rozpustné v organických rozpúšťadlách
- Teplota varu- stúpa so vzrastajúcou Mr

Chemické vlastnosti

- Nesprávajú sa ako nasýtené uhľovodíky (*za bežných podmienok benzén nedáva dôkazové reakcie na násobnú väzbu- neodfarbuje brómovú vodu, ani KMnO₄*)
- Energeticky nevýhodné adície (*možná katalytická hydrogenácia a chlorácia*)
- **Typické elektrofilné substitúcie a oxidácie**
- Pri horení tvor čadivý plameň (*vznikajú sadze*)

Výskyt- ropa, čiernouhoľný decht

Výroba- reformovaním ropy (*hydrogenácia za katalýzou Pt, pri vysokej teplote a tlaku, premena nearomatických na aromatické zlúčeniny, lineárnych na cyklické*)

Zástupcovia aromatických zlúčenín

Benzén

- bezfarebný horľavý kvapalný, zapáchajúci
- so vzduchom tvorí výbušnú zmes
- toxický (*poškodzuje kostnú dreň, obličky, pečeň,*), karcinogénny (*leukémia*)
- **vyžitie:** rozpúšťadlo, surovina na výrobu organických látok (*styrén, fenol, anilín*), výroba liečiv, farbív, pesticídov, pridáva sa do benzínu na zvýšenie oktánového čísla

Toluén

- zapáchajúci, zdraviu škodlivý (*najčastejšia čuchacia droga*)
- **vyžitie:** výroba organických látok (*kyseliny benzoovej*), umelého sladidla sacharínu, TNT, rozpúšťadlo polymérov

Styrén(Vinylbenzén)

- karcinogénny účinok
- **vyžitie:** výroba polystyrénu, butadiénstyrénového kaučuku

Naftalén

- biela kryštalická zapáchajúca látka
- sublimuje pri izbovej teplote
- pary škodlivé (*poškodujú orgány- pečeň a erytrocyty*)
 - **vyžitie:** výroba organických látok, farbív (*modrá farba na rifle*), insekticídne účinky (*proti moliam*)

Typické reakcie aromatických zlúčenín

1. Elektrofilná substitúcia (S_E)

- vodík sa nahrádza na aromatickom jadre elektrofilným činidlom E^+
- aromatický charakter sa zachová, priebeh cez niekoľko stupňov

Ovplyvňovanie S_E na aromatickom jadre

1. Pravidlo- substitúcia do 1. stupňa

- nezáleží, ktorý atóm vodíka sa nahradí, vzniká ten istý produkt
- polohy substituentov (1,2 – orto (o), 1,3 – meta (m), 1,4 – para (p))

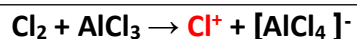
2. Pravidlo- substitúcia do 2. stupňa

- charakter prvého substituenta rozhoduje o polohe naviazania druhého substituenta

| Orto a para substituenty (1.triedy) | Meta substituenty (2.triedy) |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • +M efekt alebo +I efekt (alkyly) • zvyšuje elektrónovú hustotu na benzénovom jadre • uľahčujú substitúciu • -OH, -NH₂, -OR, -SH, -R (alkyly) • X (halogén)- +M, - I- dezaktivačný účinok (<i>silne elektronegatívne</i>), E^+ odpudzovaný | <ul style="list-style-type: none"> • -M efekt alebo -I efekt • znižujú elektrónovú hustotu na benzénovom jadre- dezaktivačný účinok • sťažujú substitúciu, ťažšie sa viaže E^+ • -COOH, -NO₂, -COOR, -COR, -SO₃H, -CN(nitril) |

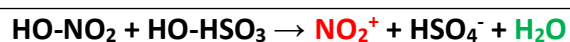
a) halogenácia

- elektrofilné činidlo je **halogenidový ión X^+** (napr. **Cl^+** alebo **Br^+**)
- za katalýzy silný Lewisových kyselín $AlCl_3$ / $FeCl_3$ / BF_3 - heteronymicky štiepia molekulu halogénu



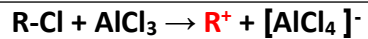
b) nitrácia

- elektrofilným činidlom je **nitróniový ión NO_2^+**
- nitračnou zmesou HNO_3 a H_2SO_4



c) alkylácia (Friedel- Craftsová)

- z alkyhalogenidov pôsobením katalyzátora AlCl_3
- elektrofilnou časticou je **alkylový karbkatión R^+**



2.Adície (A_R)

- Prebiehajú ťažko- aromatické jadro stabilné
- Radikálový mechanizmus (účinkom tepla , katalyzátora, UV)
- Dochádza k rozrušeniu aromatického jadra

a. halogenácia- katalytická hydrogenácia benzénu pri zvýšenej teplote a UV

b. hydrogenácia

3.Oxidácie

- Benzén voči oxidácii pomerne stály, prebieha ťažko
- Na aromatickom jadre alebo na postrannom reťazci
- iba so silnými oxidačnými činidlami (KMnO_4), alebo kyslíkom pri vyššej teplote a V_2O_5
- Vznik karbonylových alebo karboxylových zlúčenín