

## Chemické vlastnosti aromatických uhľovodíkov

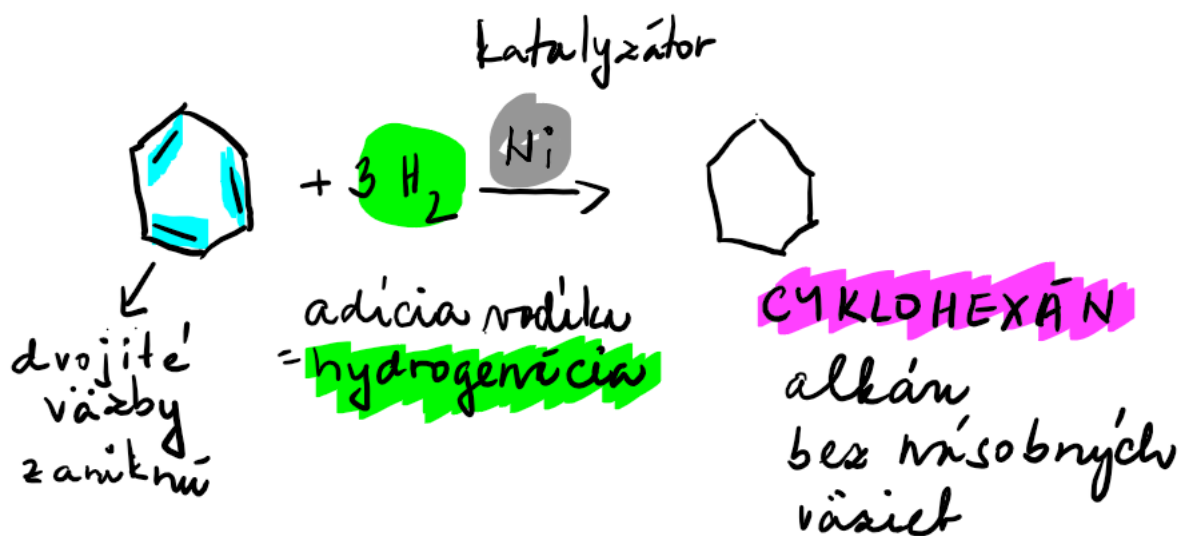
Aromatické zlúčeniny sa nesprávajú ako typické nenasýtené zlúčeniny. Kvôli svojmu aromatickému systému neposkytujú klasické adičné reakcie ako napr. alkény, ani neposkytnú dôkazové reakcie typické pre násobnú väzbu – odfarbenie brómovej vody, či  $\text{KMnO}_4$ .

Adícia môže nastať pri určitých podmienkach – vysoká teplota, katalyzátor, UV žiarenie, ale **zrušia sa** ňou **všetky dvojité väzby**:

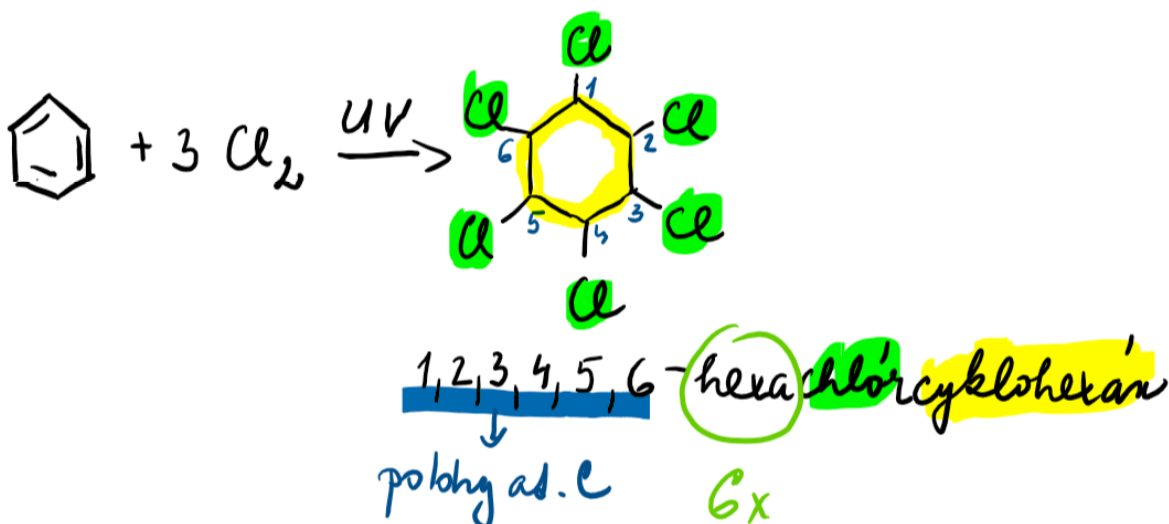
**Radikálová adícia  $A_R$ :**

Pr.:

a) katalytická hydrogenácia benzénu:



b) halogenácia – /adícia chlóru=chlorácia/



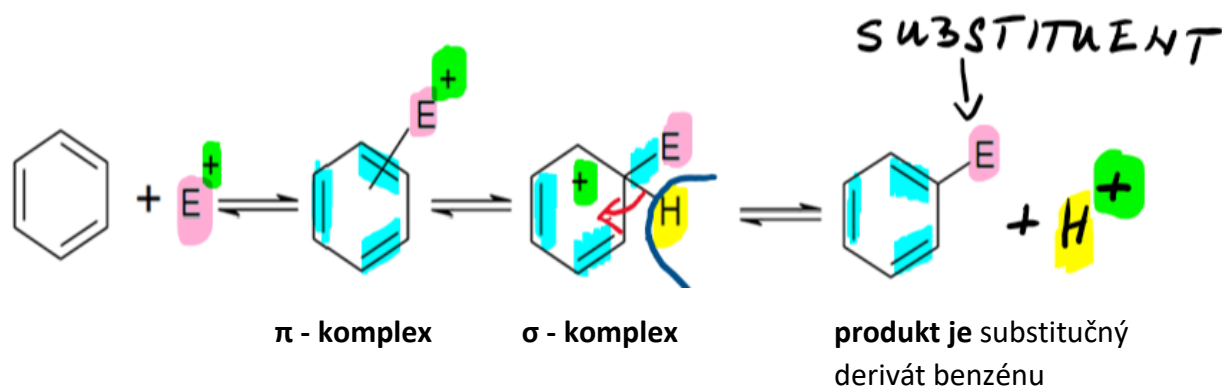
**Oxidačné reakcie** – voči bežným oxidovadlám sú aromatické uhľovodíky odolné, nereagujú s nimi, oxidácii podliehajú na bočných reťazcoch, ak ich majú. Vznikajú pri tom alkoholy, aldehydy a karboxylové kyseliny.

Pri oxidácii horením – vzniká oxid uhličitý a voda. Pri horení benzénu /má rovnaký počet at. C a H/ vznikajú sadze:  $2 \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 12 \text{C} + 6 \text{H}_2\text{O}$

Typické reakcie aromatických uhľovodíkov sú **elektrofilné substitúcie ( $S_E$ ):**  
/halogenácia, nitrácia, sulfonácia, alkylácia, acylácia/

- protón vodíka  $\text{H}^+$  z aromatického systému **sa vymení** /substituuje/ za inú **elektrofilnú časticu  $E^+$** .

Ich **priebeh** na benzénovom jadre všeobecne možno vyjadriť nasledovne:

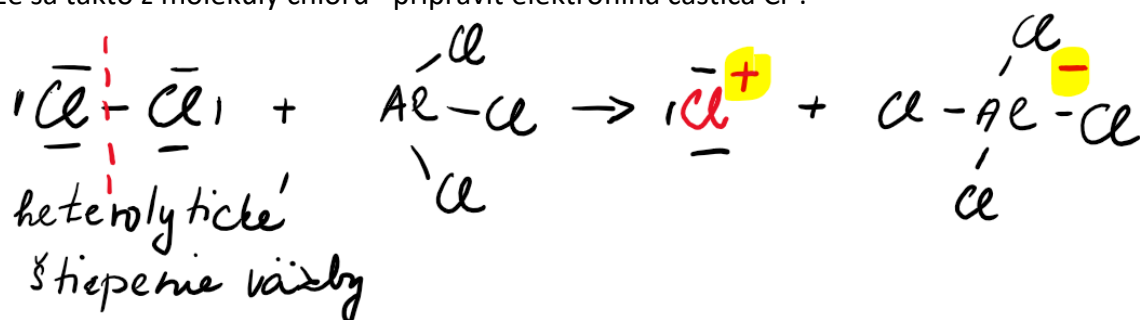


1. Delokalizované  **$\pi$  elektróny** (=elektróny  $\pi$  väzieb) sa elektrostaticky priťahujú s elektrofilnou časticou a prechodne vznikne tzv.  $\pi$ -komplex.
2. Medzi uhlíkom benzénu a **elektrofilnou časticou** sa vytvorí  $\sigma$ -väzba,  $\pi$ -komplex sa premení na  $\sigma$ -komplex. Vznikom  $\sigma$ -väzby sa poruší aromatický charakter benzénového jadra.
3.  $\sigma$ -komplex sa rozpadá, z benzénu sa uvoľňuje  $\text{H}^+$  a opäť sa obnoví aromatický charakter.

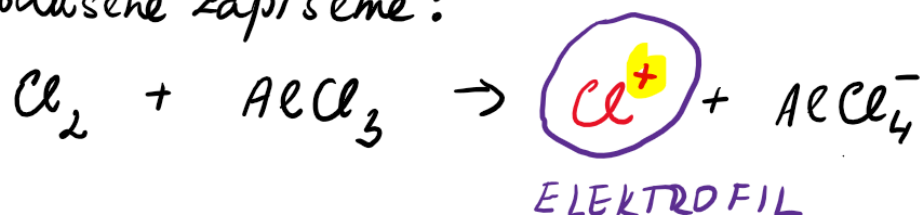
**Elektrofilné činidlo  $E^+$**  môže byť kation, alebo častica s nedostatkom elektrónov.

Pripravuje sa napr. zo zlúčenín všeobecného vzorca  $\text{X}-\text{Cl}$  al.  $\text{X}-\text{Br}$  pôsobením  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ , /tj. Lewisove kyseliny, ktoré dokážu rozštiepiť väzbu heterolyticky/.

Môže sa takto z molekuly chlóru\* pripraviť elektrofilná častica  $\text{Cl}^+$ :



zjednodušene zapíšeme:



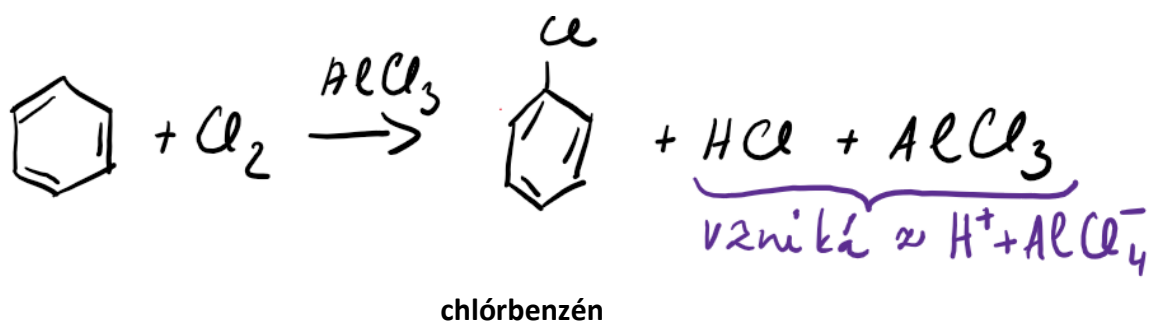
\*Pozn.: V molekule  $\text{Cl}_2$  je nepolárna kovalentná väzba  $\text{Cl} - \text{Cl}$ , ktorá sa bežne štiepi homolyticky pôsobením UV žiarenia alebo vysokej  $t$  za vzniku radikálov.

