



Organická chemie pro biochemiky I

část 4 a 5

I-45-1

UHLOVODÍKY

uhlovodíky alifatické

alkany

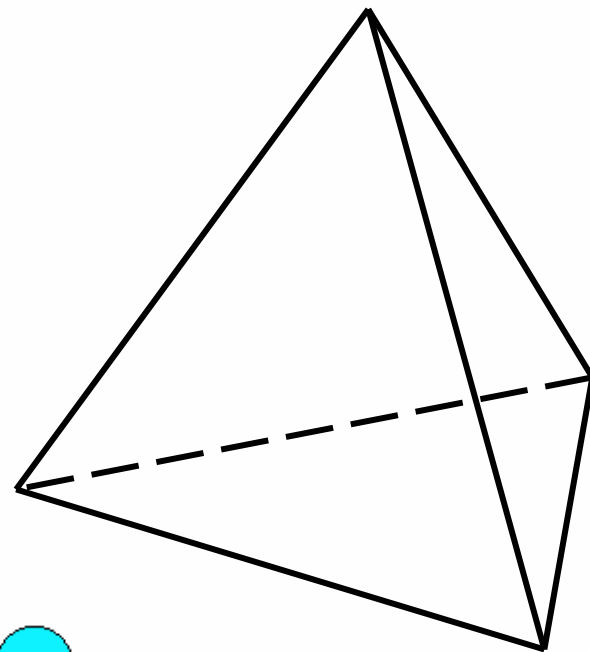
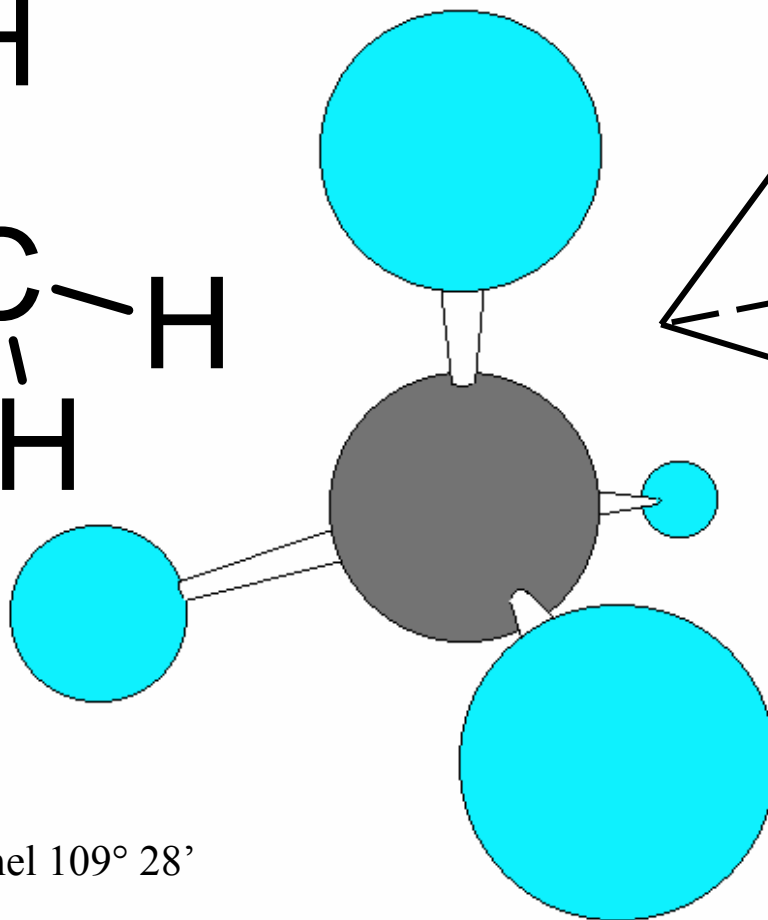
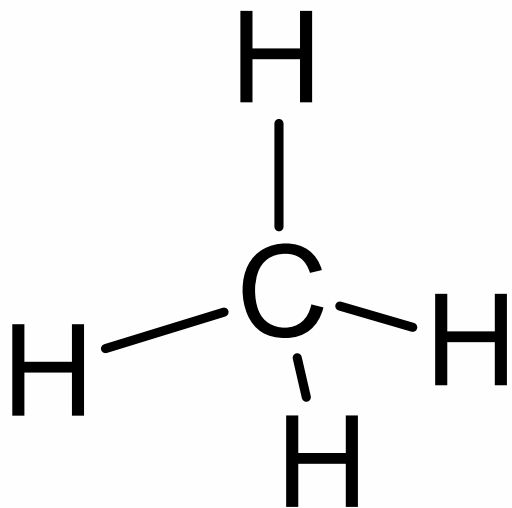
acyklické (neobsahující kruh) nasycené (neobsahující násobnou vazbu) uhlovodíky (sloučeniny skládající se ze zřetězeného uhlíku a připojených vodíků, uhlík je čtyřvazný, vodík jednovazný) jejich názvy mají příponu **-an**

methan	CH_4	hexan	C_6H_{14}
ethan	C_2H_6	heptan	C_7H_{16}
propan	C_3H_8	oktan	C_8H_{18}
butan	C_4H_{10}	nonan	C_9H_{20}
pentan	C_5H_{12}	dekan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

základem názvu je řecká číslovka vyjadřující počet uhlíků řetězce

ikosa-	C_{20}	oktahexakontatetrakta-	C_{468}
pentakonta-	C_{50}		
hekta-	C_{100}		
kilia	C_{1000}		

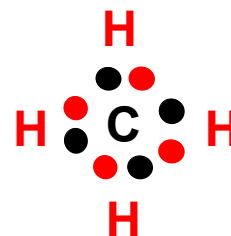
základní strukturální jednotkou je methan CH_4



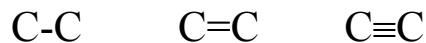
vazby svírají úhel $109^\circ 28'$

hlavním projevem sloučenin uhlíku je jejich řetězení
obvykle je spojení uhlíků mezi sebou a mezi uhlíky a dalšími atomy realizován
vazbou kovalentní

kovalentní vazba jednoduchá znamená sdílení dvojice elektronů
 dvojitá sdílení dvou dvojic
 trojitá sdílení dvojic tří



protože znázorňování dvojic elektronů mezi atomy je nepraktické vžilo se
znázorňování těchto vazeb zjednodušeně



a to i přesto, že fyzikální i chemický podtext těchto spojnic není ve všech šesti
případech stejný

-

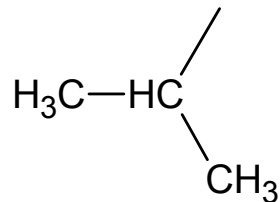
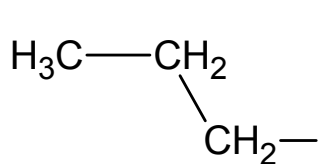
alkyly

acyklické (neobsahující kruh) nasycené (neobsahující násobnou vazbu) uhlovodíky (sloučeniny skládající se ze zřetězeného uhlíku a připojených vodíků, uhlík je čtyřvazný, vodík jednovazný) odvozené z alkanů odtržením jednoho nebo více vodíků; jejich názvy mají příponu **-yl**

methylyl	$\text{CH}_3\text{-}$	hexyl	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}$
ethyl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$	heptyl	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-}$
propyl	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-}$	oktyl	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-}$
butyl	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-}$	nonyl	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-}$
pentyl	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-}$	dekylyl	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-}$

nicméně, již u propanu můžeme odtrhnout buď vodík z koncového uhlíku nebo z prostředního

dostaneme propyl (dříve *n*-propyl) a *sek.* propyl (někdy též isopropyl-)



pro upřesnění:

v organické chemii rozeznáváme čtyřvazné uhlíkové atomy podle toho, jak jsou vzájemně sřetženy

primární

vychází z něj jediná vazba k dalšímu uhlíku

sekundární

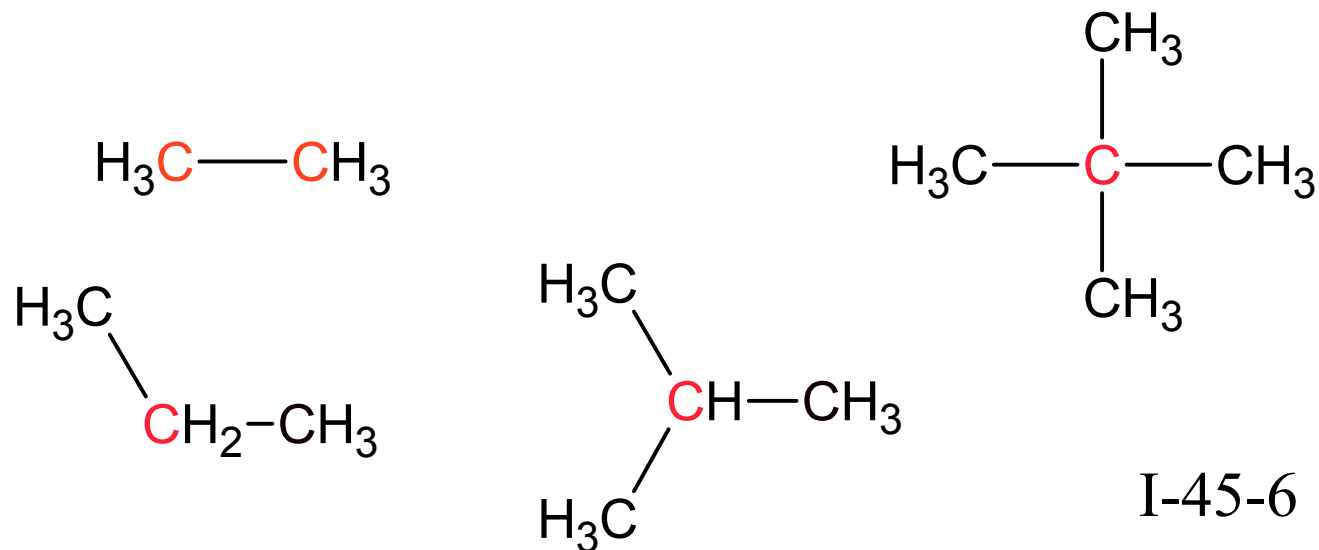
vychází z něj dvě vazby k dalším uhlíkům

terciární

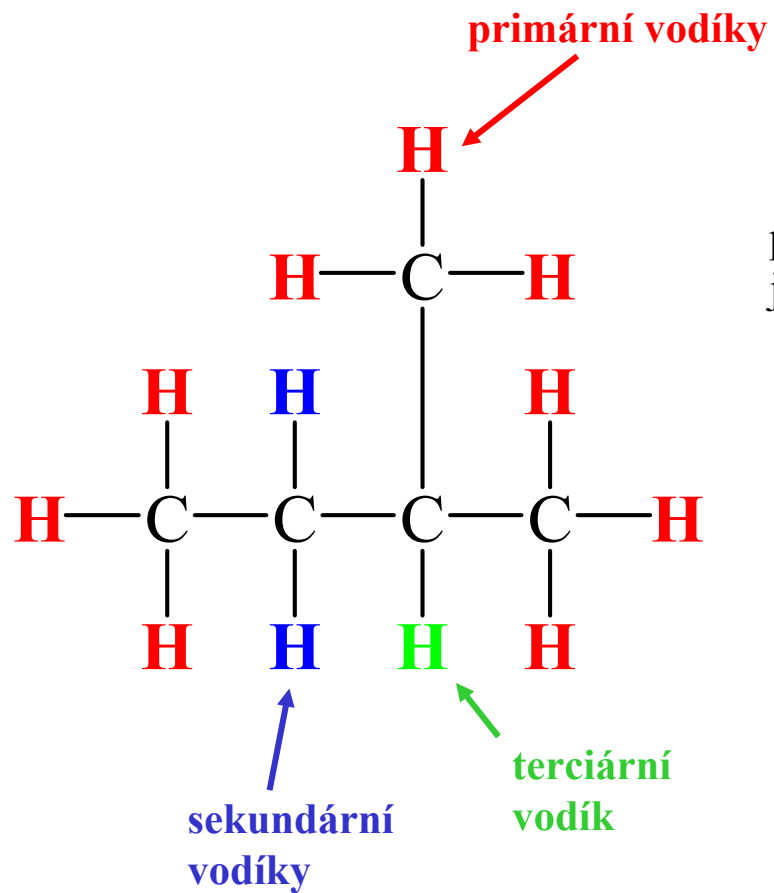
vychází z něj tři vazby k dalším uhlíkům

kvarterní

vychází z něj čtyři vazby k dalším uhlíkům



I-45-6



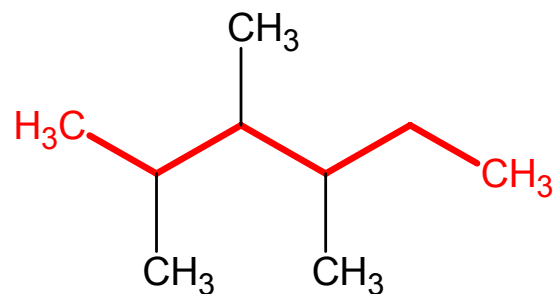
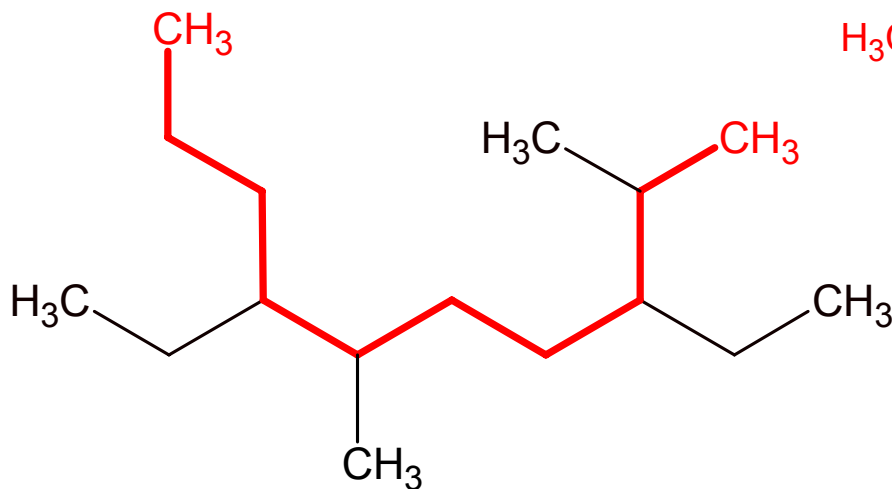
primární vodíky (substituenty)
jsou připojeny na primární uhlíky ...

alkany rozeznáváme nevětvené (lineární) a větvené

názvosloví větvených alkánů je tvořeno tak, že nejdelší uhlovodík tvoří základ názvu a „rozvětvení“ pojmenujeme jako alkyly, jejich polohu označíme číslem (lokantem) tak aby soubor čísel vyznačující polohu alkylů měl co nejmenší hodnotu

dále musíme vyznačit, kromě polohy i počet jednotlivých alkylů

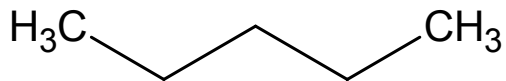
3,7-diethyl-2,6-dimethyldekan



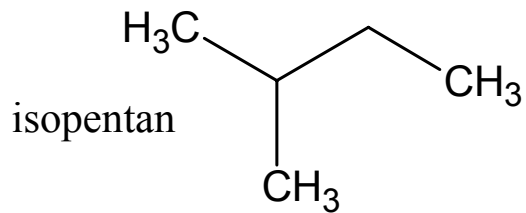
2,3,4-trimethylhexan

alkyly umístujeme v názvu podle abecedy, násobící předpony nebereme v úvahu

konstituční izomerie alkanů

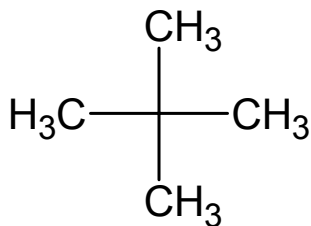


pentan

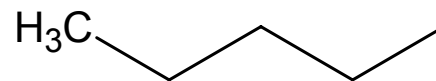


isopentan

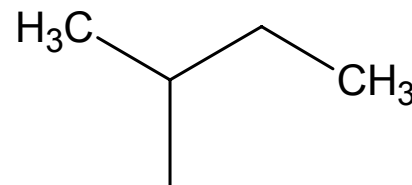
neopentan



butyl

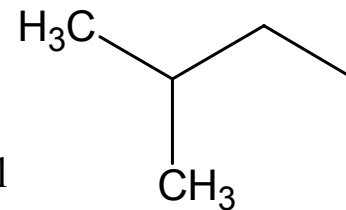


sek. butyl

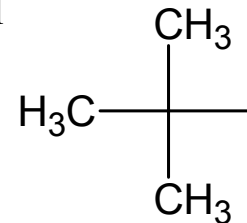


isobutyl

methylpropyl



terc. butyl



I-45-9

homologické řady

methan	CH_4	hexan	C_6H_{14}
ethan	C_2H_6	heptan	C_7H_{16}
propan	C_3H_8	oktan	C_8H_{18}
butan	C_4H_{10}	nonan	C_9H_{20}
pentan	C_5H_{12}	dekan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

