

SEC VII.	Organické látky a uhľovodíky
SEC VII.3.2	Aromatické zlúčeniny


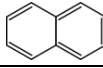
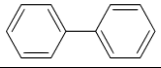
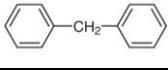
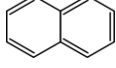
Cielové požiadavky

Obsahový štandard: Arén (aromatický uhľovodík). Konjugovaný systém násobných väzieb. Delokalizačná energia.

Výkonový štandard

- Uviesť príklady aromatických uhľovodíkov.
 - Vysvetliť chemickú podstatu aromatického charakteru arénov.
 - Zdôvodniť fakt, že pre arény sú typické substitučné elektrofilné reakcie.
 - Zapísať reakčnou schémou priebeh S_E reakcií benzénu (halogenácia, nitrácia, alkylácia) do 1. stupňa aj 2. stupňa (o-, p- a m- orientujúce substituenty).
 - Napísať chemickú schému polymerizácie styrénu.
 - Vysvetliť negatívny vplyv benzénu a jeho derivátov na zdravie (karcinogénne účinky).
- z gr. *aromatikos* = aromatický, voňavý
 - zlúčeniny s aromatickým charakterom (konjugovaný systém dvojitých väzieb)

Rozdelenie aromatických uhľovodíkov

1. Podľa počtu benzénových jadier	monocyklické (jedno aromatické jadro)		
	polycyklické (viac aromatických jadier)	S kondenzovanými jadrami	
		S izolovanými jadrami	
		S oddelenými jadrami	
2. Podľa základného stavebného prvku	benzoidné (stavebný prvok benzén)		
	nebenzoidné		

Benzooidné aromatické zlúčeniny (Arény)

- Cyklické zlúčeniny s konjugovaným systémom dvojitých väzieb
- Typický zástupca arénov- **benzén**

Charakteristika arénov

1. planárne cyklické zlúčeniny	<ul style="list-style-type: none"> • Musí obsahovať aspoň jeden rovinný cyklus • pravidelný rovinný útvar (všetky atómy v jednej rovine) • uzavretý šesťuholníkový cyklus 6 atómov uhlíka • sp^2 hybridizácia na atónoch C, väzbový uhol 120°
2. aromatický delokalizovaný systém π väzieb	<ul style="list-style-type: none"> • voľné elektróny nehybridizovaných p_z orbitálov atómov uhlíka kolmo na σ väzby, prekrytím p_z orbitálov tvorba troch π- väzieb • elektróny π väzby rovnomerne rozložené nad a pod rovinou benzénového kruhu- delokalizácia π elektrónov • zánik rozdielu medzi σ a π väzbou a rovnocennosť väzieb (dĺžka 0,139 nm, medzi σ a π väzbou)

3. Hückelovo pravidlo	<ul style="list-style-type: none"> • $4n+2\pi$ elektrónov • počet delokalizovaných elektrónov v cykle • <i>n</i>- prirodzené číslo, <i>n</i>=0 alebo celé číslo, benzén <i>n</i>=1
4. 2 rezonančné štruktúry	<ul style="list-style-type: none"> • aspoň dve štruktúry • možné odvodiť posunom elektrónov po cykle

Dôsledky delokalizácie

- zníženie vnútornej energie molekuly (zvýšenie stability systému)
- zvýšenie nasýtenosti zlúčenín
- väčšia kyslosť vodíka na aromatickom jadre
- menšia zásaditosť aromatických amínov
- benzén nižšia delokalizačná energia ako cyklohexa-1,3,5- trién

Delokalizačná energia- rozdiel energie zlúčenín s lokalizovanými a delokalizovanými π - elektrónmi, čím je hodnota väčšia zlúčenina je stálejšia (delokalizované zlúčeniny energeticky chudobnejšie)

Vlastnosti arénov

A. Fyzikálne

- Monocyklické- horľavé, kvapalné, zapáchajúce, polycyklické- tuhé, niektoré schopnosť sublimovať(*naftalén*)
- Toxické, niektoré narkotické účinky, hemolytické, karcinogénne účinky (*oxidačné produkty tvoriace sa v pečeni*)
- Vznikajú nedokonalým spaľovaním organického materiálu(*cigaretový dym, výfuky, káve, pálený cukor..*)
- Nepochárne molekuly, nerozpustné vo vode (*ale v organických rozpúšťadlách*)
- Teplota varu- stúpa so vzrastajúcou Mr

B. Chemické

- Nemajú nasýtený charakter
- Energeticky nevýhodné adície (*možná katalytická hydrogenácia a chlorácia*)
- **Typické elektrofilné substitúcie a oxidácie**
- Za bežných podmienok benzén nedáva dôkazové reakcie na násobnú väzbu (*neodfarbuje brómovú vodu, ani $KMnO_4$*)
- Pri horení tvoria 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, cyklizácia a izomerizácia

Zástupcovia aromatických zlúčenín

Benzén

- bezfarebný horľavý kvapalný, zapáchajúci

- so vzduchom tvorí výbušnú zmes
- toxický (*poškodzuje kostnú dreň, obličky, pečeň, kumuluje sa v mozgu*), 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 (*poškodzujú orgány- pečeň a erytrocyty*)
- **vyžitie:** výroba organických látok, farbív (*modrá farba na rifle*), insekticídne účinky (*proti moliam*)

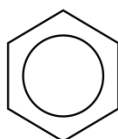
Typické reakcie aromatických zlúčenín

1. Elektrofilné substitúcie (S_E)

- **vodík sa nahrádza na aromatickom jadre elektrofilným činidlom E^+**
- aromatický charakter sa zachová
- cez niekoľko stupňov
 1. vznik elektrofilu E^+
 2. adícia E^+ na π elektrónový sextet- vznik π komplexu
 3. prechod π komplexu na σ komplex (*porušenie aromatického charakteru*)- najpomalšia časť
 4. odštiepenie H^+ (*obnovenie aromatického jadra*)

Tri polohové izoméry

- V prípade viacerých substituentov
- Označenie vzájomnej polohy substituentov



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

Ovplyvňovanie S_E na aromatickom jadre

1. Pravidlo – substitúcia do prvého 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 druhého stupňa

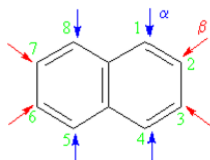
- charakter prvého substituenta rozhoduje o polohe naviazania druhého substituenta
- ovplyvňuje rozloženie elektrónovej hustoty na jadre

Orto a para substituenty (I.triedy, I.rádu)	Meta orientujúce substituenty (II.triedy, II.rádu)
+M efekt alebo +I efekt	-M efekt alebo -I efekt
zvyšuje elektrónovú hustotu na benzénovom jadre	znižujú elektrónovú hustotu na benzénovom jadre- dezaktivačný účinok
uľahčujú a urýchľujú substitúciu (okrem -X)	sťažujú a spomaľujú substitúciu
Elektrodonory- neväzbové elektróny, nízka elektronegativita,	Elektroakceptory- kladný náboj, veľká elektronegativita, elektrónový deficit
-OH, -NH₂, -OR, -SH, - OOC-R (ester), -R (alkyly), -X	-COOH, -NO₂, -COR (ketón), -COH, -SO₃H, -CN (nitril), -CONH₂

Substitúcia naftalénu- poloha závisí od teploty

Polohy

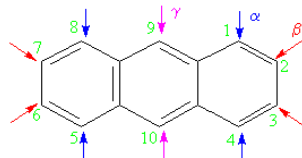
- Alfa- 1,4,5,8
- Beta- 2,3,6,7



Substitúcia antracénu- najľahšie do polohy gama

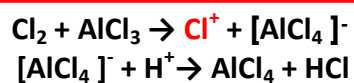
Polohy

- Alfa - 1,4,5,8
- Beta- 2,3,6,7
- Gama- 9,10



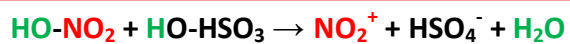
a) Halogenácia

- Halogénom/halogénovodíkom za katalýzy silných Lewisových kyselín $AlCl_3$ / $FeCl_3$ / BF_3 - heterolyticky štiepi molekulu halogénu
- elektrofilná častica je halogenidový ión X^+
- $[AlCl_4]^-$ -Lewisová zásada vytrháva H^+ z π -komplexu a rozpadá sa na HCl a katalyzátor

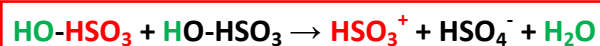


b) Nitrácia

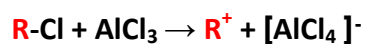
- pomocou nitračnej zmesi HNO_3 a H_2SO_4
- elektrofilná častica je nitróniový ión NO_2^+

**c) Sulfonácia**

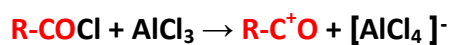
- pomocou ólea (SO_3 v H_2SO_4)
- elektrofilná častica je sulfóniový ión HSO_3^+

**d) Alkylácia (Friedel- Craftsová)**

- pomocou halogénderivátov a Lewisovej kyseliny AlCl_3
- elektrofilná častica je alkylový karbkatión R^+

**e) Acylácia (Friedel- Craftsová)**

- z acylhalogenidov pôsobením Lewisovej kyseliny AlCl_3
- Elektrofilná častica je acylový katión $\text{R-C}^+\text{O}$



Elektrofilné substitúcie na naftaléne

2. Adície (A_R)

- prebiehajú ťažko (*aromatické jadro stabilné*)
- iba radikálový mechanizmus (*účinkom tepla, katalyzátora, UV*)
- zánik aromatického jadra

a. halogenácia

b. hydrogenácia

c. polymerizácia

3. Oxidácie

- prebiehajú ťažko (*pomerne stály*)
- na aromatickom jadre alebo na postrannom reťazci (v prípade bočného reťazca oxidácia na ňom, ak dlhší reťazec deštrukcia)
- iba so silnými oxidačnými činidlami ($KMnO_4$) kyslíkom, pri vyššej teplote alebo katalýze V_2O_5
- vznik karbonylových alebo karboxylových zlúčenín

a. oxidácia benzénu

b. oxidácie na postranným reťazcom

c. oxidácia naftalénu - ľahšie ako na benzénu, prebieha iba na jednom cykle