### Príklady $\text{S}_\text{E}$ reakcií na benzénovom jadre:

1. **Halogenácia** – chlorácia, bromácia – vzniká halogénderivát

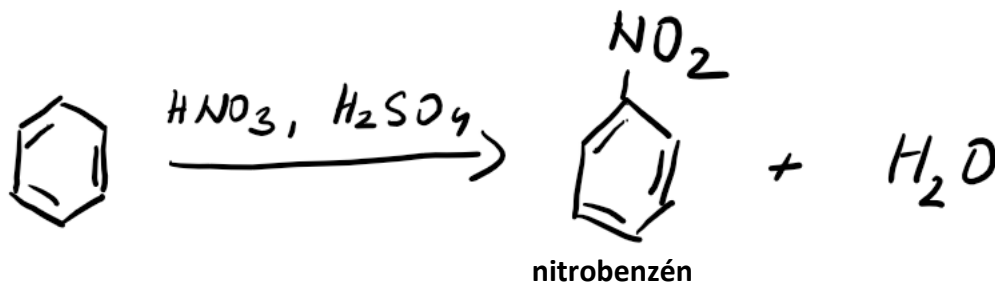
- elektrofilnou časticou je kation  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$

Pr.:



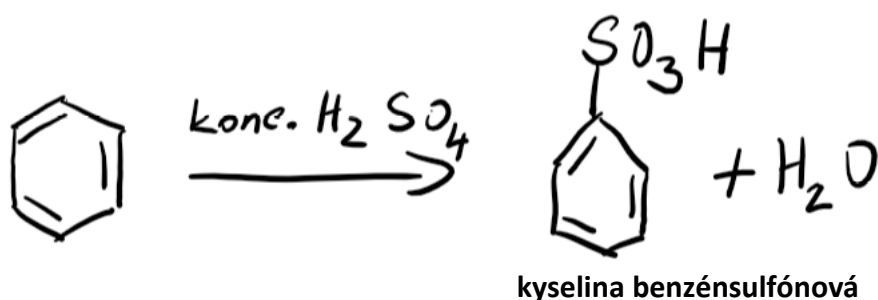
2. **Nitrácia** – vzniká nitrozlučenina

- elektrofilnou časticou je nitróniový kation  $\text{NO}_2^+$ , ktorý sa vytvorí vzájomnou reakciou zmesi kyselín  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ktorú nazývame nitračná zmes

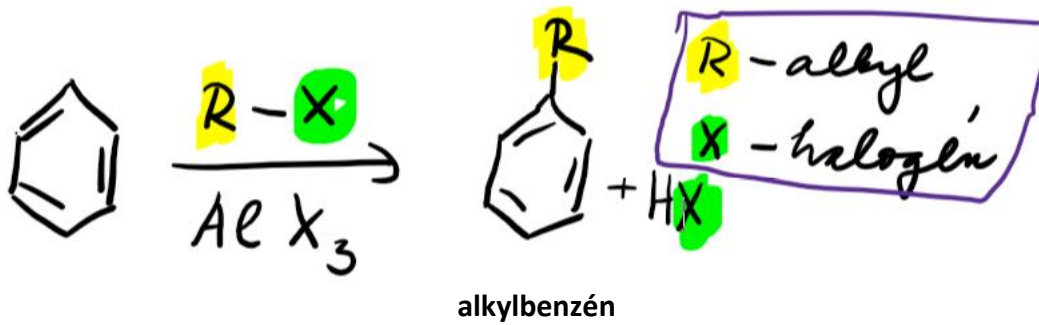


3. **Sulfonácia** – vzniká sulfónová kyselina

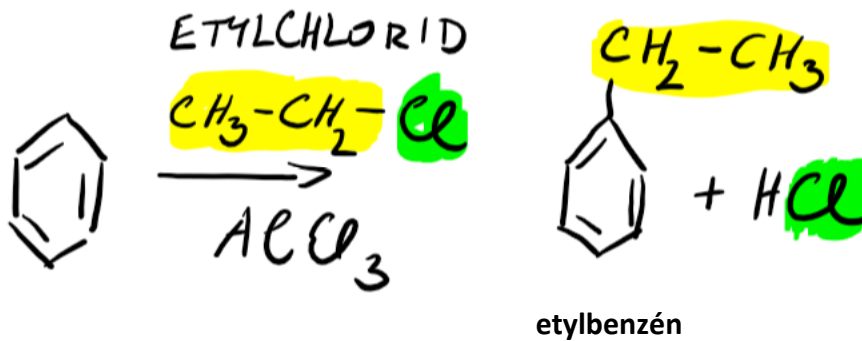
- elektrofilnou časticou je kation  $^+\text{SO}_3\text{H}$ , pochádzajúci z koncentrovanej  $\text{H}_2\text{SO}_4$