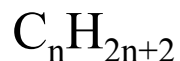
tyto uhlovodíky se liší o homologický přírůstek „ $-\text{CH}_2-$ “ a tvoří homologickou řadu

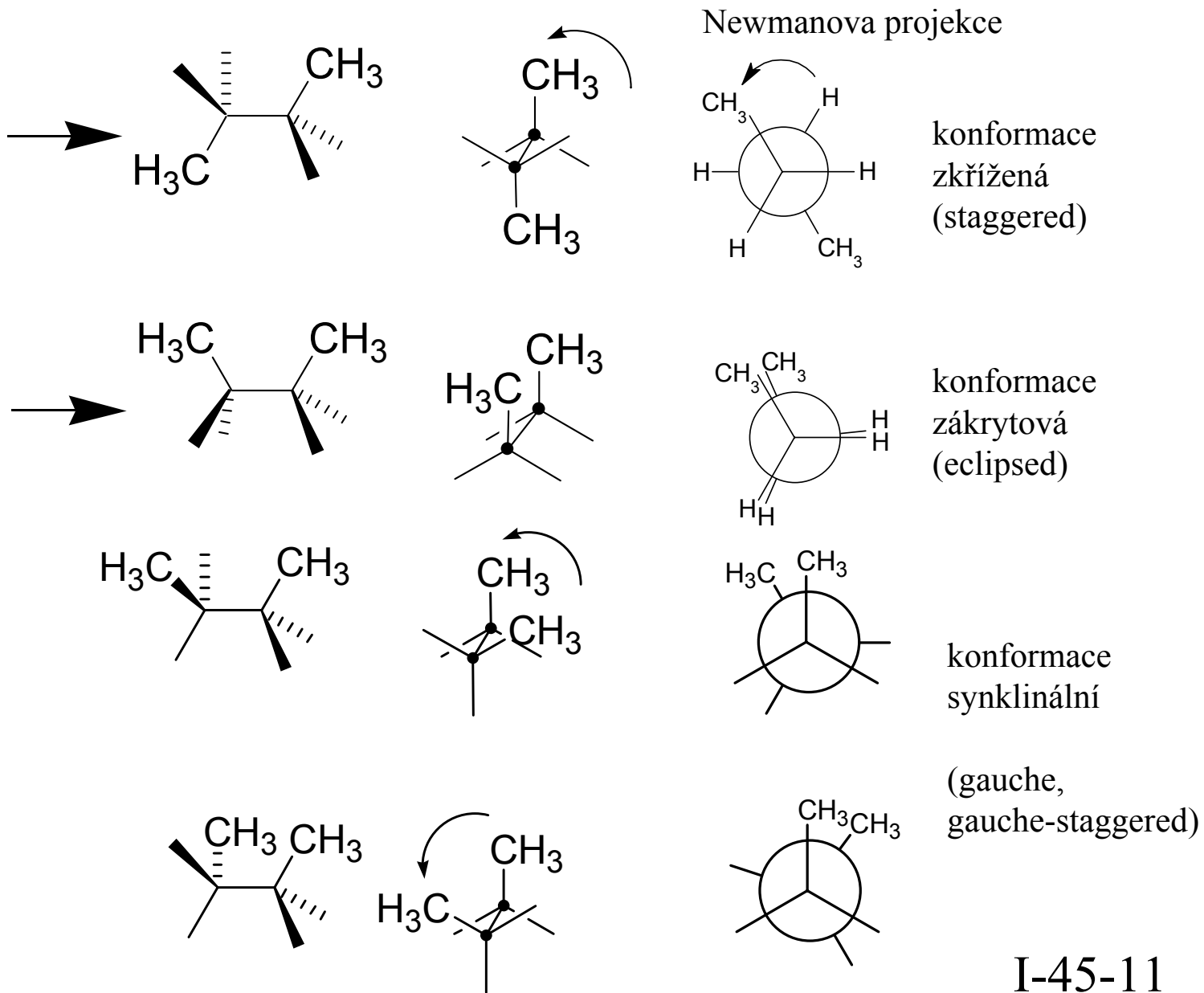
v homologických řadách pozorujeme určité (často pravidelné) zákonitosti tak např. v homologické řadě uhlovodíků roste teplota tání i varu s molekulovou hmotností

příkladem může být t.v.

počet uhlíků	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
t.v.	-161	-88	-42	0	36	68	98	125	150	174	195	216

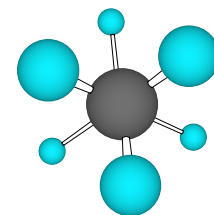
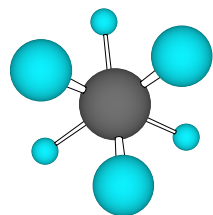
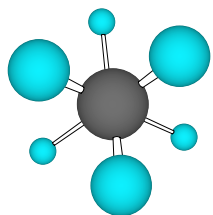
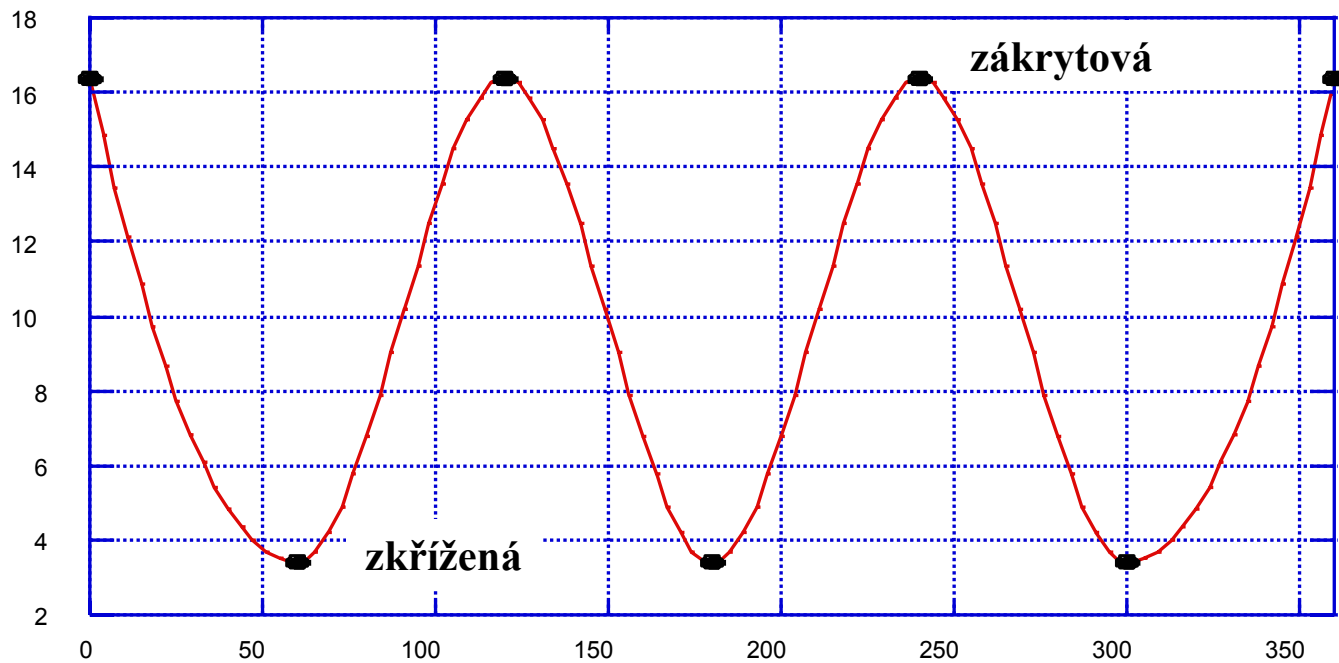
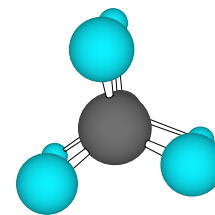
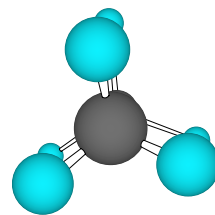
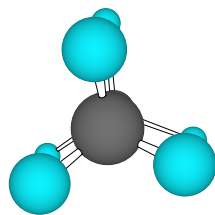
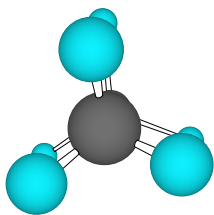
každá homologická řada má homologický vzorec pro alkany je

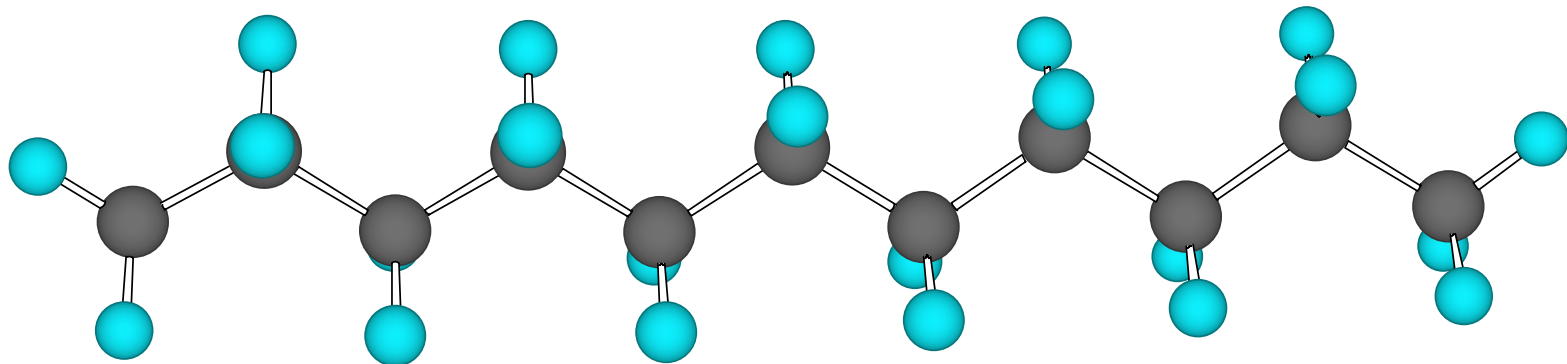




„gauche“ [goš] zvláštní případ dvou vicinálních substituentů v synklinální konformaci

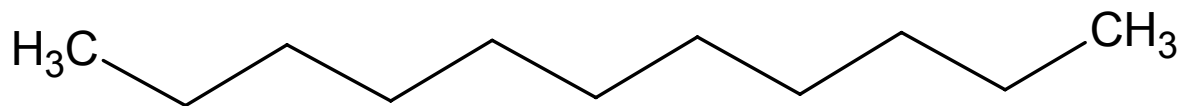
I-45-11





Alkany se vyskytují (pokud takovému uspořádání není zabráněno)
v energeticky nejvýhodnější a tudíž nejstálější konformaci, tzv. cik-cak

často se tak i kreslí



Vlastnosti alkanů

prvé čtyři členy homologické řady jsou plyny, další kapaliny, od C_{16} za normální teploty tuhé látky

alkany jsou mastné-lipofilní látky, nerozpustné ve vodě a lehčí než voda

kapalné alkany jsou vzájemně neomezeně mísitelné a plynné a pevné se v kapalných snadno rozpouštějí

alkany se dobře rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech jako benzen, toluen, ether, tetrachloromethan aj.

samy rozpouštějí nepolární sloučeniny jako tuky, oleje, napadají některé plasty, pryže a povrchové úpravy

jde o hořlavé látky tvořící (nižší homology) výbušné směsi se vzduchem, nevodivé, mohou však akumulovat el. náboj, který může zapálit jejich páry;

bezbarvé, jejich zdravotní nebezpečnost je nízká (po inhalaci mohou vyvolat dráždění, nevolnost, změny percepce; na kůži mohou vyvolat otoky až puchýře, po požití vyvolají podobné symptomy jako při nadýchání;

letální dávka se odhaduje na 200 - 500 g

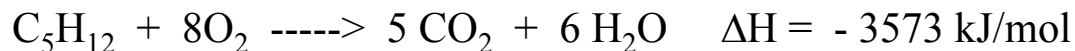
Chemické vlastnosti

alkany obsahují nepolární kovalentní vazby a proto jsou to relativně stálé látky, ztěžka podléhající iontovým reakcím, snadno však radikálovým; radikálově probíhá i jejich termický rozklad



oxidace alkanů

(a obecně uhlovodíků) probíhá již působením vzdušného kyslíku (hoření)



při nedokonalém spalování vzniká toxický CO

tato reakce se používá při výrově tepla k topení, pro pohon motorů, jejím důsledkem je hromadění CO₂ v atmosféře, což zřejmě vede skleníkovým efektem k dramatickým změnám na Zemi



chlorace alkanů

probíhá za vysokých teplot nebo účinkem UV záření kdy se molekuly chloru štěpí na radikály a ty napadají uhlovodíky
podle poměrů reaktantů může dojít až k náhradě všech vodíků chlorem

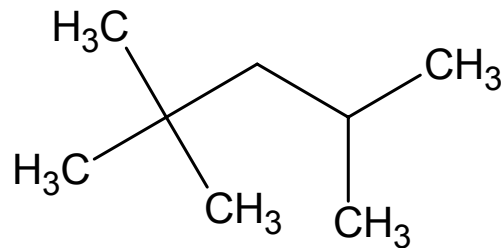
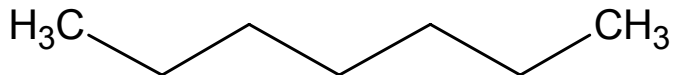
reakce alkanů



krakování

za vysokých teplot ca 500 °C (v nepřítomnosti vzduchu) dochází ke štěpení delších uhlovodíkových řetězců za vzniku nižších alkanů (vedlejšími produkty bývají ethylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ a propylen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) C_3-C_5 tyto uhlovodíky jsou pak katalyticky rekombinovány na větvené C_7-C_{10}

Oktanové číslo je pro heptan definičně = 0 a pro 2,2,4-trimethylpentan = 100



přírodní výskyt alkanů

■ ropa a zemní plyn

zemní plyn

methan (hlavní složka), ethan, propan, butan, isobutan

ropa (nafta)

destiluje na:

b.v. 30-200 °C

b.v. 175-300 °C

b.v. 275-400 °C

b.v. 300-

destilační zbytek

benzinová frakce C_5-C_{11}

petrolejová frakce $C_{11}-C_{14}$

plynový olej $C_{14}-C_{25}$

mazací oleje a vosky $C_{20}-$

mazut (topivo či asfalt)



Možnosti přípravy alkanů

■ katalytická hydrogenace nenasycených uhlovodíků

jako katalyzátor slouží Pt, Pd, Rh, Ra-Ni, sulfidy wolframu a molybdenu
laboratorní provedení používá PtO_2 (Adamsův katalyzátor), který se vodíkem nejprve zredukuje na Pt

■ redukce alkoholů a halogenderivátů

katalytická hydrogenace
vodíkem ve stavu zrodu (Zn, Mg ...)

■ redukce aldehydů a ketonů

působením amalgamovaného Zn v prostředí kyseliny

■ redukce a odbourání kyselin

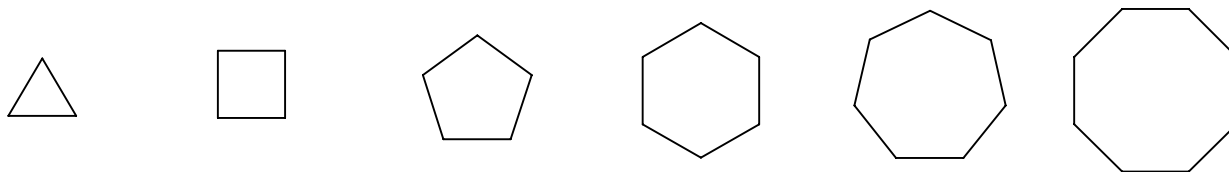
katalytická hydrogenace esterů na sulfidu wolframičitém

uhlovodíky alifatické

cykloalkany

cyklické (obsahující kruh) nasycené (neobsahující násobnou vazbu)

homocyklické kruhy - obsahují pouze jeden atom v řetězci kruhového uspořádání zde uhlík

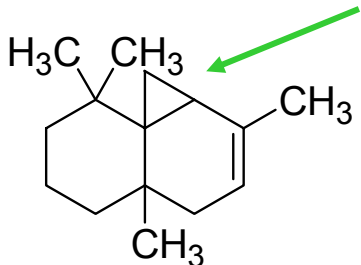


cyklopropan, cyklobutan, cyklopentan, cyklohexan, cykloheptan, cyklooktan

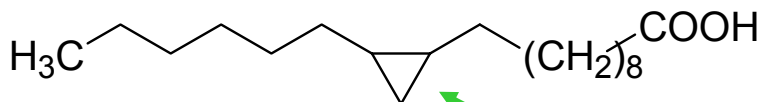
vzácně existují i velké cykloalkany
příroda tvoří nejraději pěti a šestičlenné kruhy

odtržením atomu vodíku získáme **cykloalkyl**

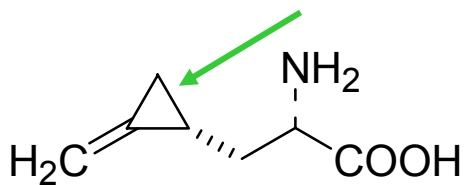
cykloalkany tvoří homologickou řadu jejíž vzorec je C_nH_{2n}



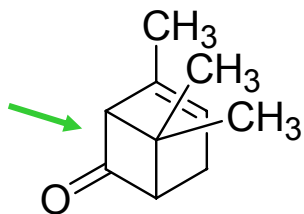
Thujopsen z japonského stromu Hiba, *Thujopsis dolabrata*



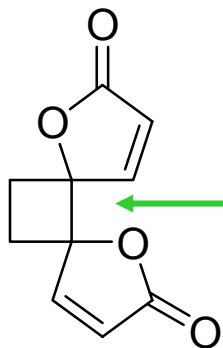
Laktobacilová kyselina z *Lactobacillus arabinosus*



Hypoglycin A, hypoglykemický princíp z rostliny akee, *Blighia sapida*

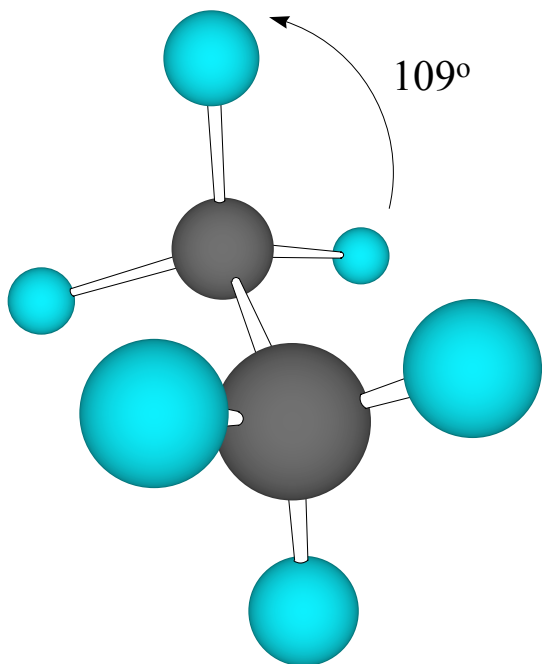
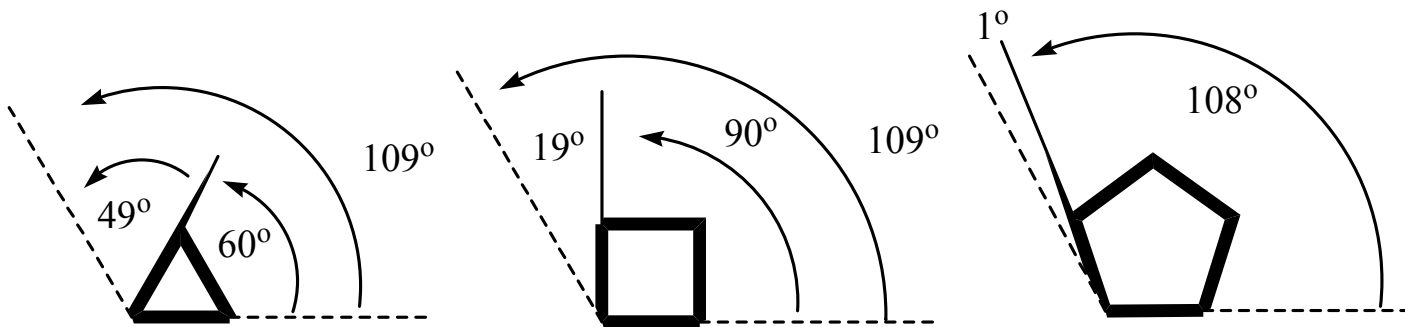


Chrysanthenon, složka oleje z *Chrysanthemum indicium*



Anemonin, z *Anemone pulsatilla*

konformační analýza cykloalkanů - pnutí

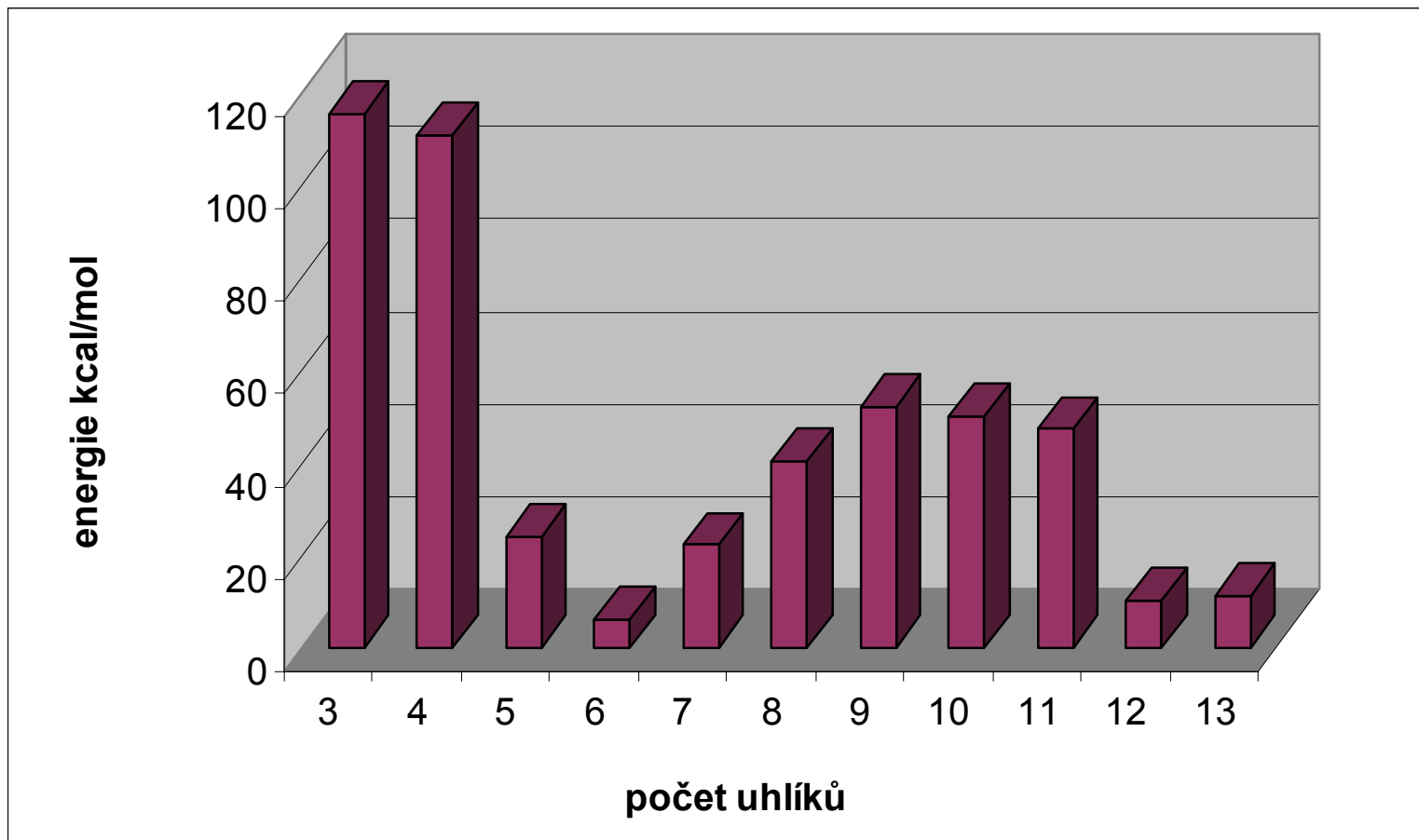


Adolf von Baeyer předpověděl v r. 1885, že vzhledem k úhlu mezi vazbami uhlíku 109° budou kruhy kromě 5ti a 6ti-členných tak „napnuté“, že nebudou syntetizovatelné

Baeyerovo pnutí

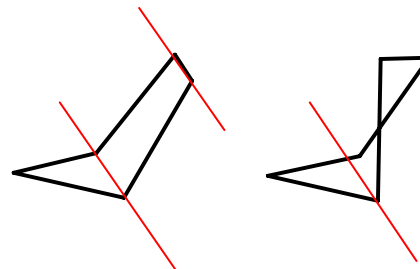
Ize připravit kruhy od 3 i přes 30 uhlíků velké

torzní energie sepnutého kruhu

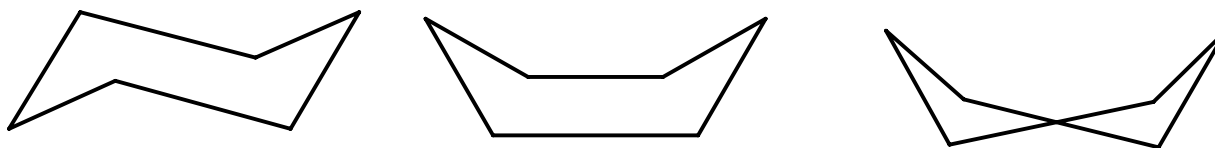


Konformace běžných kruhů

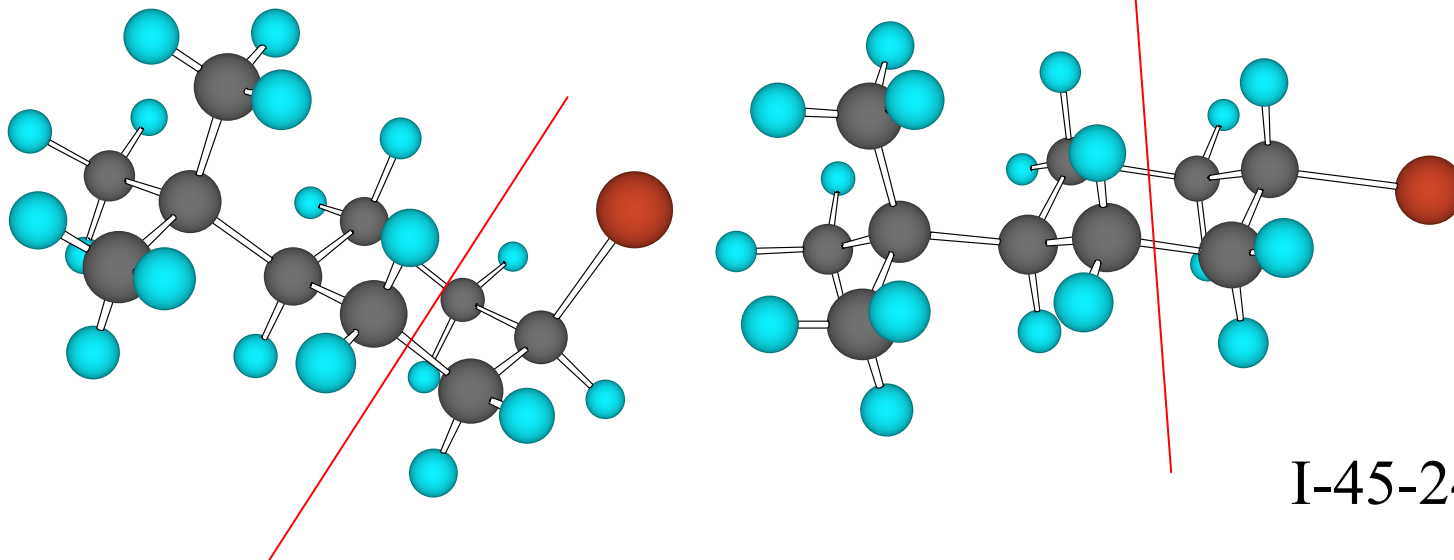
cyklopentan
obávková a zkřížená obávková (twist)



cyklohexan
židličková, vaničková, zkřížená židličková (skew)



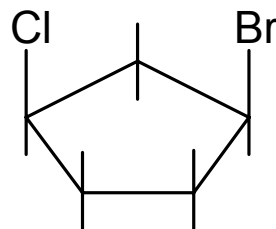
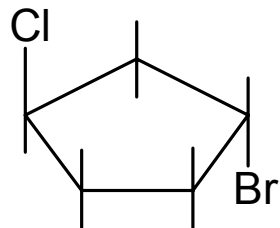
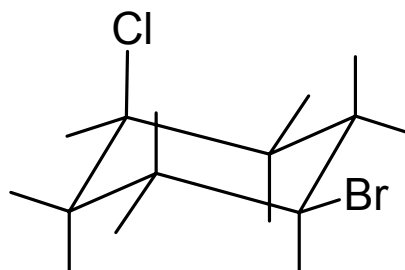
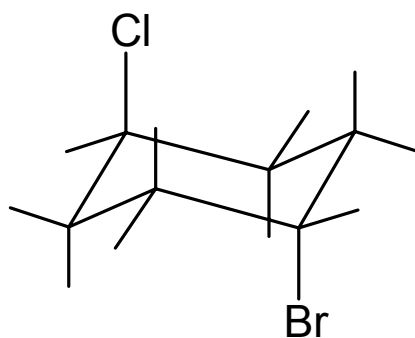
axiální a ekvatoriální substituent



cis trans izomerie u běžných kruhů

σ -vazba u malých kruhů je tím, že je součástí tohoto kruhu omezena ve volné rotaci kolem osy této vazby, vzniká tudíž důvod pro izomerii

nejběžnějšími zástupci jsou cyklopentan a cyklohexan
typičtí zástupci izomerů tohoto typu pak budou



uhlovodíky alifatické

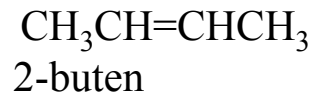
alkeny

acyklické (neobsahující kruh) nenasycené (obsahující dvojnou vazbu) uhlovodíky (sloučeniny skládající se ze zřetězeného uhlíku a připojených vodíků) jejich názvy mají příponu **-en**

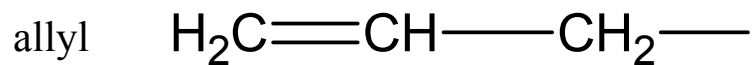
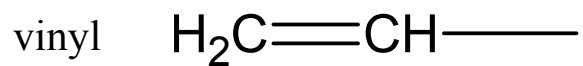
ethen	C_2H_4	hexen	C_6H_{12}
propen	C_3H_6	hepten	C_7H_{14}
buten	C_4H_8	okten	C_8H_{16}
penten	C_5H_{10}	nonen	C_9H_{18}
		decen	$C_{10}H_{20}$

homologický vzorec pro alkeny s jednou dvojnou vazbou je C_nH_{2n}

polohová izomerie (umístění dvojně vazby)

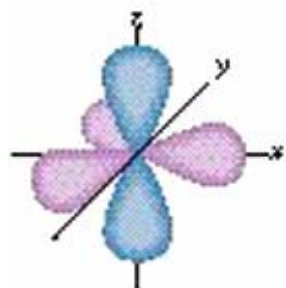


existují i dva triviálně nazývané alkyly, odvozené od alkenů

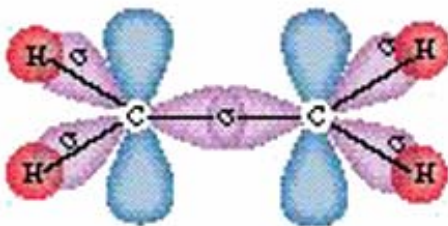


výskyt

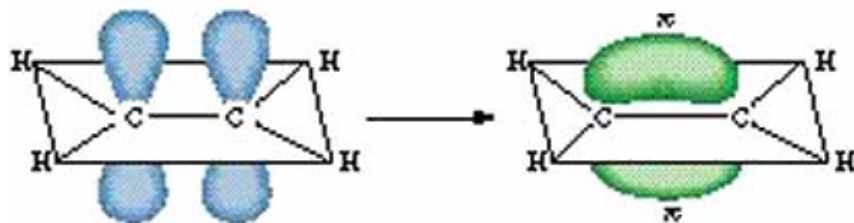
běžně se alkeny vyskytují v produktech krakování uhlovodíků



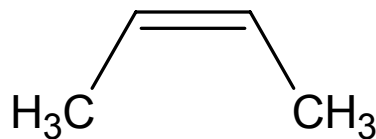
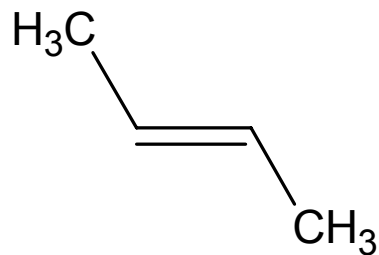
$sp^2 + p$



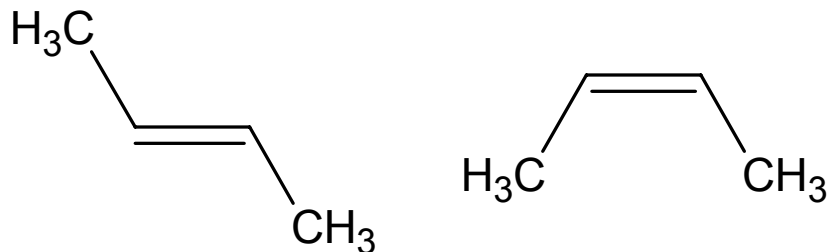
σ



dvojná vazba se skládá se systémů σ a π
 vazby vycházející z uhlíku tvořícího dvojnou vazbu jsou v rovině a svírají 120° ; π -orbital způsobuje, že dvojná vazba není „protáčivá“ kolem své vlastní osy a vzniká důvod pro izomerii cis-trans (E-Z)



I-45-28



že jde skutečně o dvě rozdílné sloučeniny ilustrují jejich fyzikální vlastnosti
cis-2-buten t.t. -139 °C, t.v. -4 °C; *trans*-2-buten t.t. -106 °C, t.v. 0 °C

ve srovnání takovýchto izomerů je izomer *trans* obvykle stálejší



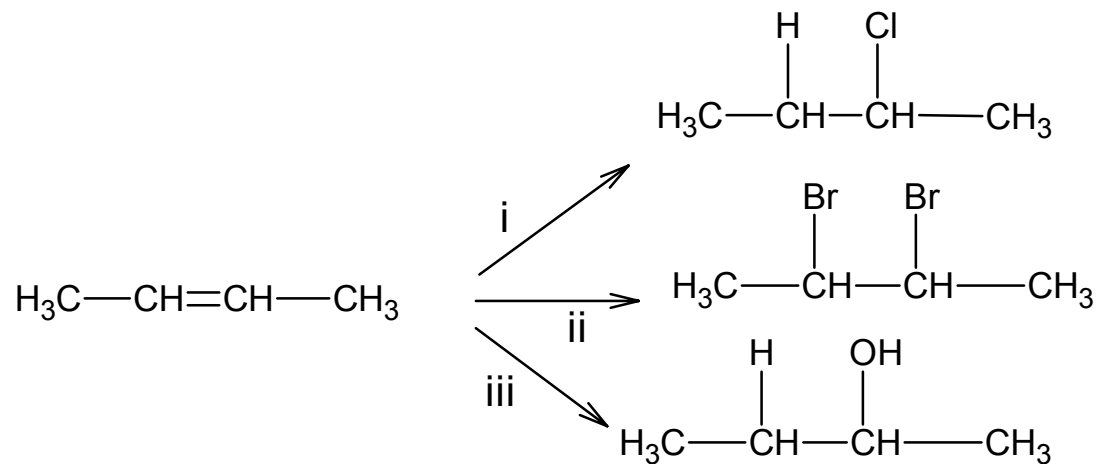
fyzikální vlastnosti alkenů

jsou velmi podobné alkanům, nejnižší členové jejich homologické řady jsou plyny

chemické vlastnosti alkenů

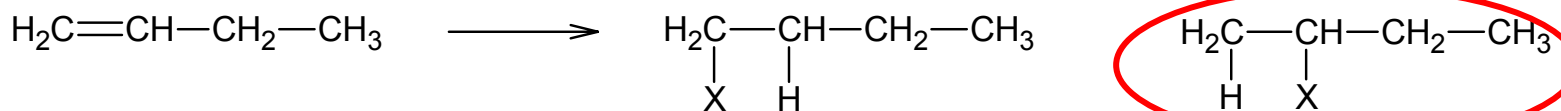
alkeny podstupují, jako alkany, radikálové reakce (hoří), nicméně přítomnost dvojně vazby umožňuje i adici elektrofilních činidel na toto centrum

při elektrofilní reakci dvojně vazby zaniká vazba π a vznikají dvě vazby σ



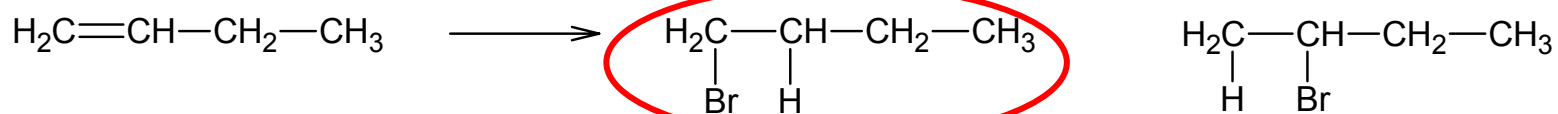
i, HCl; ii, Br_2 ; iii H_2O H_2SO_4

pokud při adici halogenovodíku na nesouměrný alken, např. 1-buten mohou vznikat dva izomerní produkty vznikne především ten, ve kterém se atom halogenu váže na uhlíkový atom, který má méně vodíkových atomů



toto pravidlo vyslovil v předminulém století ruský chemik MARKOVNIKOV, platí relativně obecně a nazývá se **Markovnikovovo pravidlo**

jako vždy, existují výjimky, např. radikálová adice bromovodíku (provádí se v přítomnosti světla a radikálů) probíhá „proti“ Markovnikovovu pravidlu



rozdíl je v tom, že Markovnikovova adice probíhá iontovým a anti-Markovnikovova radikálovým mechanismem

adice bromu na dvojnou vazbu se m.j. používá i k jejímu důkazu, hnědý roztok bromu je reakcí odbarven, reakce není specifická, dává jí i vazba trojná

dvojná vazba může být napadena i oxidačně, tak např. fialový roztok manganistanu draselného je odbarven, podobně i zde je trojná vazba podobně aktivní

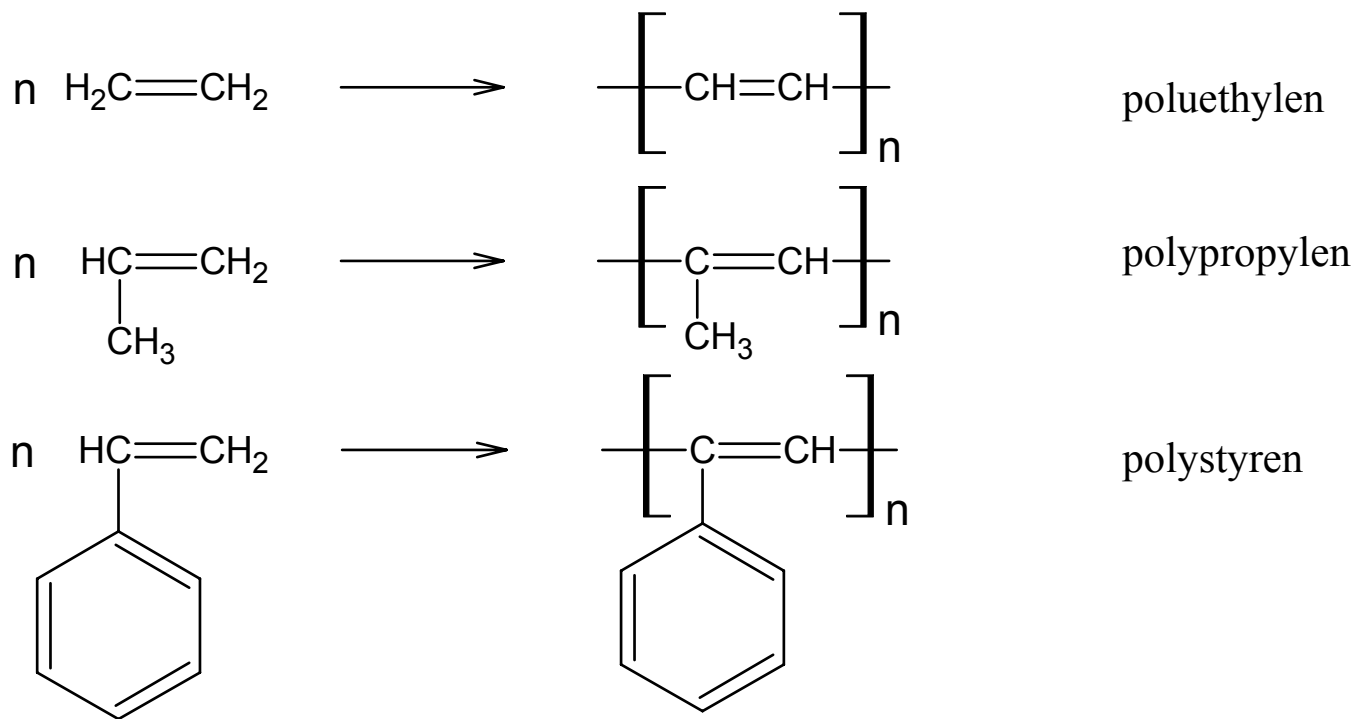
reakcí dvojně vazby s oxidačními činidly vznikají různé kyslíkaté deriváty jako alkoholy, aldehydy, ketony či karboxylové kyseliny

na dvojnou vazbu lze adovat i vodík a převést ji tak na vazbu jednoduchou, činí se tak vodíkem za přispění katalyzátorů (Pt, Pd, Ni aj.)

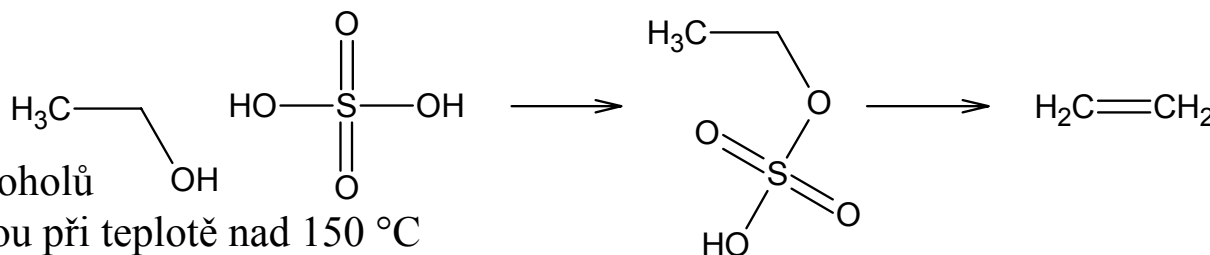
v praktických důsledcích je jednou z nejvýznamějších reakcí alkenů jejich polymerace uskutečněná buď za vysokého tlaku nebo působením Zieglerových katalyzátorů (např. trialkylhliníky a chlorody titanu)

polymerace alkenů

polymerace je spojování jednotek (monomerů) v tomto případě molekul alkenů do řetězců vysokomolekulárních polymerů



Příprava alkenů



dehydratace alkoholů

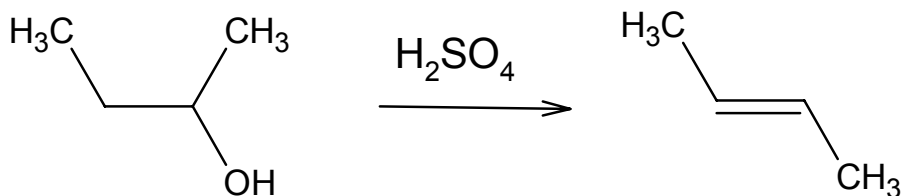
kyselinou sírovou při teplotě nad 150 °C

vedením par alkoholu přes kyselý katalyzátor (Al_2O_3 aj)

nejsnáze probíhá dehydratace terc. alkoholů, hůře sekundárních a nejhůře primárních při eliminaci vody ze sekundárních či terciárních alkoholů proběhne odštěpení OH skupiny s vodíkem toho uhlíku, který jich má nejmenší počet
ZAJCEVOVO PRAVIDLO

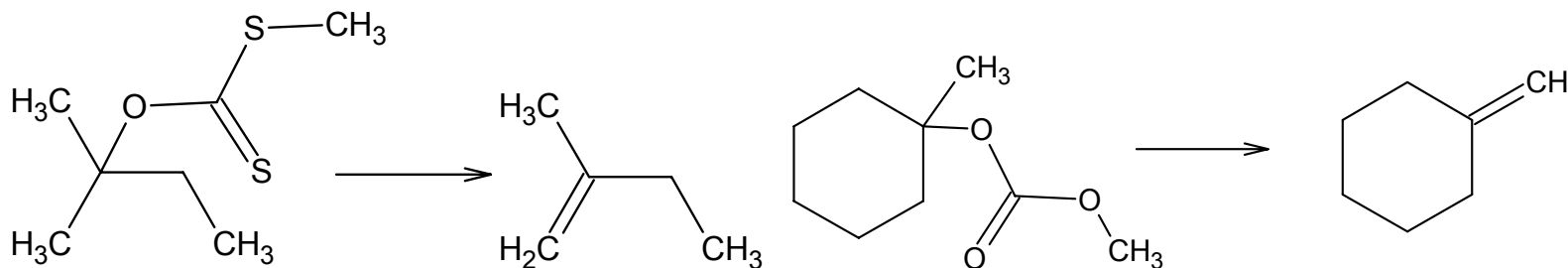


pyrolýza esterů je vlastně související proces, neb např. při dehydrataci kys. sírovou vzniká nejprve ester; vzniká ester nejméně alkylovaný

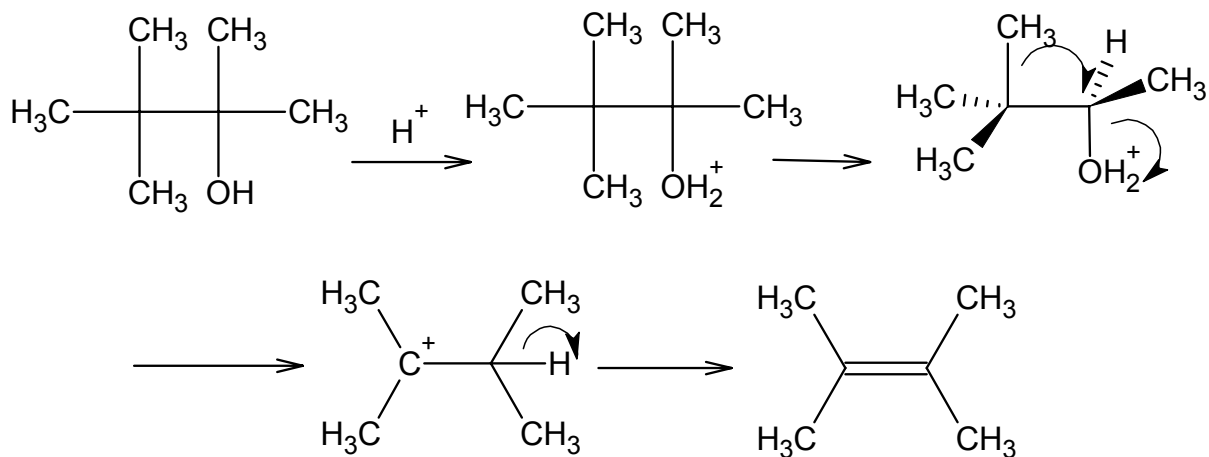


Příprava alkenů

■ pyrolýza esterů je vlastně související proces, neb např. při dehydrataci kys. sírovou vzniká nejprve ester; vzniká ester nejméně alkylovaný



■ pokud nemůže být vodík odtržen ze sousedního uhlíku odštěpí se z téhož a produkt se stabilizuje přesmykem (pinakolyalkohol)

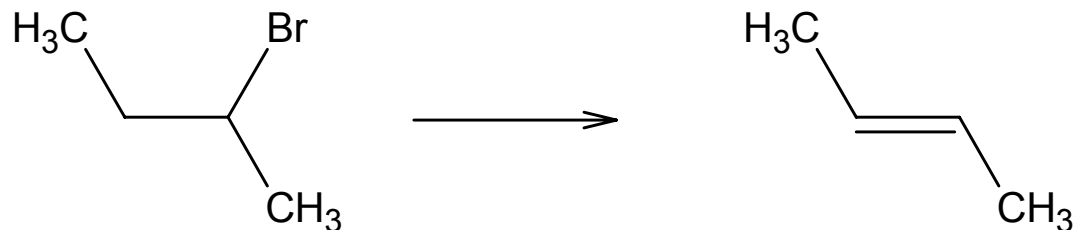


I-45-35

Příprava alkenů



dehydrohalogenace

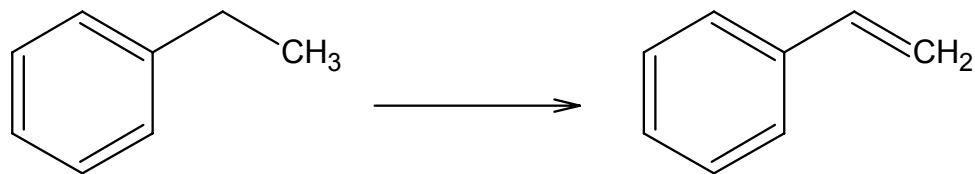


např. půs. KBr, eliminace se řídí Zajcevovým pravidlem



dehydrogenace

dochází k ní např. při krakování, je snadnější, pokud vzniká dvojná vazba do konjugace



reakce probíhá na Cr_2O_3 a Al_2O_3 při $500\text{ }^\circ\text{C}$

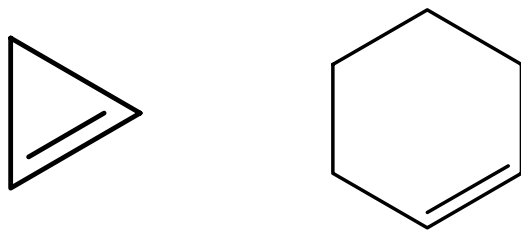
cyklické uhlovodíky s dvojnou vazbou

cykloalkeny

homologického vzorce C_nH_{2n-2}

nejnižší člen řady je cyklopropen, nestálý plyn

běžný je pak cyklohexen



u trojčlenného kruhu je značné pnutí těžištěm velké reaktivity a malé stálosti

uhlovodíky alifatické

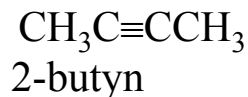
alkyny

acyklické (neobsahující kruh) nenasycené (obsahující trojnou vazbu) uhlovodíky (sloučeniny skládající se ze zřetěženého uhlíku a připojených vodíků) jejich názvy mají příponu **-yn (dříve -in)**

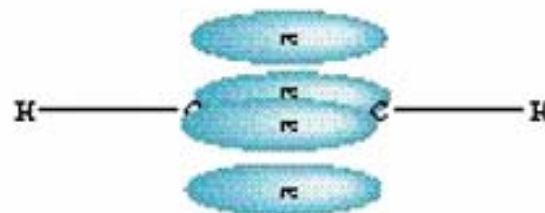
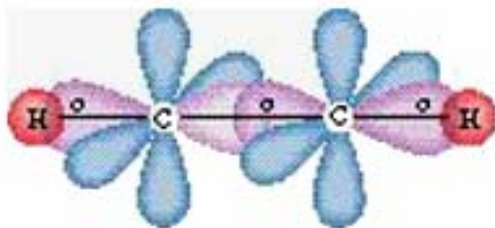
ethyn	C_2H_2	hexyn	C_6H_{10}
propyn	C_3H_4	heptyn	C_7H_{12}
butyn	C_4H_6	oktyn	C_8H_{14}
pentyn	C_5H_8	nonyn	C_9H_{16}
		decyn	$C_{10}H_{18}$

homologický vzorec pro alkyny s jednou dvojnou vazbou je C_nH_{2n-2}

polohová izomerie (umístění trojné vazby)



ethyn nazýváme acetylen



hybridizace sp vzniká z 1 s a 1 p orbitalu - spolu pak vytvoří σ vazbu

zbylé orbitaly p utvoří dvě π vazby

systém je osově symetrický ale není protáčivý (což je vzhledem k symetrii jedno)



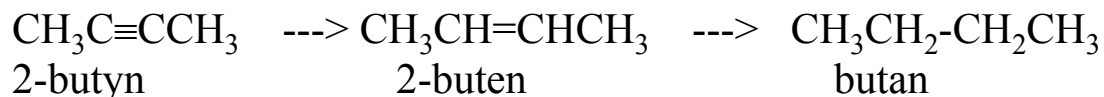
Vlastnosti ethynů

fyzikálními vlastnostmi jsou velmi podobné alkenům a alkanům s tím rozdílem, že jejich rozpustnost ve vodě je o řád větší

(vysvětlení je, že vodík acetylenů je „kyselý“ může být odštěpen a dokonce mohou vznikat soli; kyselost je však relativně malá)

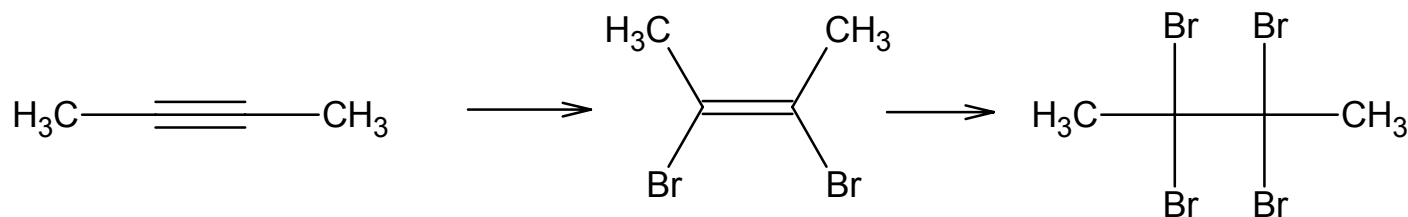
chemické vlastnosti alkynů

- opět, jako ostatní uhlovodíky alkyny na vzduchu hoří (pokud není dostatek kyslíku) tvoří se při hoření množství sazí, které se takto i vyrábějí
nečadivý plamen acetylenového hořáku je však účinným nástrojem obrábění
- alkyny lze katalyticky hydrogenovat na méně nenasycené uhlovodíky



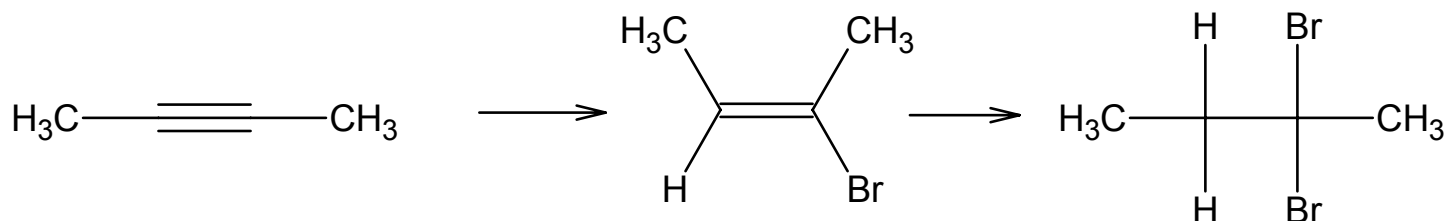
při použití vhodného katalyzátoru lze reakci zastavit ve stadiu butenu, který je většinou *cis*

- podobně elektrofilní adice probíhají dvoustupňově

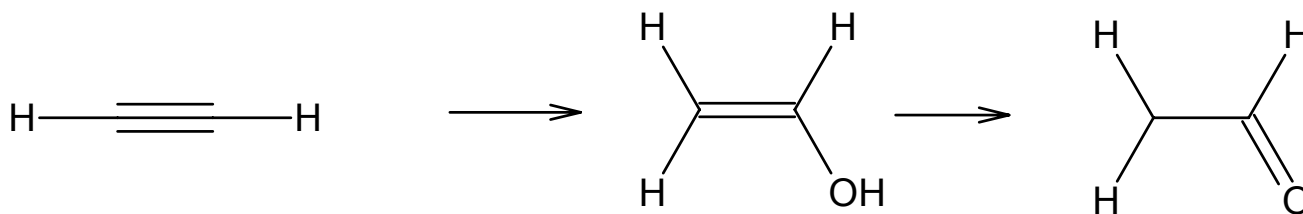




adice halogenovodíků probíhá analogicky (II. stupeň dle Markovnikova)



průmyslově významná je nukleofilní adice vody na laciný acetylen



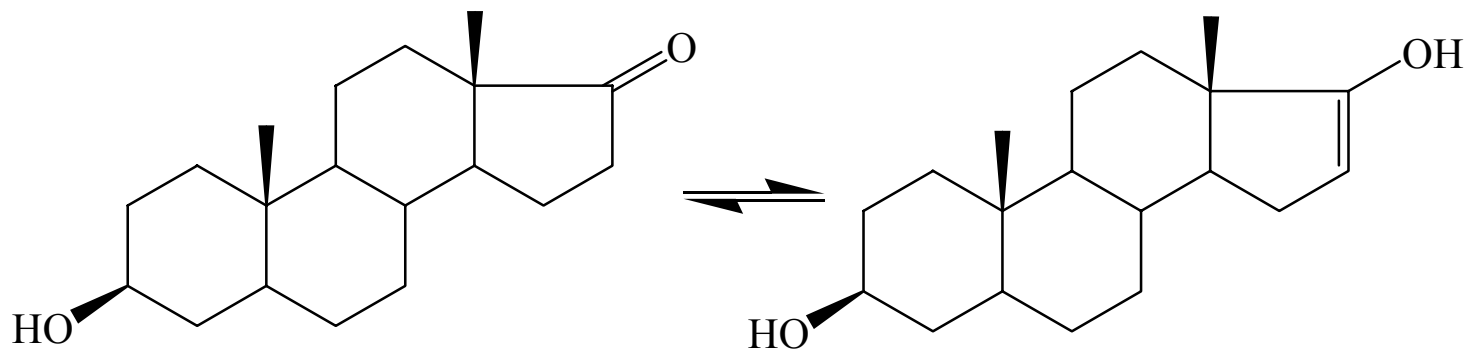
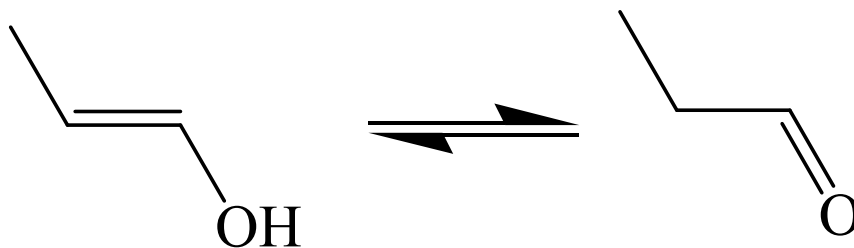
voda se na acetylen aduje za přítomnosti rtuťnatých solí a kyseliny sírové
vzniklý vinylalkohol se okamžitě přesmykuje na acetaldehyd

přesmyk je založen na existenci tautomerních forem

POZNÁMKA NA OKRAJ

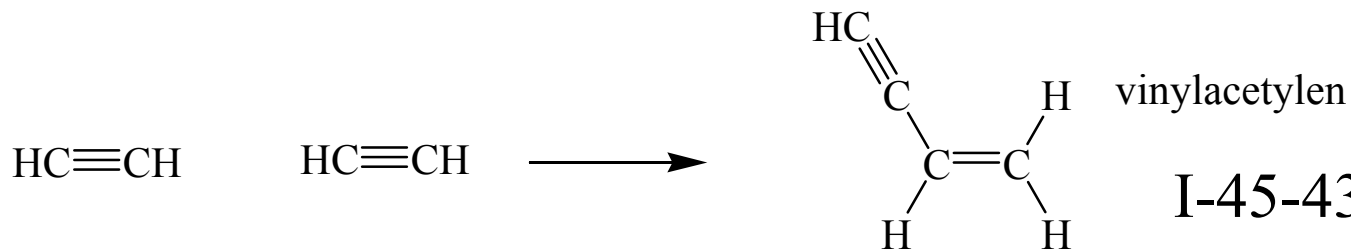
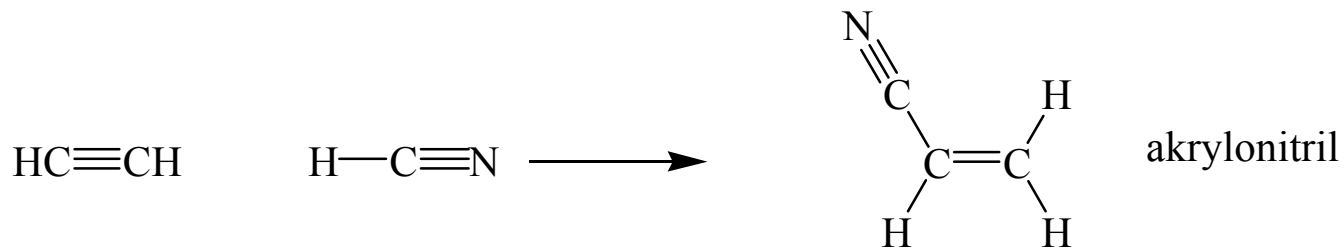
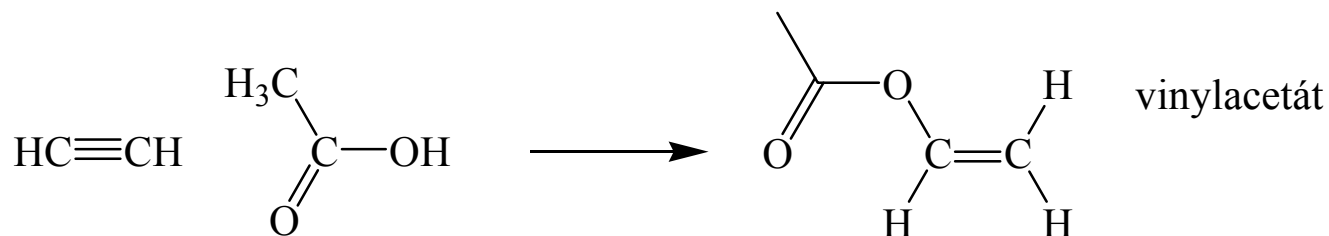
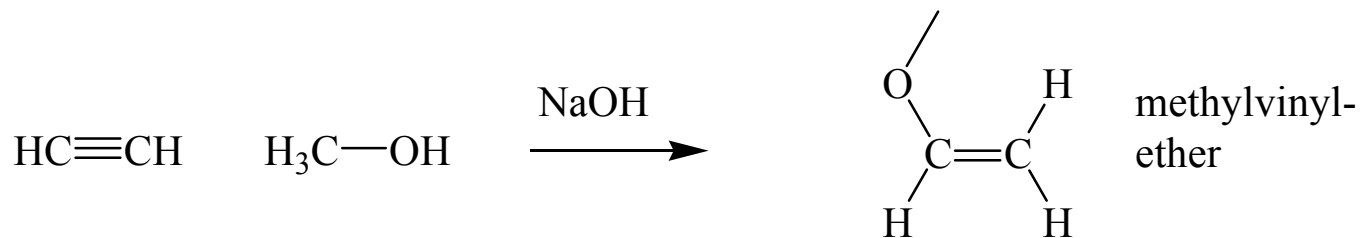
■ tautomerie

druh izomerie kdy spolu o existenci soutěží např. více či méně stálé sloučeniny s hydroxyskupinou na dvojně vazbě a keton (aldehyd); to je pak případ keto-enol tautomerie





acetylen snadno nuleofilí adicí přechází na vinylové deriváty

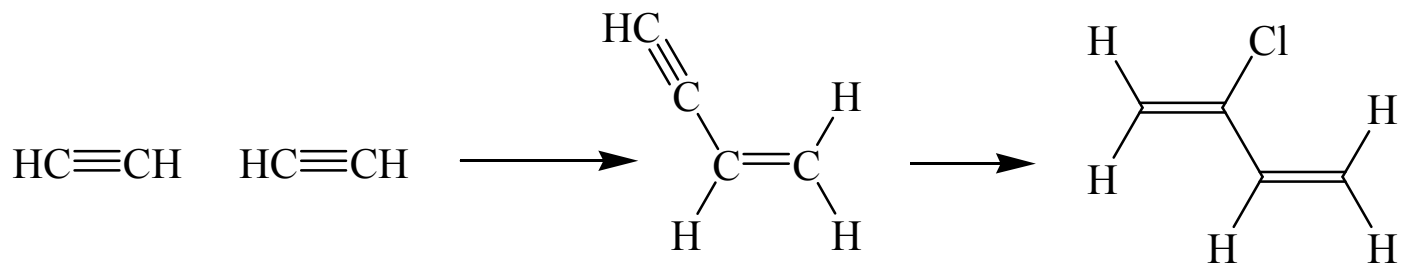


I-45-43

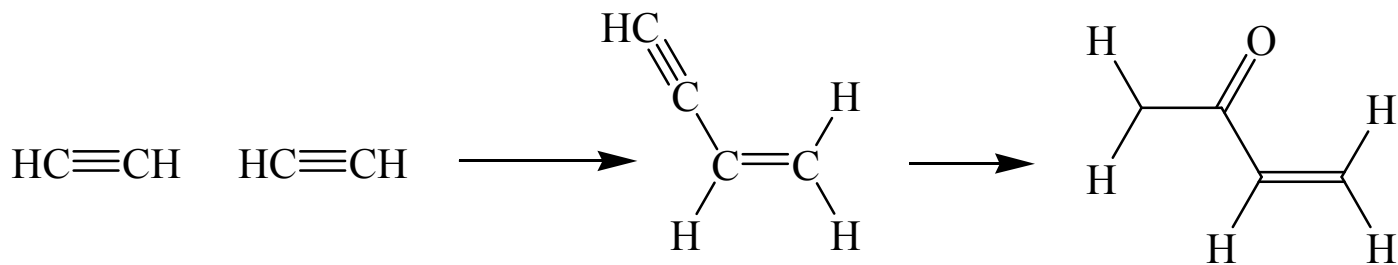




acetylen poskytuje vinylacetylen, který je přeměněn na chloropren



podobně Hg katalyzovanou adicí vody získáme methylvinylketon
opět po přesmyku vzniklého enolu



■ příprava solí, acetylidů

kyselost acetylenů je tak malá, že sole se tvoří působením alkalických kovů v kapalném amoniaku

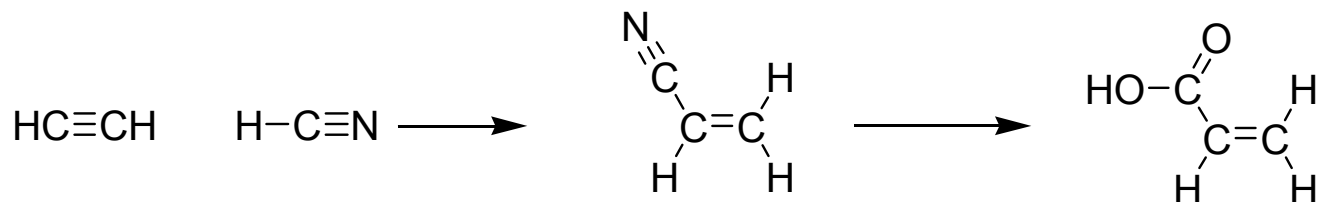
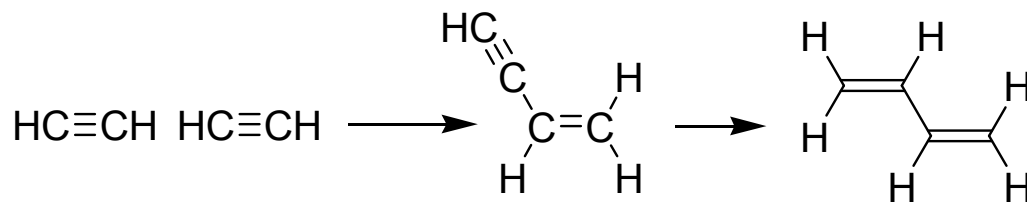
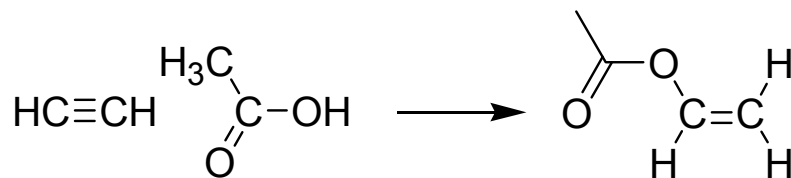
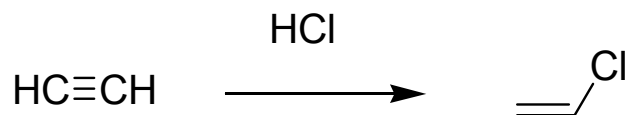
snadno lze připravit sole $(\text{C}\equiv\text{C})^{2-}\text{M}^{2+}$

kde kovem je vápník, sodík, ale i brommagnesium, případně i sole tak reaktivní, že jsou výbušné jako acetylid měďný a stříbrný, které vznikají již uváděním acetylenů do amoniakálního roztoku soli příslušného kovu

■ stabilita acetylidů je dána tím, že jsou isoelektronické s molekulou velmi stálého dusíku $|\text{N}\equiv\text{N}|$

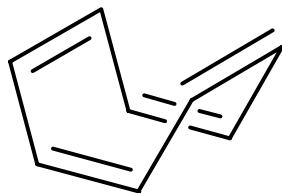
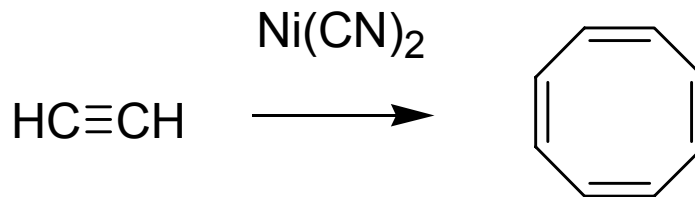
■ jak již bylo řečeno reagují s vodným manganistanem draselným, který se odbarví

sám acetylen se vyrábí částečnou oxidací či pyrolýzou methanu, dříve se vyráběl reakcí karbidu vápníku s vodou
 používá se k výrobě chlorovaných uhlovodíků, vinylchloridu, vinylacetátu, 1,3-butadienu, akrylonitrilu, kyseliny akrylové apod.



I-45-46

zajímavá je reakce čtyř molekul acetylenu v přítomnosti kyanidu nikelnatého

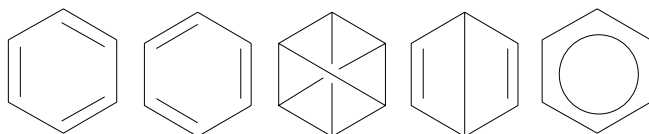


cyklooktatetraen je neplanární a tudíž elektrony nemohou být delokalizovány a sloučenina není aromatická

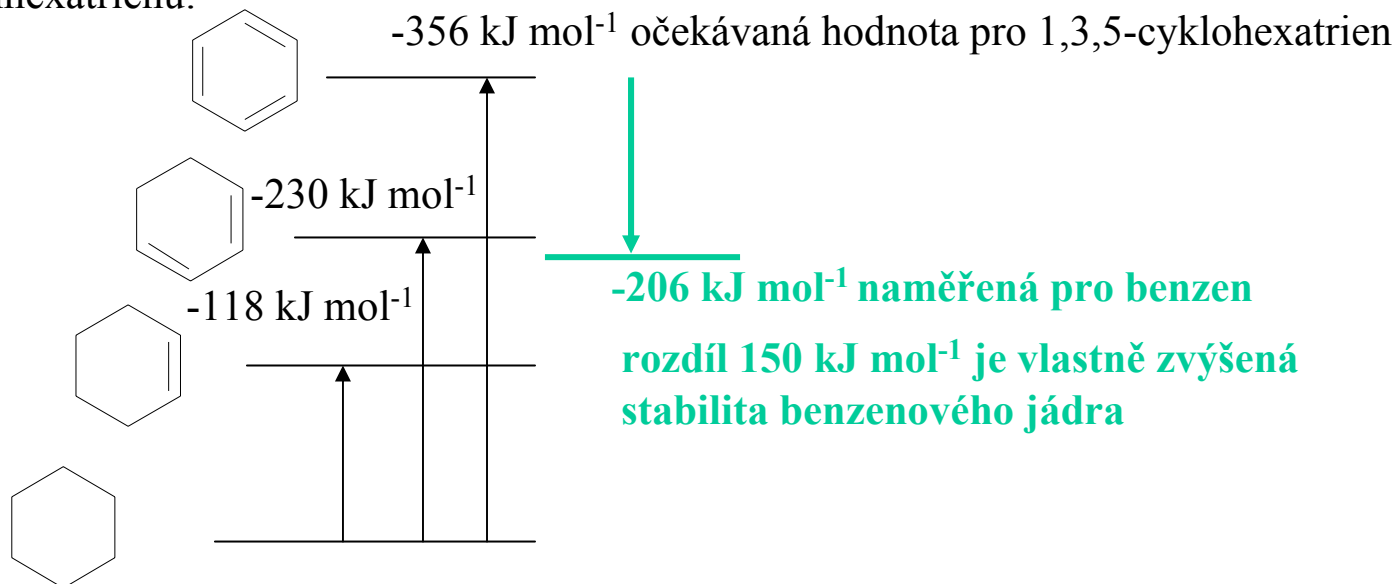
uhlovodíky aromatické - areny

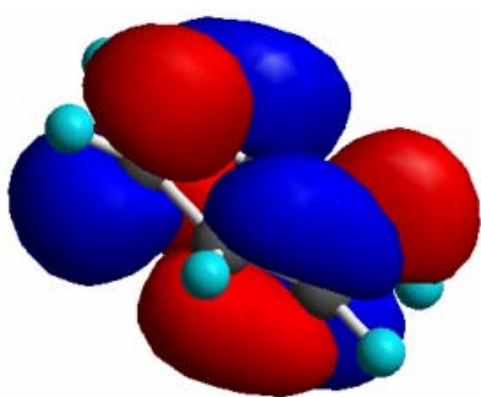
- existují uhlovodíky s určitým počtem pravidelně se opakujících konjugovaných (tj. tak blízkých, že mohou sdílet elektrony) tak, že pro ně můžeme napsat vždy několik rezonančních struktur, které jsou natolik propojeny, že hovoříme o tom, že elektron je **delokalizován**, v některých případech dochází nejenom k výskytu různých rezonančních struktur, ale fakt, že tyto struktury dohromady mají podstatně nižší energii byl u vybraných cyklických uhlovodíků nazván **aromaticita** (z jejich původního empirického označení, popisujícího jejich vůni)
- později byly zjištěny fyzikální důvody vzniku tohoto jevu, jde o ploché cyklické systémy s rezonančními strukturami jejichž vnitřní energie je nižší než očekávaná (cyklohexatrien vs. benzen je výše o 150 kJ mol^{-1})
Hückel formuloval požadavek na vznik aromatického systému tak, že jde o systém s $4n+2 \pi$ elektrony (tj. 2, 6, 10, 14, 18 ...)
- benzen je typickým příkladem takového systému

resonanční struktury benzenu, molekuly s dokonalou delokalizací:

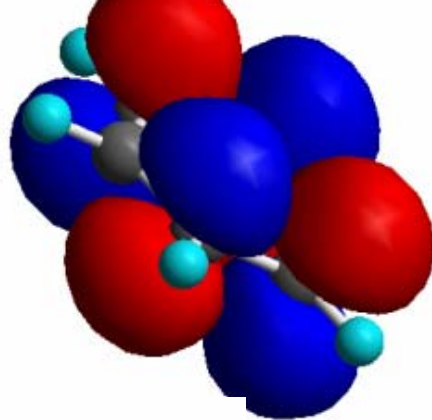


hydrogenační energie; rozdíl energetického obsahu benzenu a 1,3,5-cyklhexatrienu:

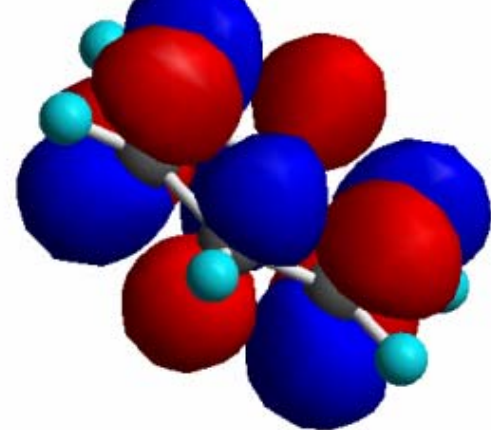




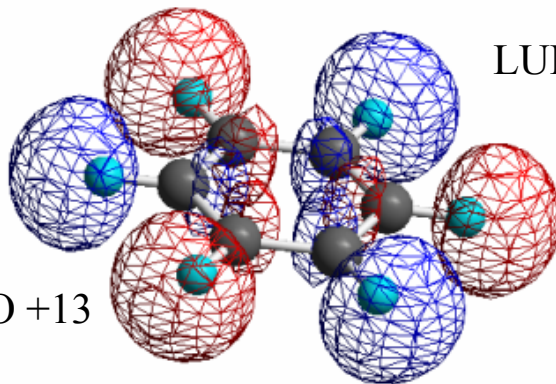
LUMO



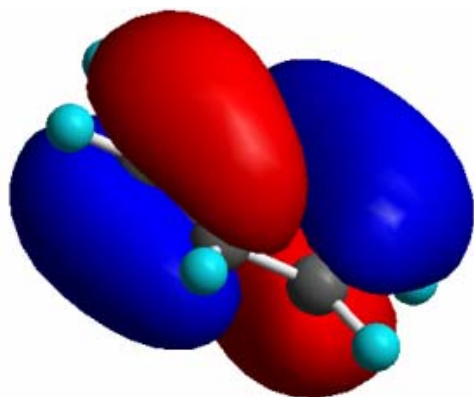
LUMO +1



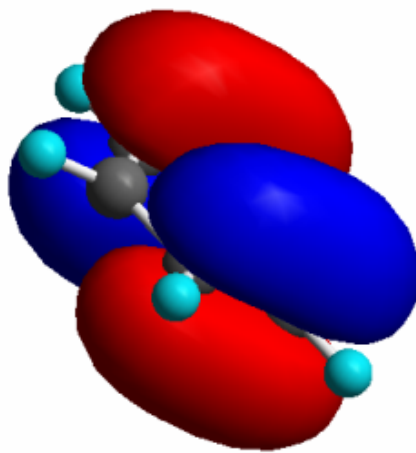
LUMO+2



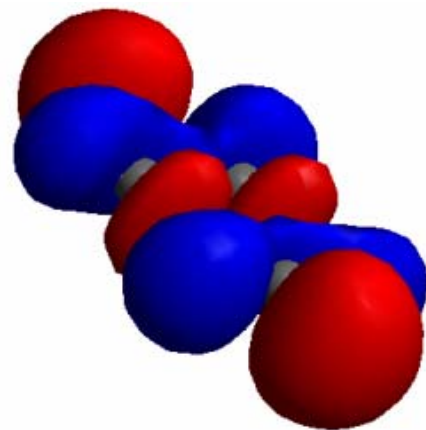
LUMO +13



HOMO



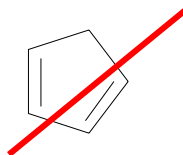
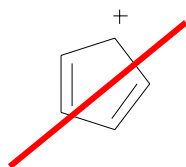
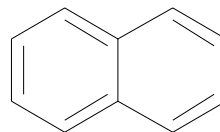
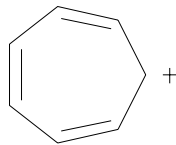
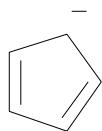
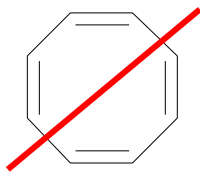
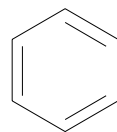
HOMO -1



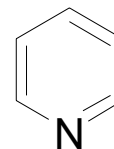
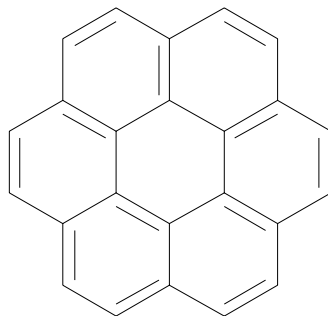
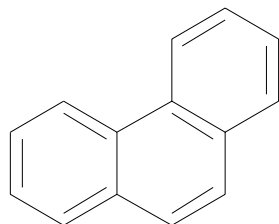
HOMO -2

I-45-50

příklady aromatických sloučenin:



system s $4n+2$ π elektrony (tj. 2, 6, 10, 14, 18 ...)



základní vlastnosti arenů

základním arenem je benzen, je kapalný, stejně jako jeho homology toluen ethylbenzen aj., naftalen a vyšší kondenzované areny jsou tuhé látky nižší členové řady se vyznačují „aromatickým“ zápachem

snadno hoří, při hoření vznikají zpravidla mastné saze

vezměme např. benzen

t.v. 80 °C, t.t. 6 °C, t.z. (samozápalná teplota) 498 °C, v koncentraci 1-7 % ve vzduchu tvoří výbušnou směs, cítit je ve vzduchu v konc. 4,9 mg/m³, ve vodě 2 mg/l Sittigova encyklopedie uvádí, že pro lidi je bezpečná koncentrace v prostředí 0 !!! (NULA !!)

aromatické uhlovodíky jsou známy jako prokázané lidské karcinogeny, způsobují leukemii, napadají kůži, játra a imunitní systém (viz m.j. PAH)

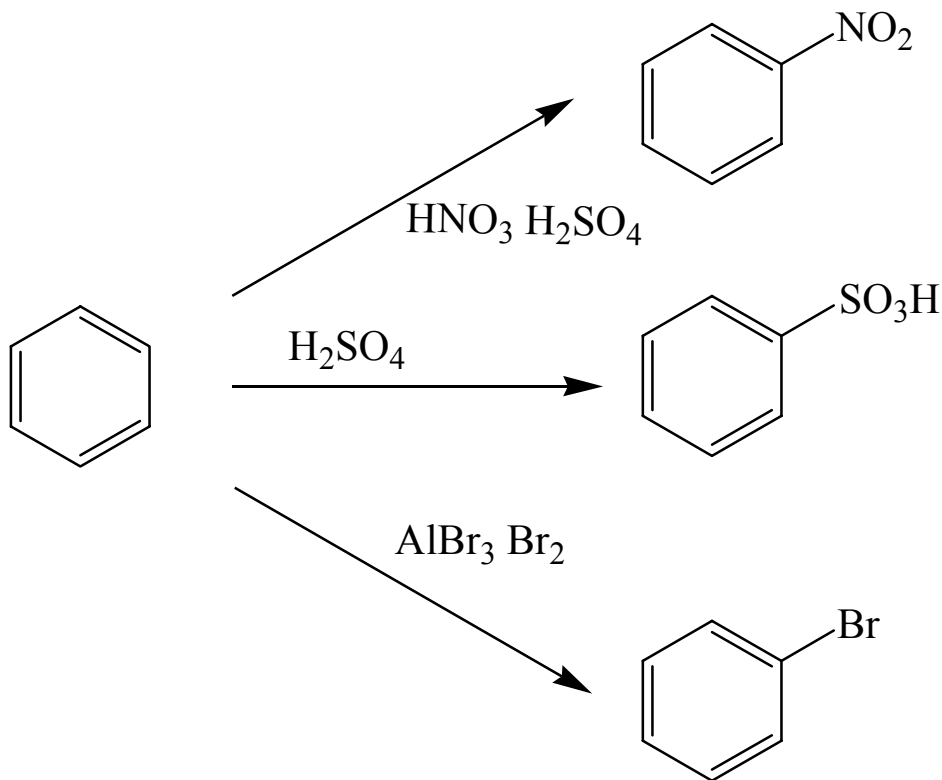
opět, např. benzen:

první symptomy intoxikace jsou zřetelné z ataku nervové soustavy, změny percepce, přehnané pocity, příjemno, nadšení, bolesti hlavy, ztráta smyslů toxické efekty, jsou známy případy smrti během 5-10 min při dýchání 20000 ppm (cca 20 mg/m³) benzenu ve vzduchu; jedna polévková lžice může způsobit smrt po požití

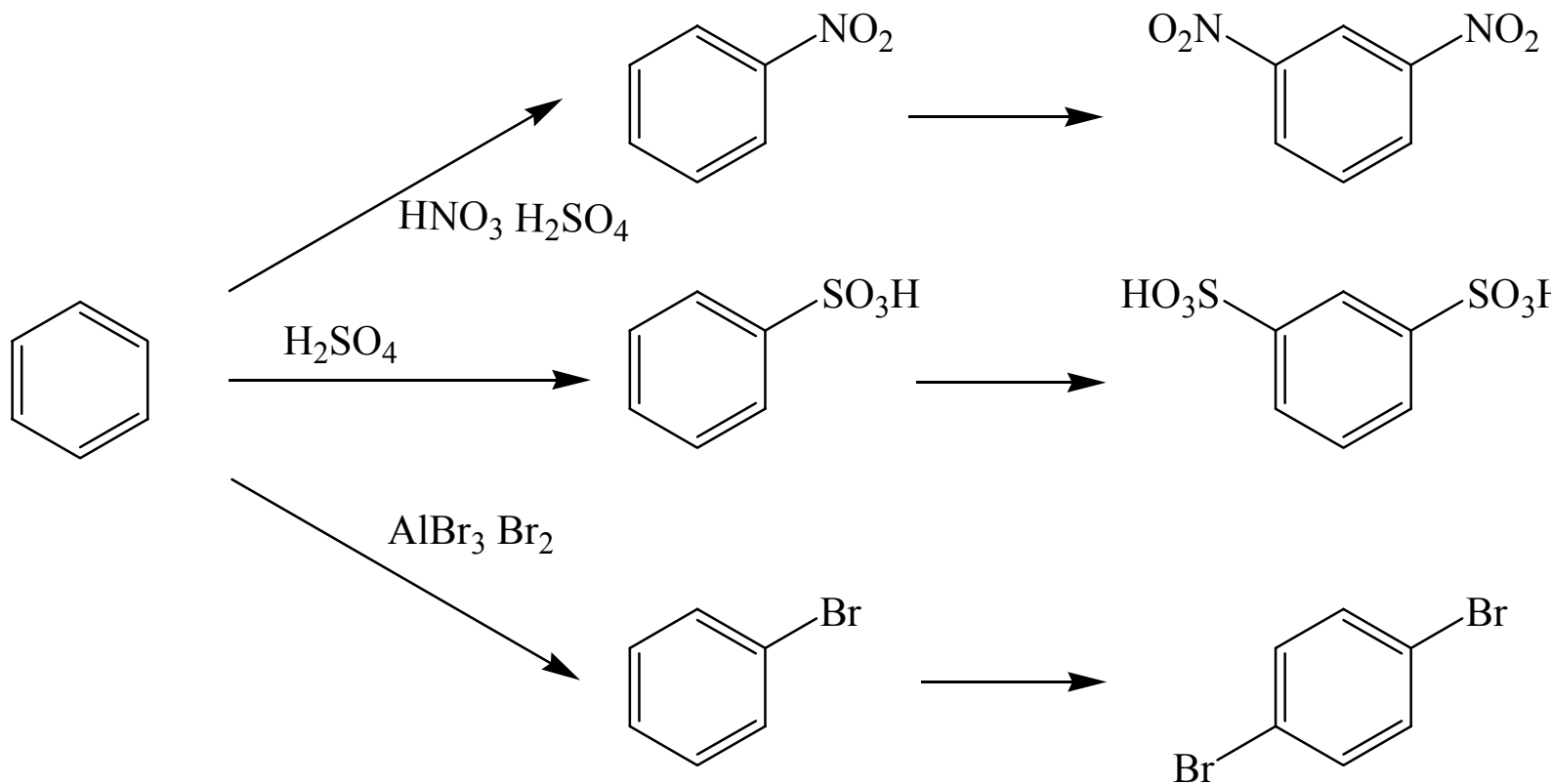
chemické vlastnosti arenů

jsou relativně málo reaktivní

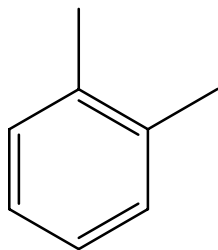
jejich struktura je předurčuje pro elektrofilní substituce; zde je podstatou napadení elektronového oblaku π -elektronů aromatického systému elektrofilním činidlem (tj. elektrony hledajícím) jako např. kys. sírová, dusičná či halogeny



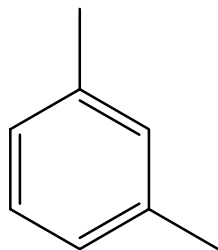
zajímavý je další průběh těchto elektrofilních substitucí



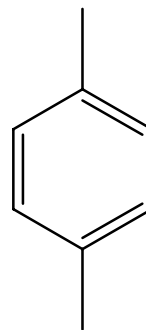
I-45-54



ortho



meta



para

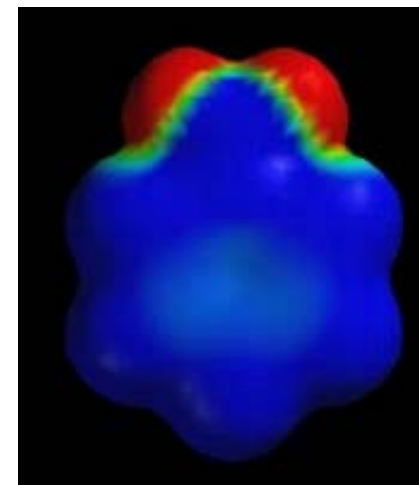
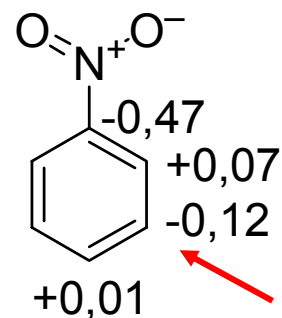
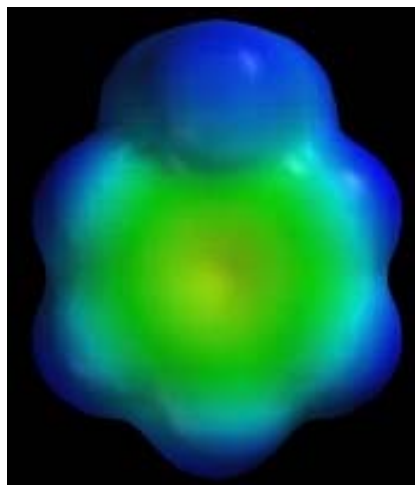
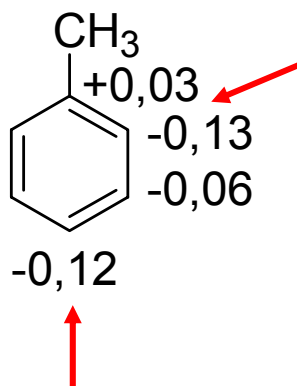
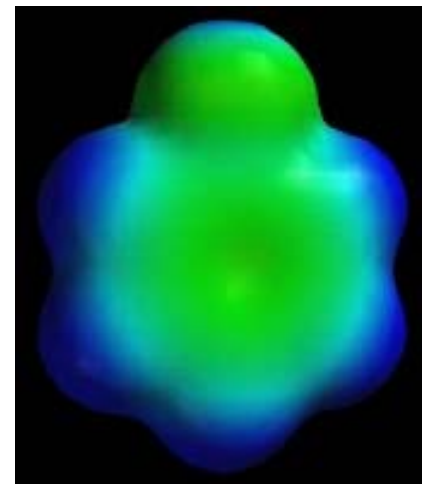
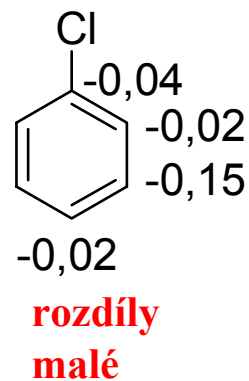
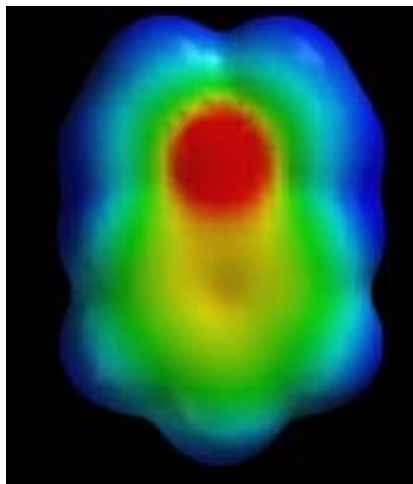
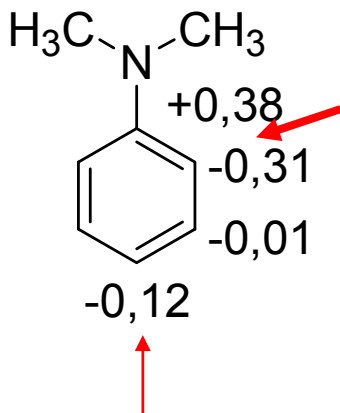
Vliv substituentů pro řízení elektrofilní aromatické substituce do II. stupně na benzenu do polohy:

ortho, para **-NMe₂ -NH₂ -NHCOOR -OH -OR -OCOR -aryl -alkyl -halogen**
někdy též substituenty prvního řádu

meta **-N⁺Me₃ -NO₂ -SO₃H -CH=O -COR -COOH -CN**
někdy též substituenty druhého řádu

substituenty vlevo mají silnější efekt, než substituenty uvedené pravo

proč k takovému řízení dochází? v zásadě pro změnu distribuce elektronů:



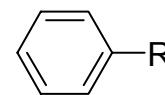
PM3 vypočtené náboje a zobrazení elektronové hustoty, červená ukazuje největší, modrá nejmenší

I-45-56

mezi hlavní reakce aromatických uhlovodíků počítáme

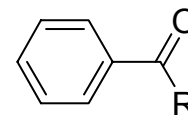
- Friedelovu - Craftsovu alkylaci

kde činidlem je R-X, R-OH, R=R a AlCl₃



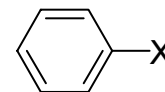
- Friedelovu - Craftsovu acylaci

kde činidlem je RCOCl, (RCO)₂O a AlCl₃



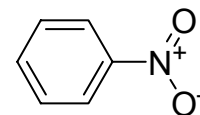
- chloraci a bromaci

kde činidlem je Cl₂/Fe, Br₂/Fe, Fe, AlX₃



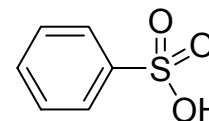
- nitraci

kde činidlem je směs HNO₃ a H₂SO₄

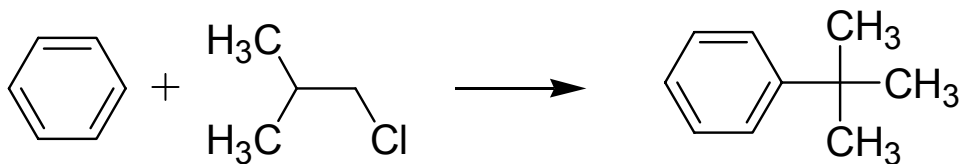


- sulfonaci

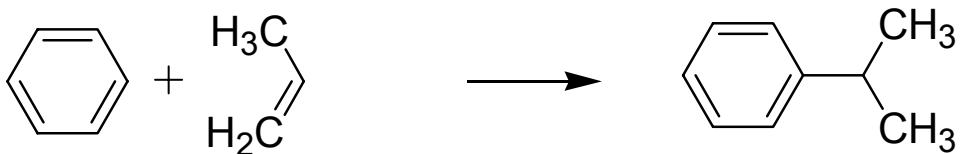
kde činidlem je SO₃ a H₂SO₄



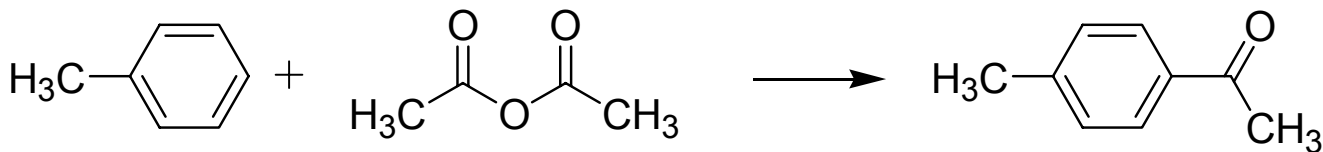
jde o elektrofilní substituční reakce



z benzenu a isobutylchloridu vzniká terc. butylbenzen

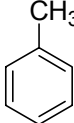
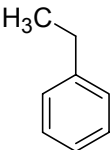
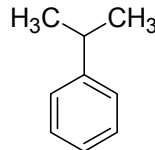
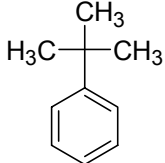


z benzenu a propenu vzniká isopropylbenzen

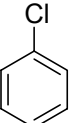


z toluenu a acetanhydridu vzniká *p*-methylacetofenon

nitrace alkylbenzenů

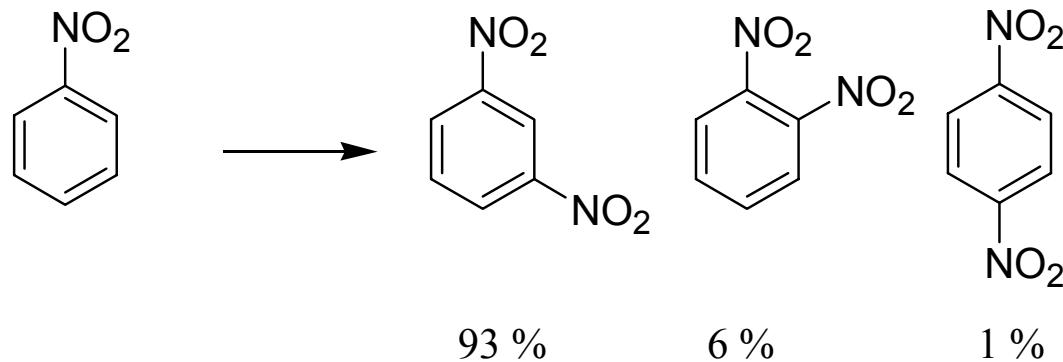
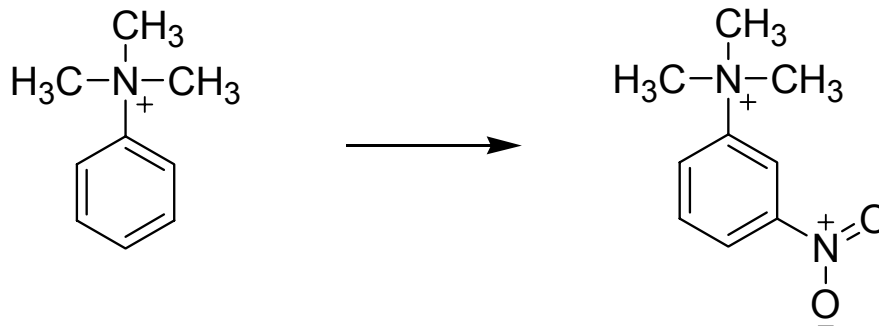
				
ortho	61 %	47 %	31 %	18 %
para	39 %	53 %	69 %	82 %

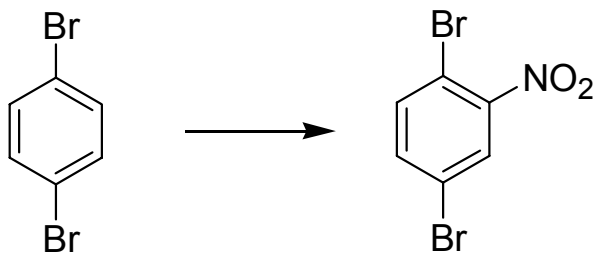
srovnání reaktivit poloh na chlorbenzenu

	chlorace	nitrace	bromace	sulfonace
ortho	33 %	30 %	11 %	0 %
para	55 %	70 %	87 %	100 %

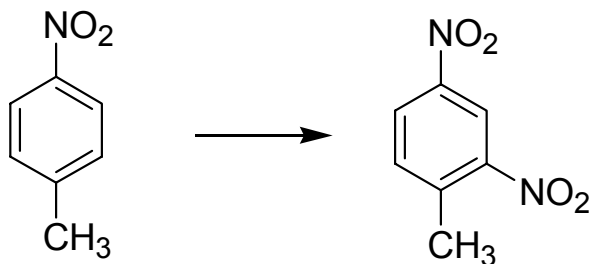


řízení substituce do *meta*-polohy substituentem II. řádu je složitější proces a většinový podíl tohoto derivátu nalzáme jen u nejsilnějších substituentů

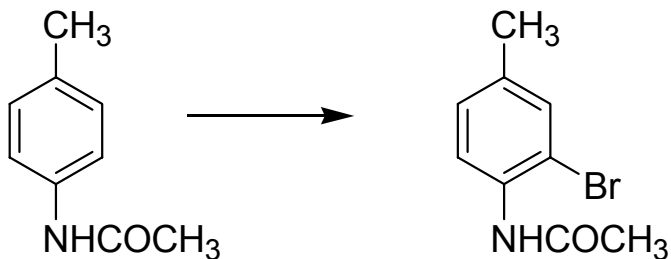




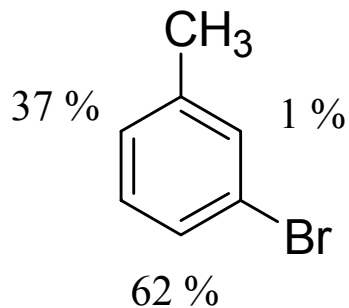
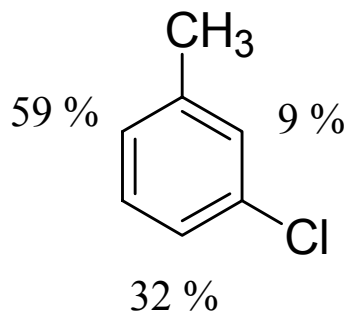
pokud jsou v para poloze stejné substituenty jsou ostatní 4 polohy ekvivalentní



pokud jsou každý z para substituentů jeden I. třídy a druhý II. třídy vlastně se shodnou na *ortho-meta* řešení



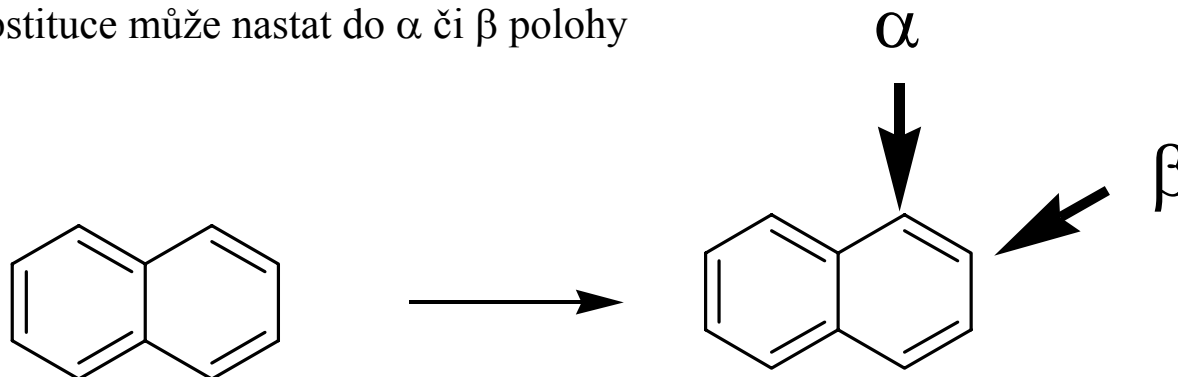
pokud jsou oba stejné třídy vítězí vliv silnějšího, běžně však vzniká směs

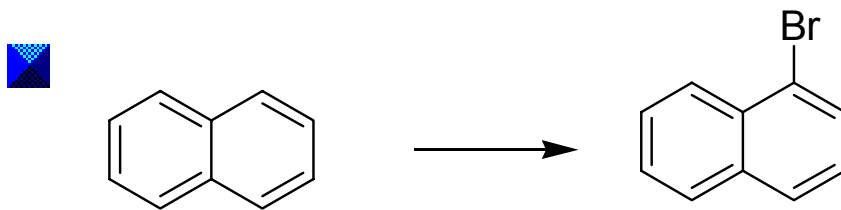


V případě „nesymetrických“ uspořádání se uplatní svým vlivem každá ze skupin a vzniknou směsi.

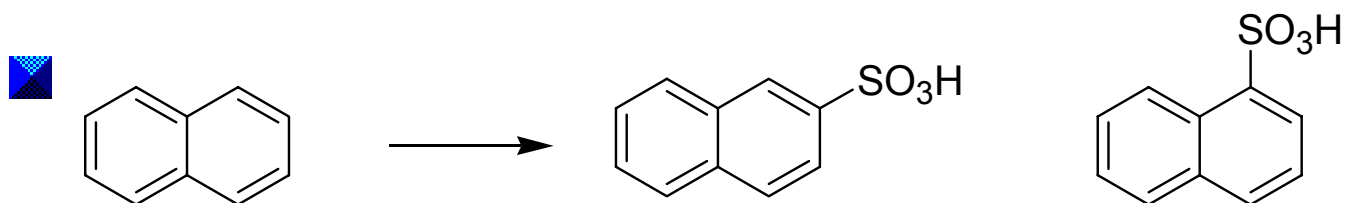
Případ elektrofilní substituce na kondenzovaných aromatických uhlovodících je vlastně určitým typem reakce „disubstituovaného“ benzenu

Substituce může nastat do α či β polohy

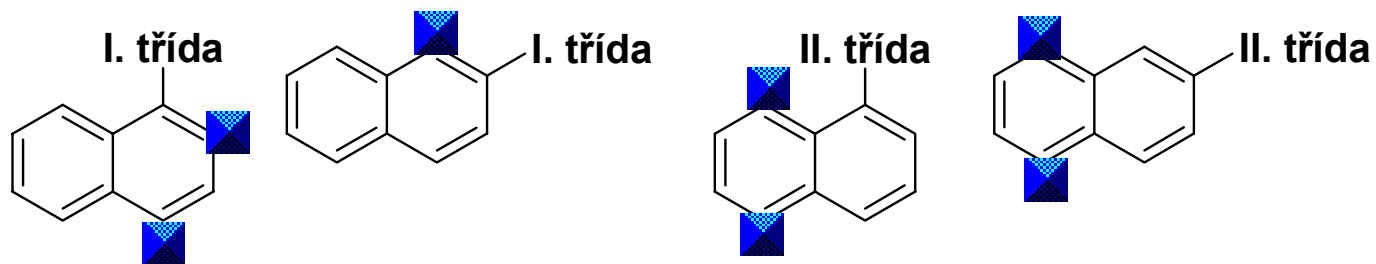




Nitrace a halogenace antracenu probíhá výlučně do polohy α , neboli 1

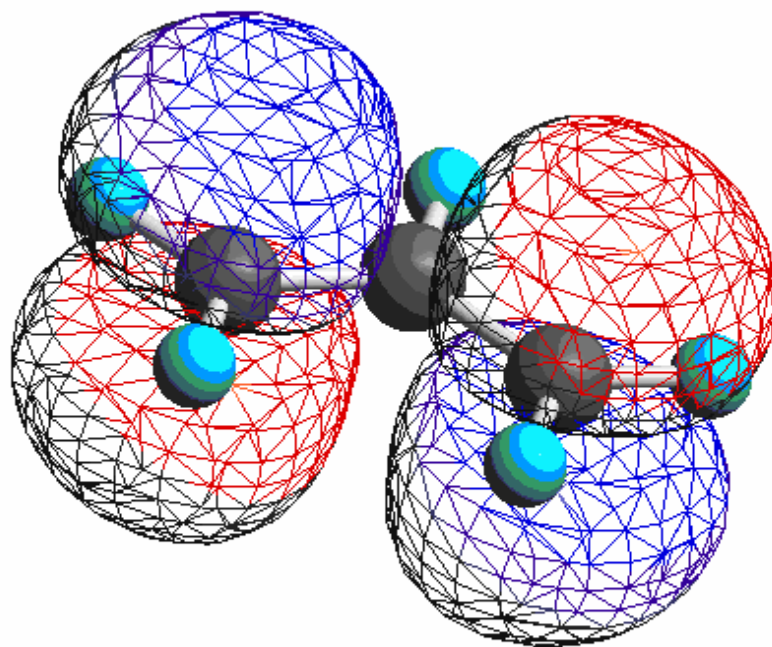


u sulfonace a Friedelovy-Craftsovy reakce lze podmínkami reakce (prostředí, teplota) ovlivnit vznik buď desivátu α či β



Substituované nafenly se dále funkcionalizují již většinou složitějším mechanismem za superpozice působení všech přítomných vlivů

výše naznačené „citlivé“ polohy  jsou spíše ponejvíce upřednostňované reakční podmínky však často hrají dominantní roli



... a to je pro dnešek konec.