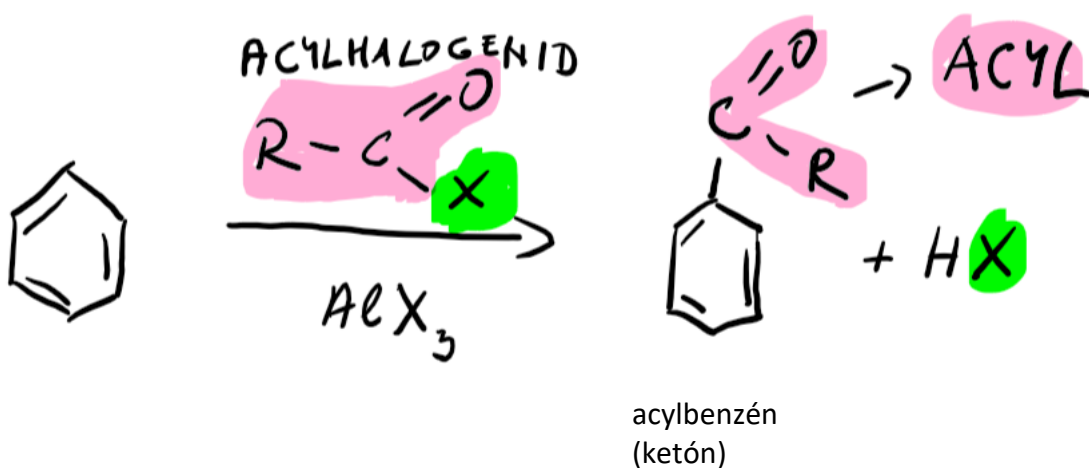
**4. Alkylácia** – napojenie alkylového reťazca – R na aromatický kruh  
 -elektrofilnou časticou je alkylový kation  $R^+$  pochádzajúci z alkyhalogenidu=halogénalkánu  
 Pr.: všeobecne



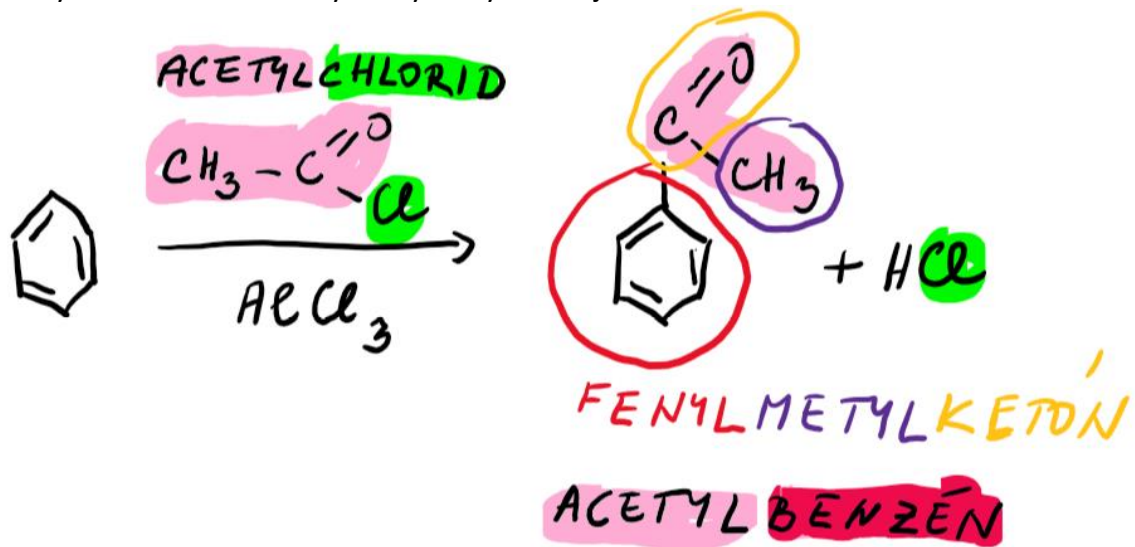
Pr.: R = etyl



**5. Acylácia** – napojenie acylu - CO-R = zvyšku karboxylovej kyseliny bez -OH skupiny na aromatický kruh, vznikajú ketóny (acylbenzén)  
 -elektrofilnou časticou je acylový kation  $C^+O-R$  pochádzajúci z acylhalogenidu  
 Pr.: všeobecne



Pr.: acetylácia = naviazanie zvyšku kyseliny octovej



Ak nastane len substitúcia jedného atómu vodíka, ide o substitúciu do prvého stupňa. Okrem prvého substituenta sa môžu naväzovať na benzénové jadro aj ďalšie substituenty – /substitúcia do druhého, tretieho stupňa.../

Prvý substituent má vplyv na to, do akej polohy sa ďalšie substituenty naviažu. Súvisí to s elektronegativitou prvkov a polaritami väzieb. Nastáva posun elektrónov a zmena elektrónovej hustoty v rôznych miestach zlúčeniny. Túto teóriu vysvetľuje indukčný a mezomérny efekt, čo je predmetom podrobnejšieho štúdia chémie...a podľa nej sa delia substituenty na:

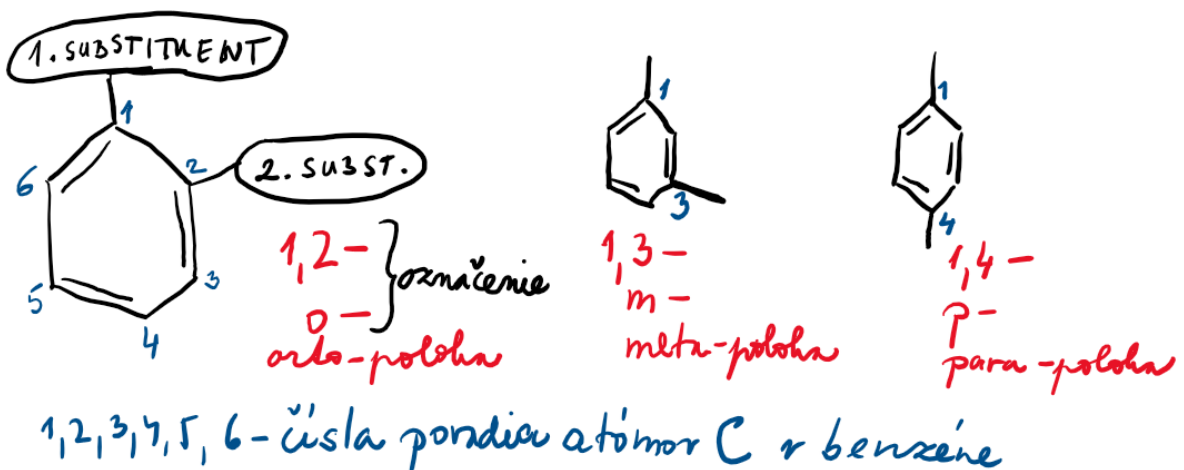
- a) orto- a para- orientujúce, napr. alkyly -R (metyl  $\text{CH}_3$ -, etyl  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -...), halogény, -OH, - $\text{NH}_2$
- b) meta- orientujúce, napr. -COOH,  $\text{NO}_2$

**Polohy**, podľa toho, kam sa viažu ďalšie substituenty, sa označujú:

**orto-**, skrátene **o-**: druhý substituent je na uhlíku č. 2

**meta-**, skrátene **m-**: druhý substituent je na uhlíku č. 3

**para-**, skrátene **p-**: druhý substituent je na uhlíku č. 4



Pr.: Napíšte schému nitrácie benzénu do tretieho stupňa.

Riešenie:

substrát: benzén

čínidlo na nitráciu je nitračná zmes:  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$

typ reakcie: nitrácia - patrí medzi **elektrofilné substitučné** reakcie

nitro skupina –  $\text{NO}_2$  **orientuje** vstup ďalšieho substituenta do polohy **meta**

SE:

