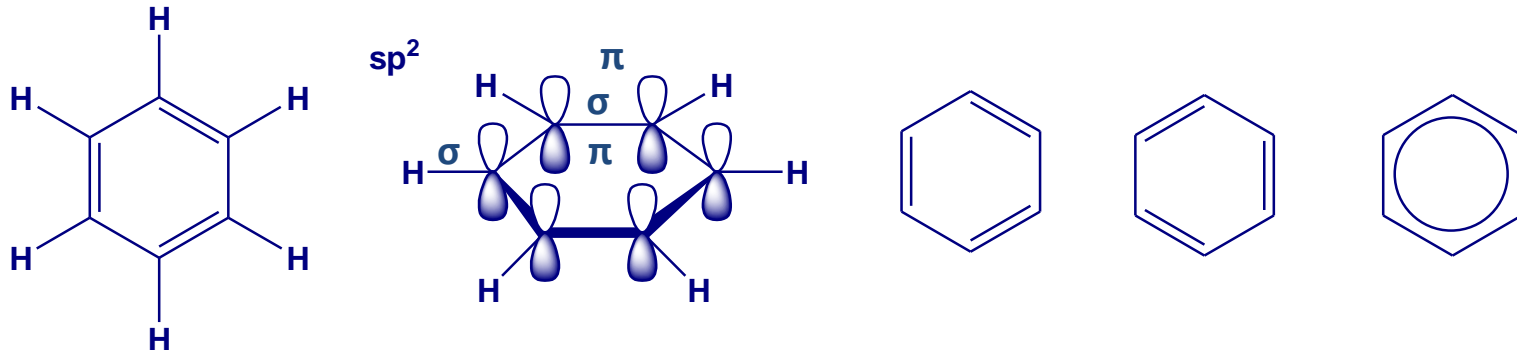


## Związki aromatyczne

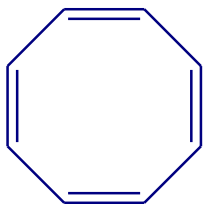
Przykład benzenu: ciepło uwodornienia  $\Delta H^\circ$  do cykloheksanu oczekiwane - 359,2 kJ/mol, oznaczone - 208,5 kJ / mol



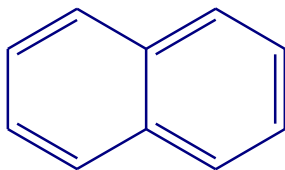
### Warunki aromatyczności

- cząsteczka płaska
- sprzężony układ par elektronowych, np. wiązań  $\pi$
- cząsteczka cykliczna
- spełniona reguła Hückela: liczba elektronów tworzących sprzężony układ elektronów  $\pi = 4n + 2$ , n liczba naturalna

## Które cząsteczki są aromatyczne?



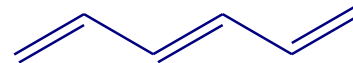
**cyklookta-1,3,5,7-tetraen**



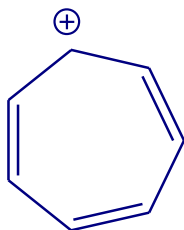
**naftalen**



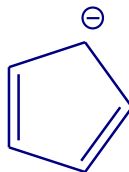
**cyklobuta-1,3-dien**



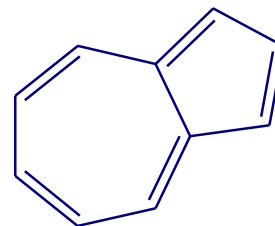
**heksa-1,3,5-trien**



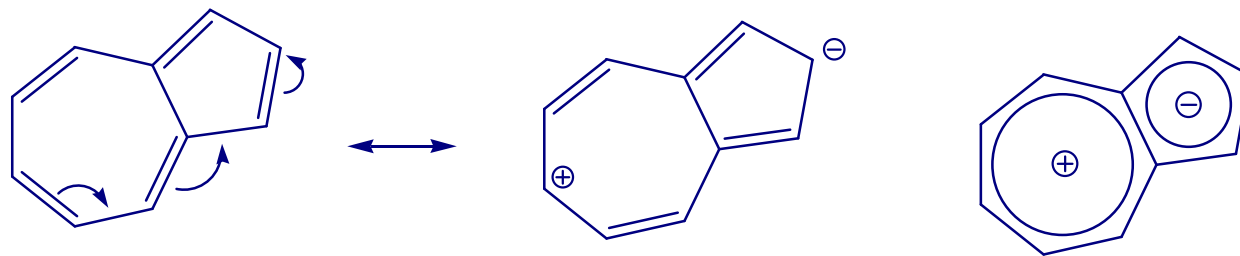
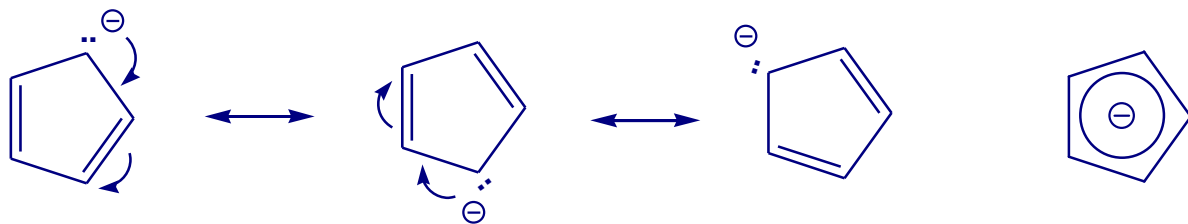
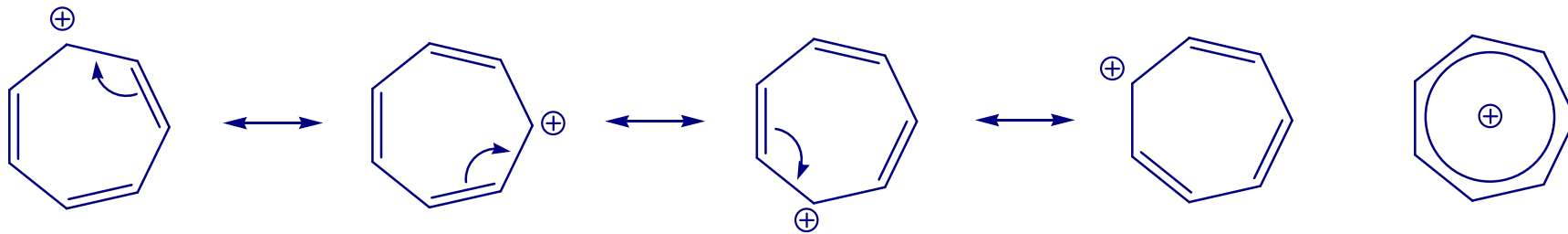
**kation cykloheptatrienyłowy**



**anion cyklopentadienyłowy**



**azulen**



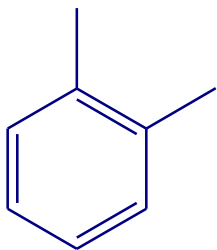
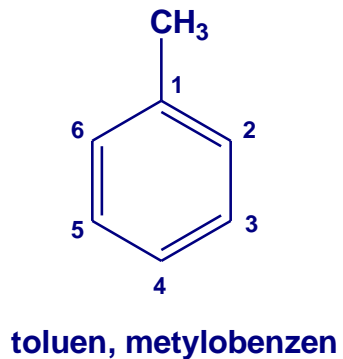
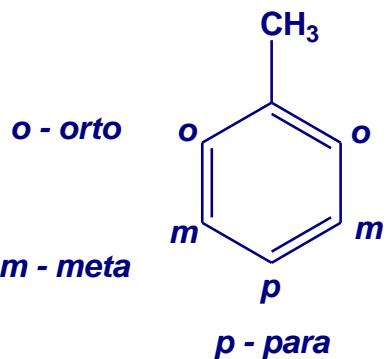
**Moment dipolowy 1,08 D**

Struktury rezonansowe odnoszą się do jednej molekuly, przedstawiają jedynie delokalizację elektronów i rozmieszczenie ładunków. Pojedyncza obustronna strzałka  $\leftrightarrow$  nie oznacza reakcji chemicznej, żaden atom nie zmienił swojego położenia w cząsteczce, nie został do niej dodany ani z niej usunięty. Żadna ze struktur mezoemerycznych nie odzwierciedla całkowicie cząsteczki. Delokalizacja elektronów odbywa się w tej samej molekuale, tak jak na niektórych obrazach. Dalego dostrzegamy inną treść w zależności od tego, na czym aktualnie skupimy uwagę choć to ciągle ten sam obraz.



Salvador Dali, „Targ niewolników ze znikającym popiersiem Woltera”, 1940  
Wykład prof. J. Rachonia „Moje przygody z plastyką, chemią i muzyką”, 2008

## Nazewnictwo pochodnych benzenu

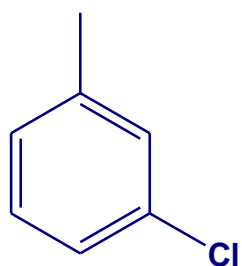


*o* - dimetylobenzen

*orto*- dimetylobenzen

*o*-ksylen

1,2-dimetylobenzen

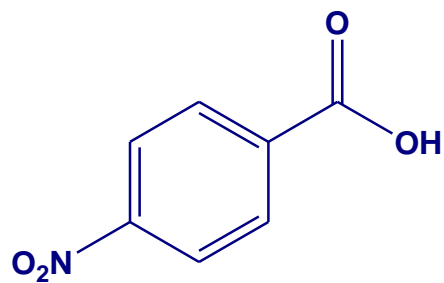


*m* - chlorotoluen

*meta*-chlorotoluen

3-chlorotoluen

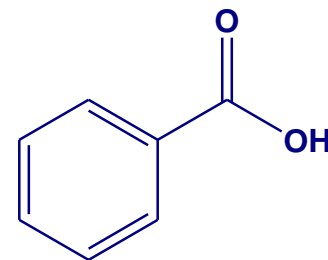
3-chloro-1-metylobenzen



kwasy *p*-nitrobenzoesowy

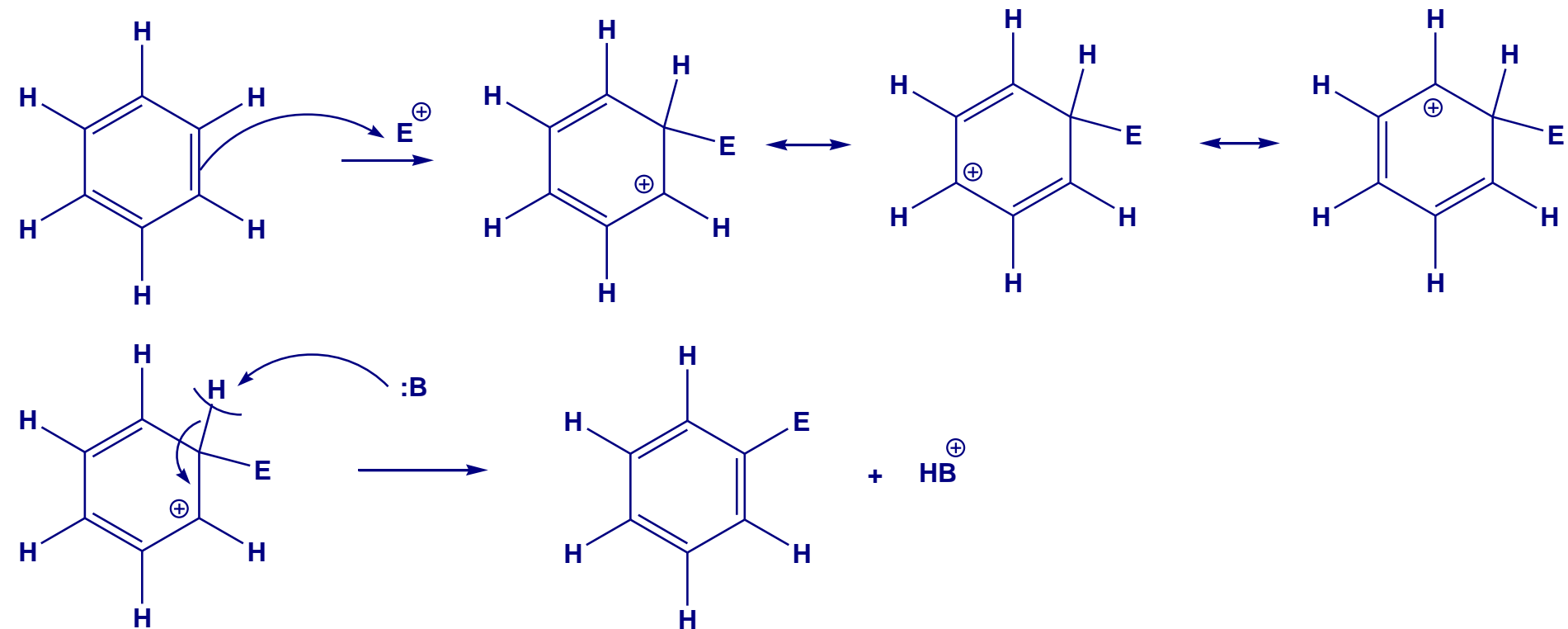
kwasy *para*-nitrobenzoesowy

kwasy 4-nitrobenzoesowy

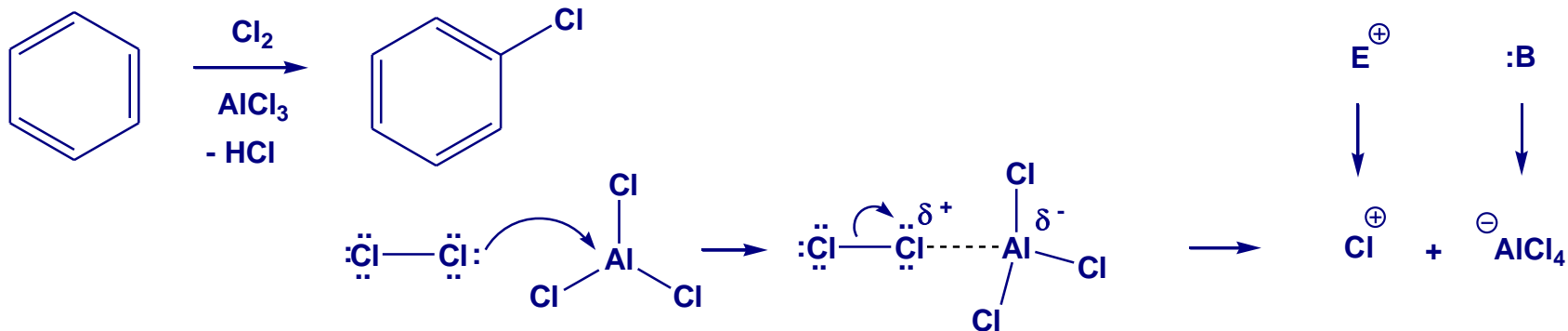


kwasy benzoesowy

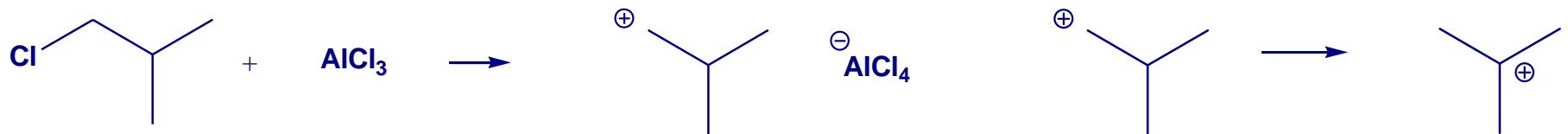
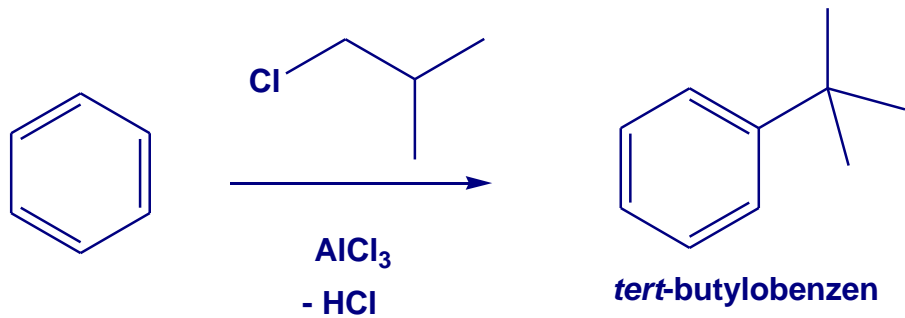
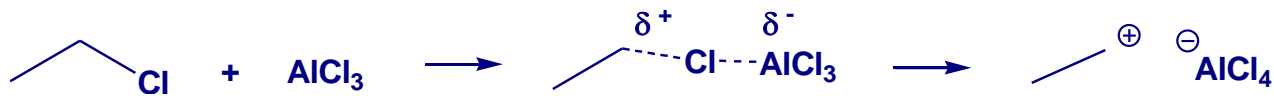
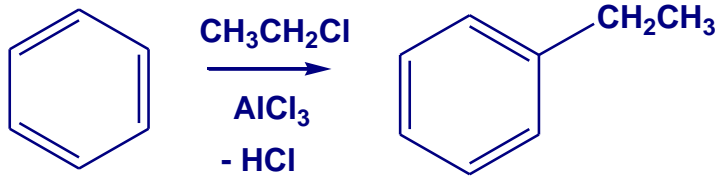
## Substytucja elektrofilowa w układzie aromatycznym



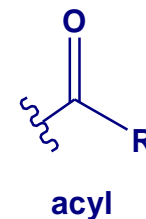
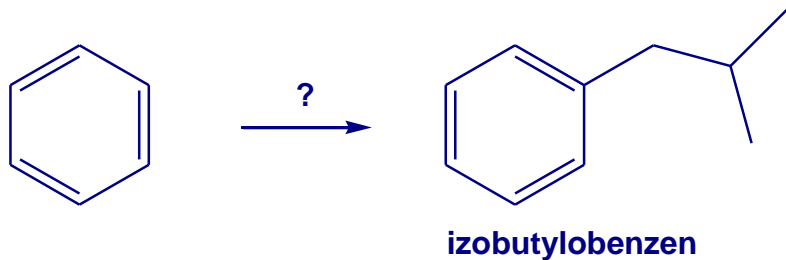
## Chlorowanie Friedla - Craftsa



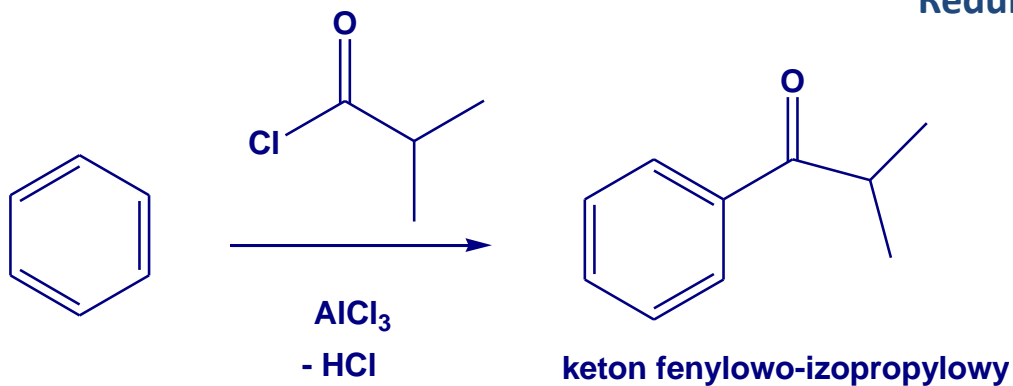
# Alkylowanie Friedla - Craftsa



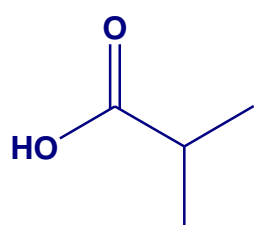
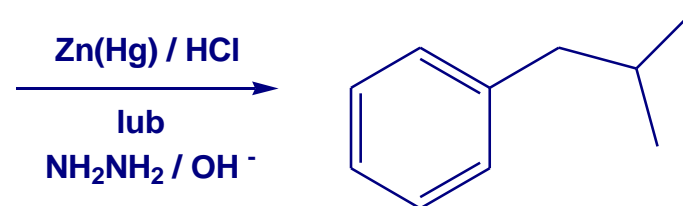
## Jak otrzymać izobutylobenzen z benzenu?



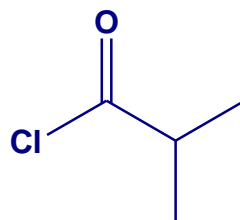
## Acylowanie Friedla - Craftsa



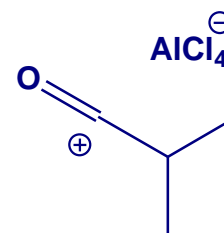
## Redukcja Clemmensena lub Wolffa - Kiznera



kwask 2-metylopropionowy



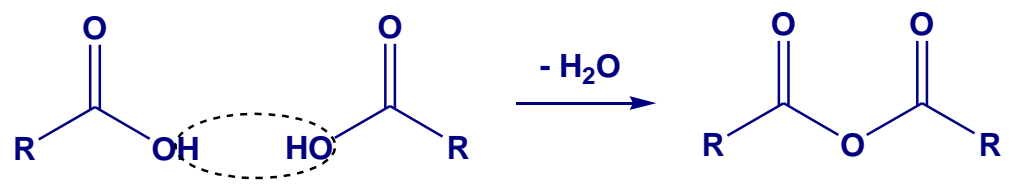
chlorek kwasu  
2-metylopropionowego



kation acyliowy

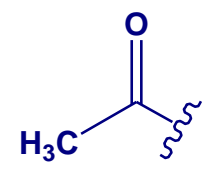
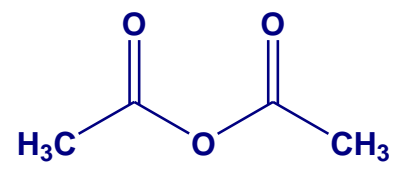
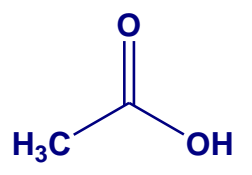


# Bezwodniki kwasów karboksylowych jako reagenty w acylowaniu Friedla - Craftsa



kwas karboksylowy

bezwodnik kwasu karboksylowego

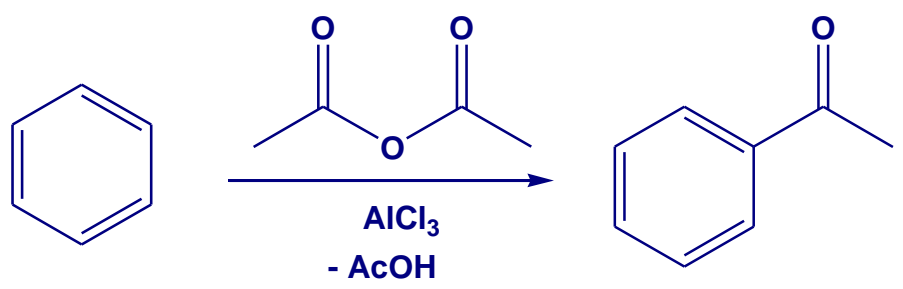


Ac<sub>2</sub>O

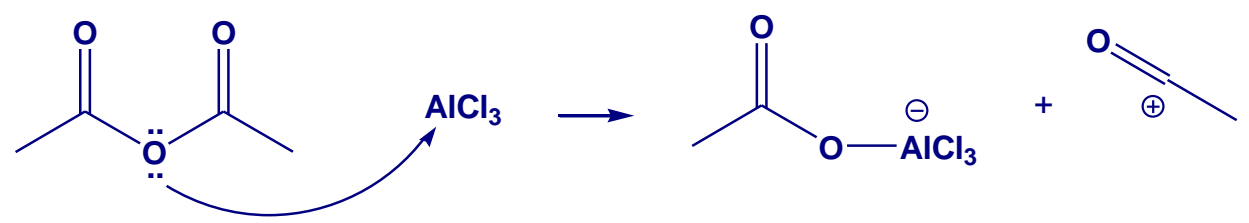
kwas octowy

bezwodnik kwasu octowego

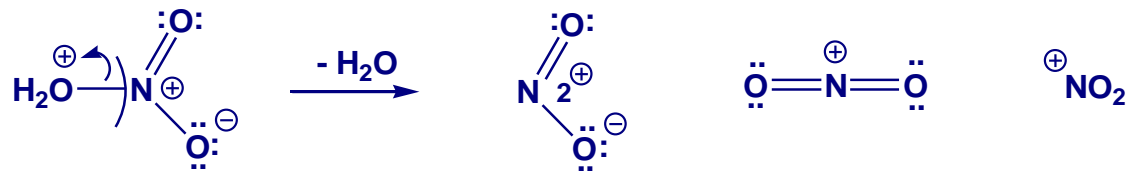
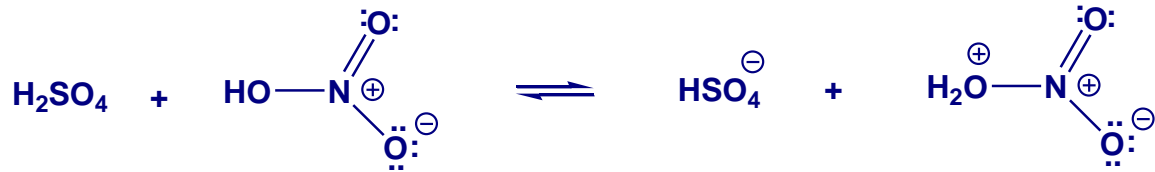
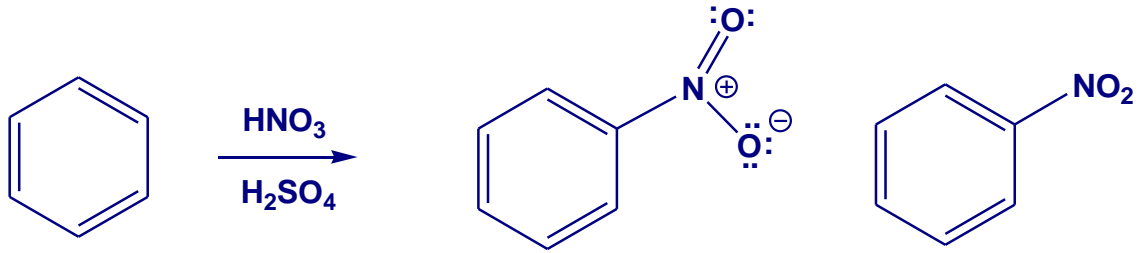
Ac acetyl



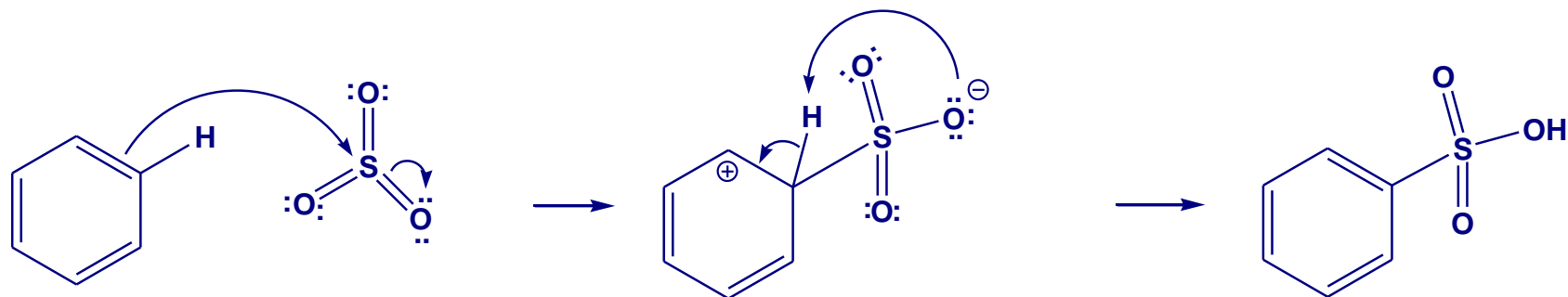
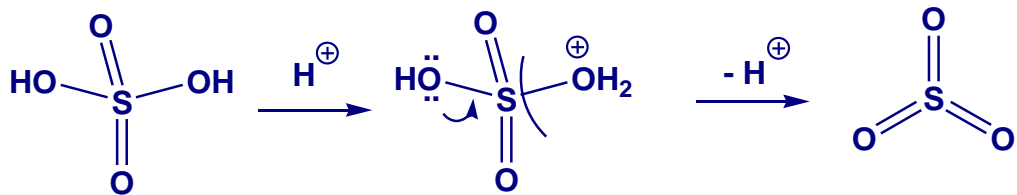
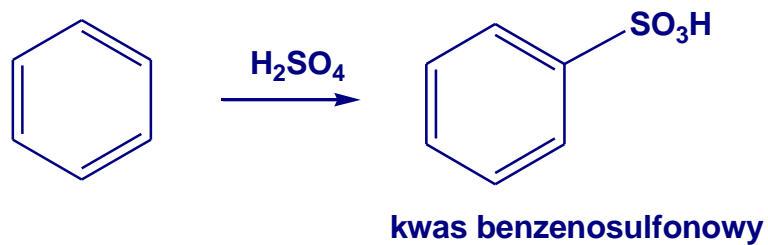
keton fenylowo - metylowy (acetofenon)



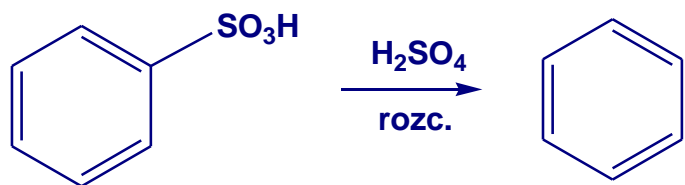
# Nitrowanie



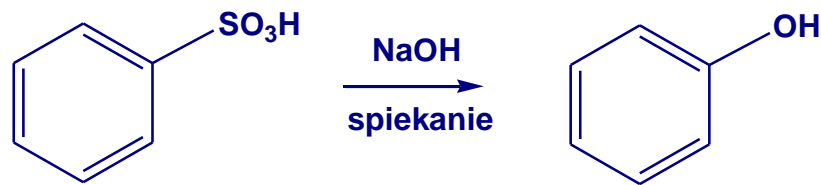
## Sulfonowanie



## Desulfonowanie

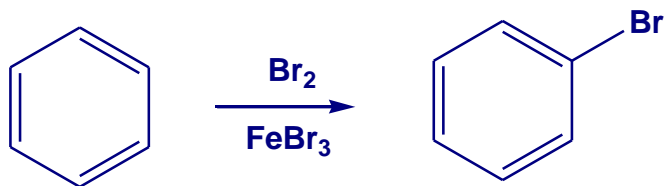


## Synteza fenolu

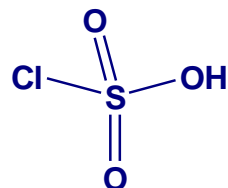


# Przykłady reakcji podstawienia elektrofilowego z udziałem benzenu

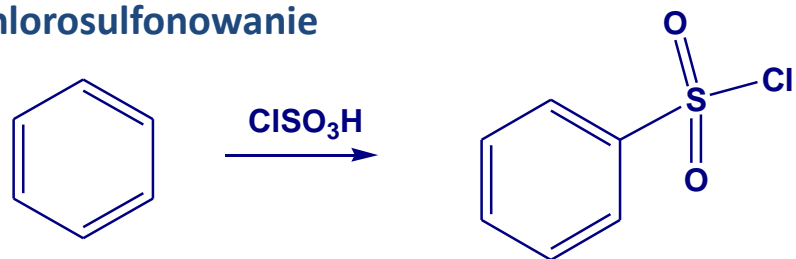
## Halogenowanie



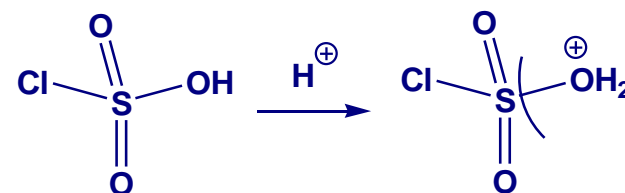
## Reakcje z kwasem chlorosulfonowym



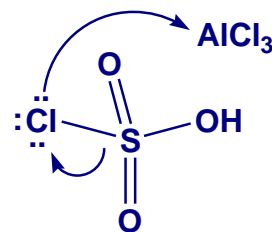
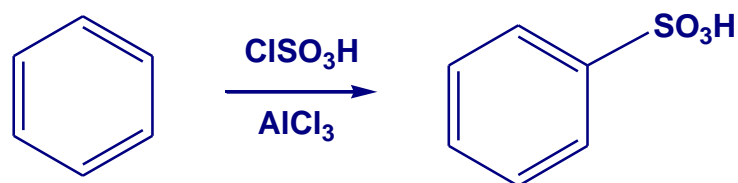
## Chlorosulfonowanie



kwas benzenochlorosulfonowy

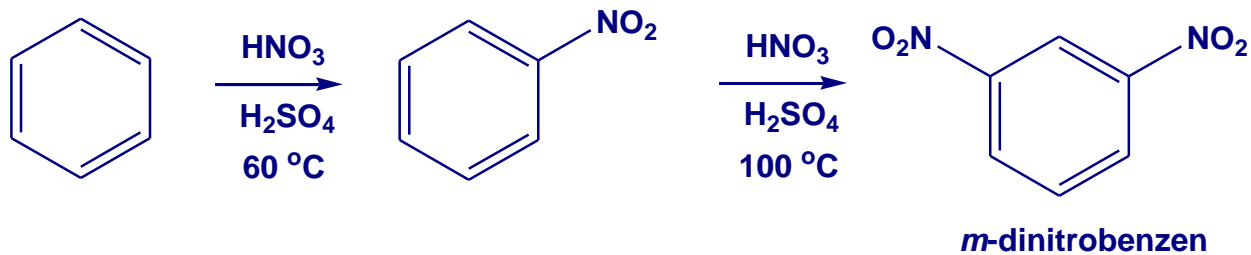
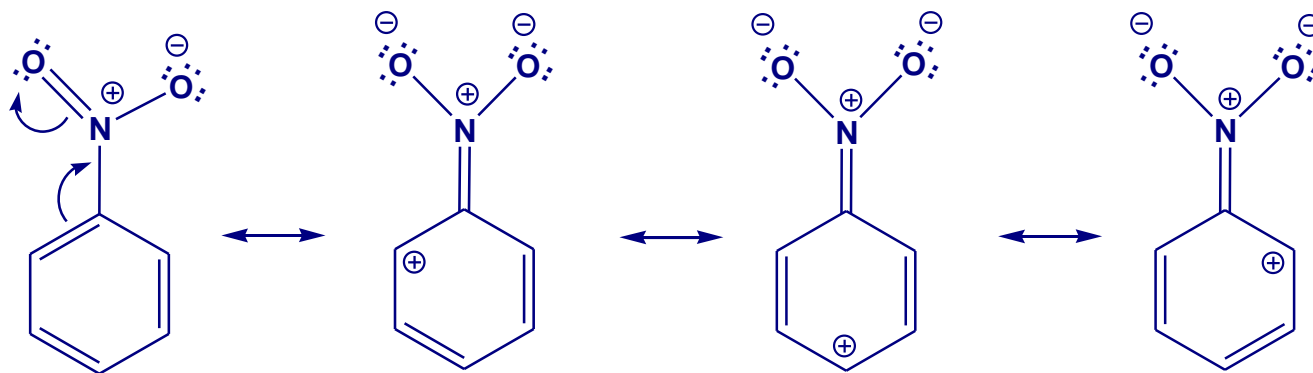


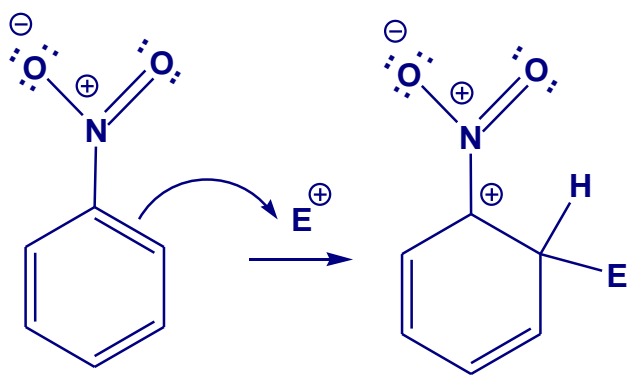
## Sulfonowanie



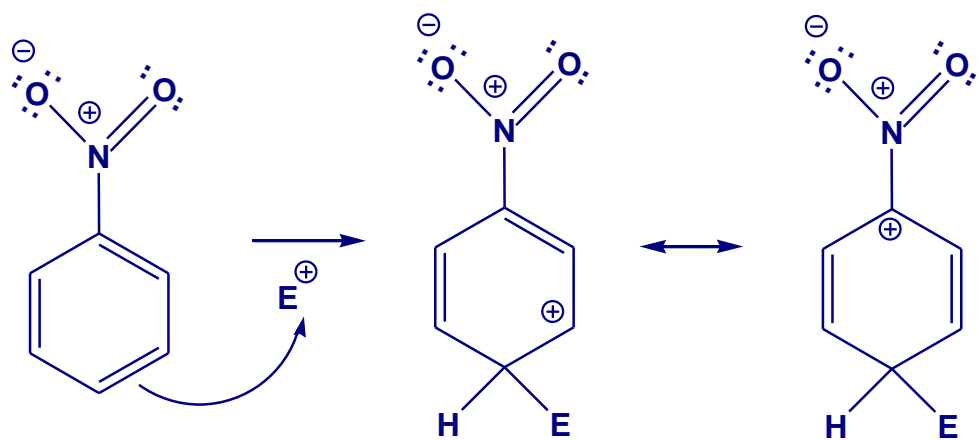
## Wpływ podstawnika na kierunek reakcji substytucji elektrofilowej S<sub>E</sub>

Grupa nitrowa jest podstawnikiem elektronoakceptorowym, EWG – *electron withdrawing group*. Obniża gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym benzenu w sposób mezomeryczny (efekt – M) oraz indukcyjny (efekt – I).

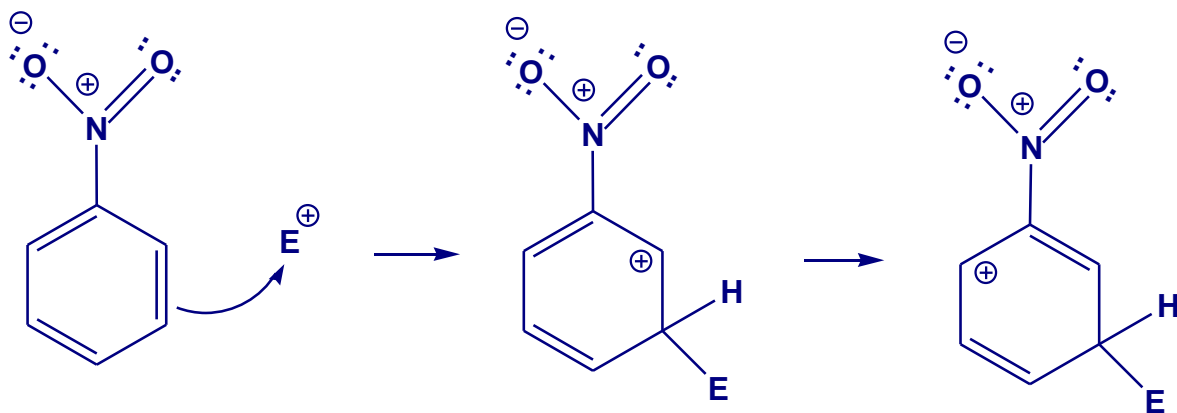




**bardzo niestabilny**

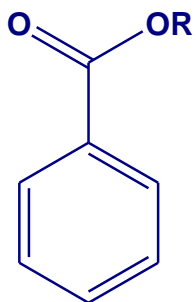
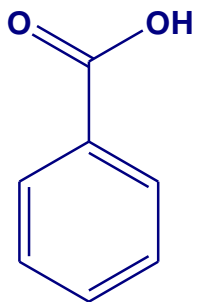


**bardzo niestabilny**

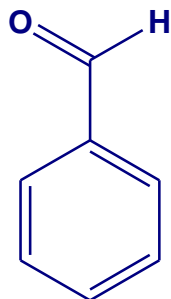


Podstawniki o podobnym efekcie do grupy nitrowej – dezaktywują na S<sub>E</sub> i kierują w *meta*

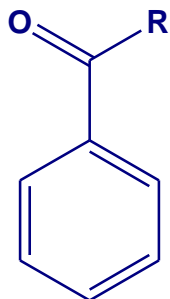
Grupa karboksylowa



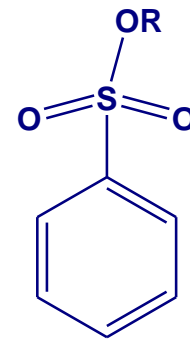
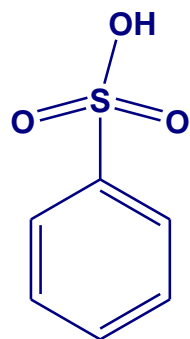
Grupa aldehydowa



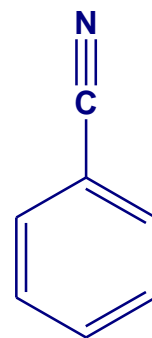
Grupa ketonowa



Grupa sulfonowa



Grupa cyjankowa

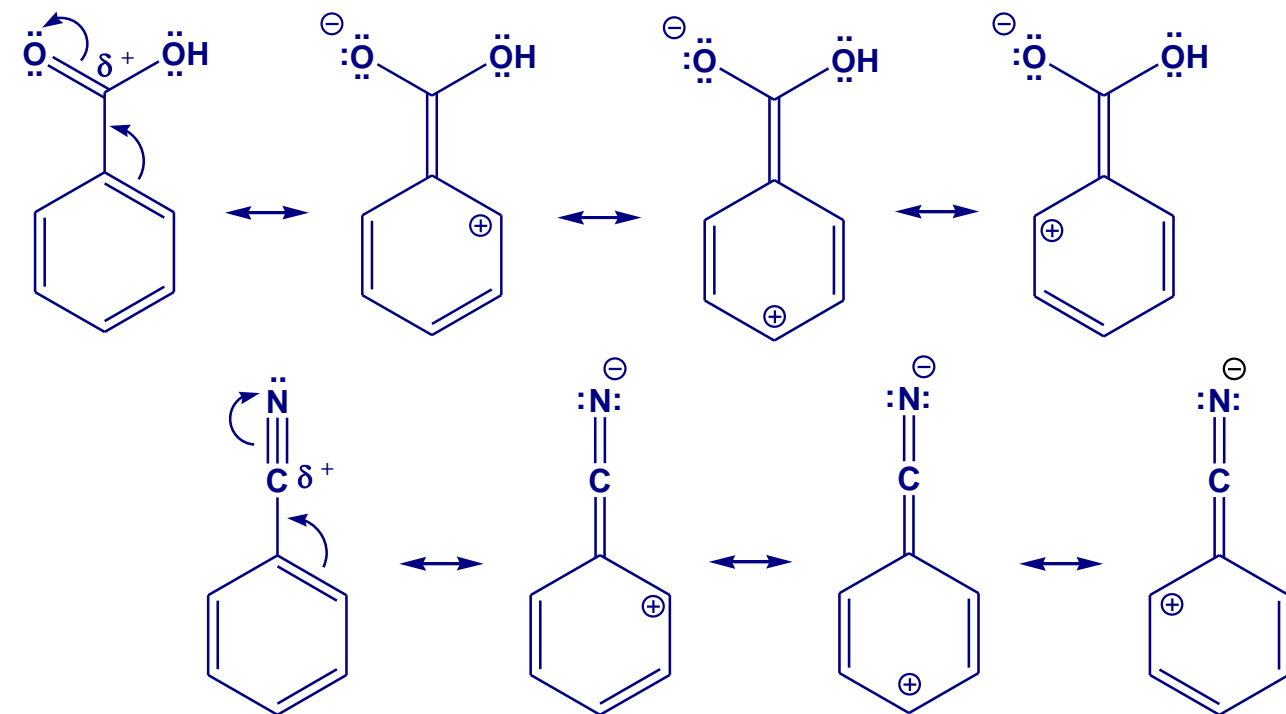


Aromatyczne kwasy karboksylowe i ich pochodne, np. estry

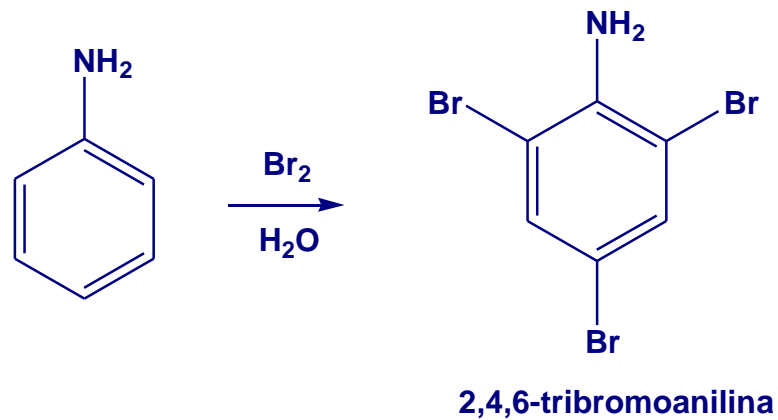
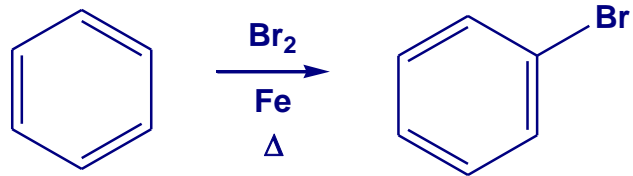
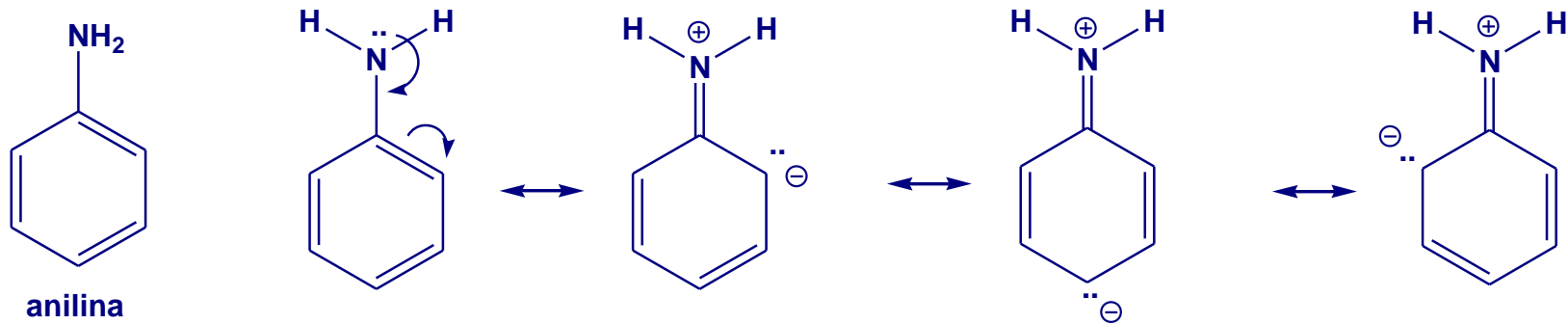
Aromatyczne pochodne karbonylowe

Aromatyczne kwasy sulfonowe i ich pochodne, np. estry

Aromatyczne cyjanki (nitryle)

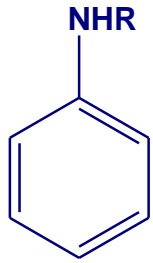


Grupa aminowa jest podstawnikiem elektronoakceptorowym, EDG – *electron donating group*. Zwiększa gęstość elektronową w pierścieniu aromatycznym benzenu w sposób mezoemeryczny (efekt + M).

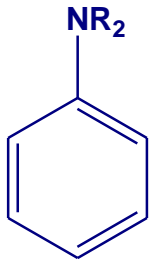




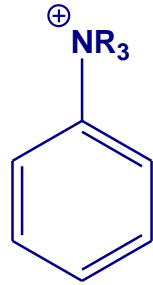
Podstawniki o podobnym efekcie do grupy aminowej – aktywują na  $S_E$  i kierują w *orto* oraz *para*



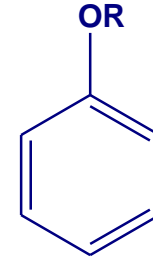
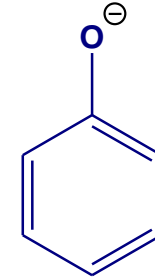
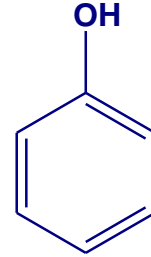
pochodne amin aromatycznych



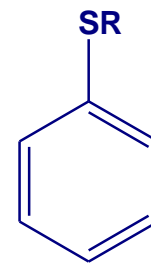
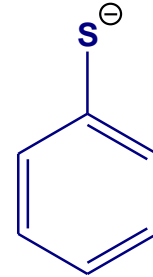
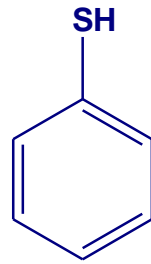
ale nie:



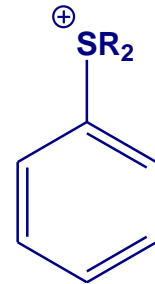
sole amoniowe



fenole i ich sole oraz pochodne eterowe

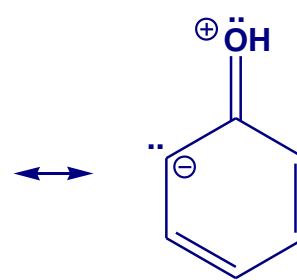
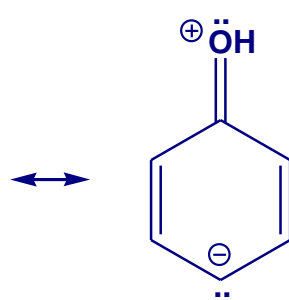
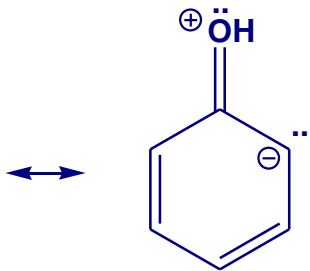
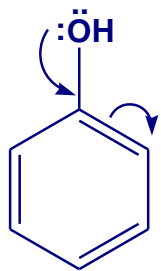


ale nie:



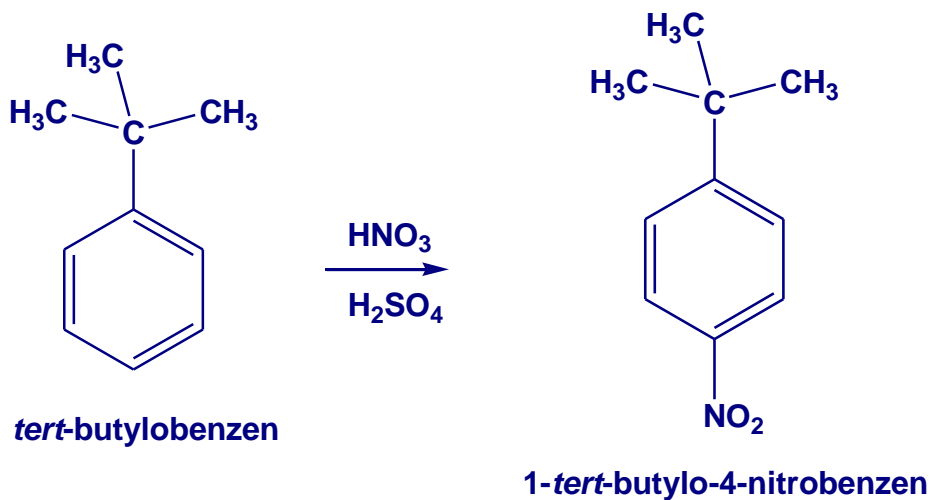
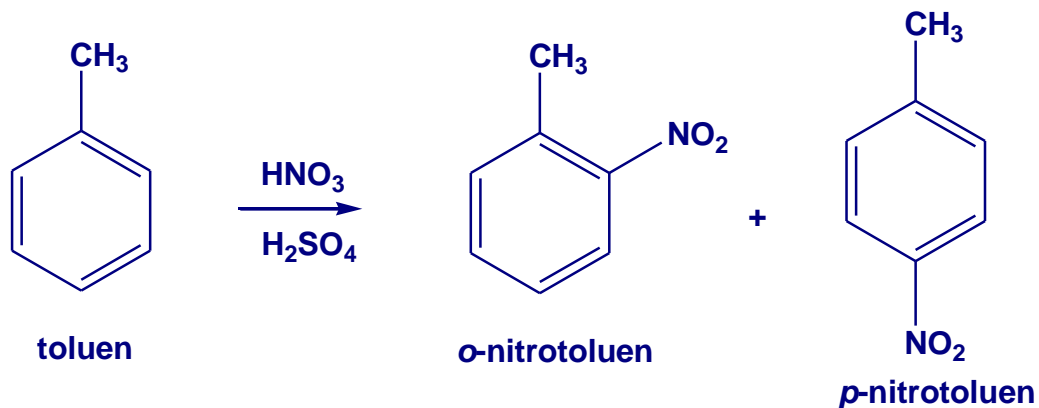
arylotiole i ich sole oraz pochodne sulfidowe

sole sulfoniowe

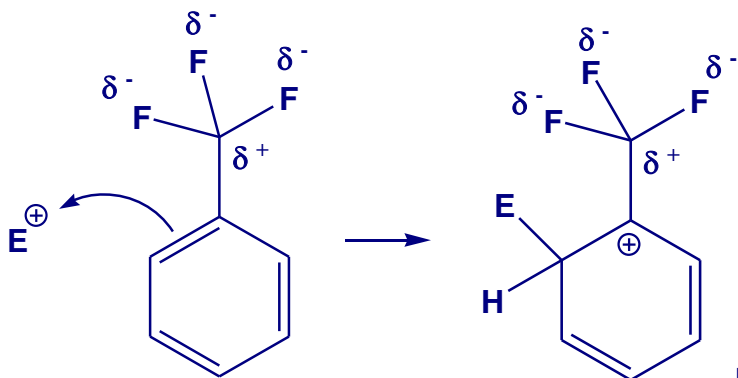


Podstawniki alkilowe i aryłowe wykazują lekką aktywację na  $S_E$  (efekt indukcyjny +I) oraz kierują w pozycje *orto* oraz *para*.

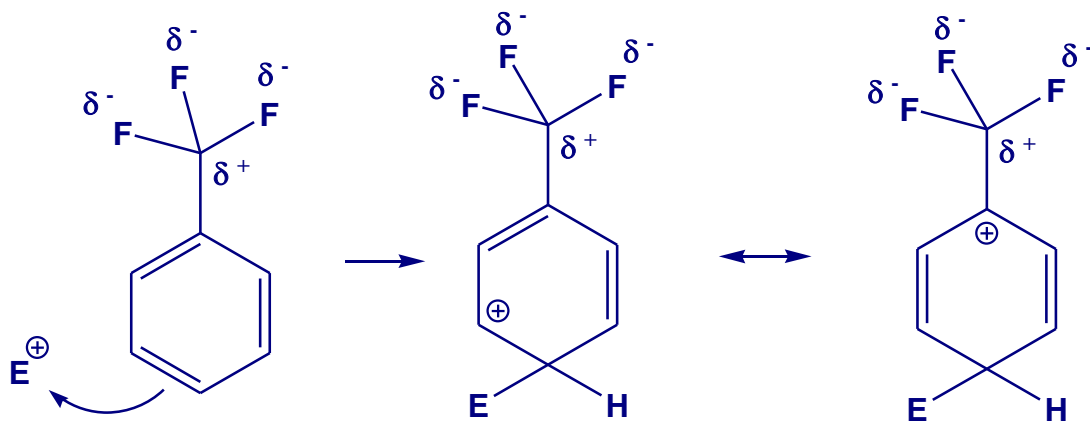
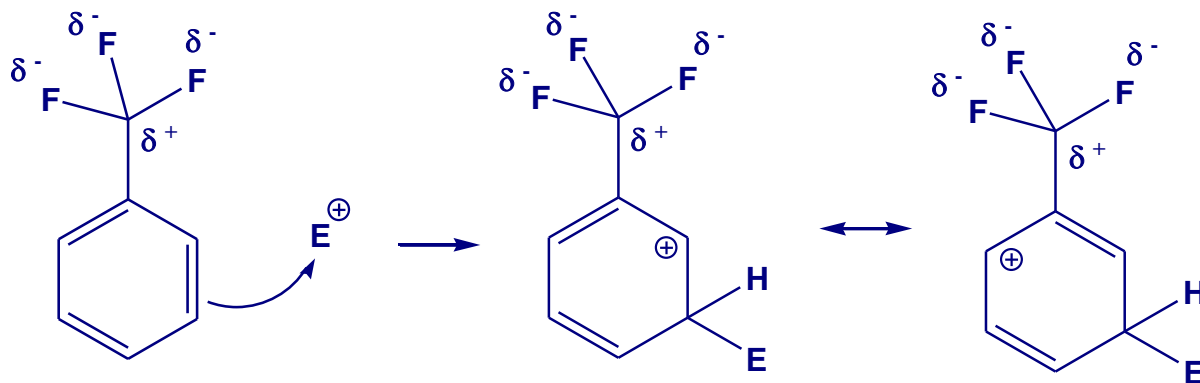
Przy czym im podstawnik większy objętościowo, tym atak na pozycję *orto* jest utrudniony z powodów sterycznych.



W przeciwieństwie do grupy metylowej  $-CH_3$ , grupa trifluorometylowa  $-CF_3$  posiada silny efekt indukcyjny dezaktywujący ( $-I$ ) ze względu na wysoką elektroujemność atomów fluoru. Reakcja utrudnionej substytucji elektrofilowej  $S_E$  zachodzi w pozycji *meta*.

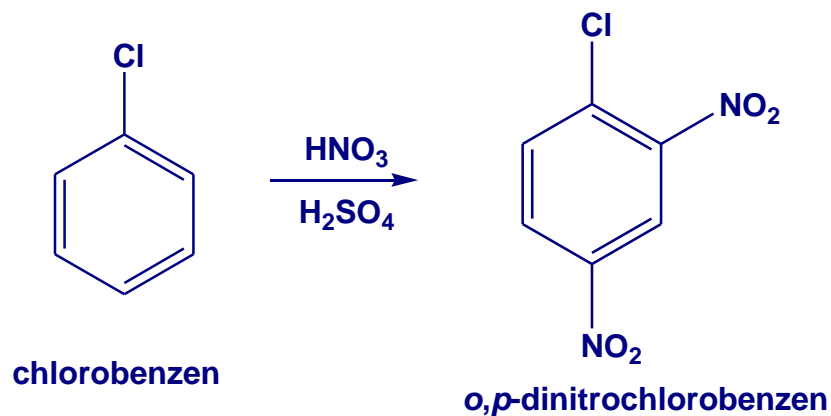
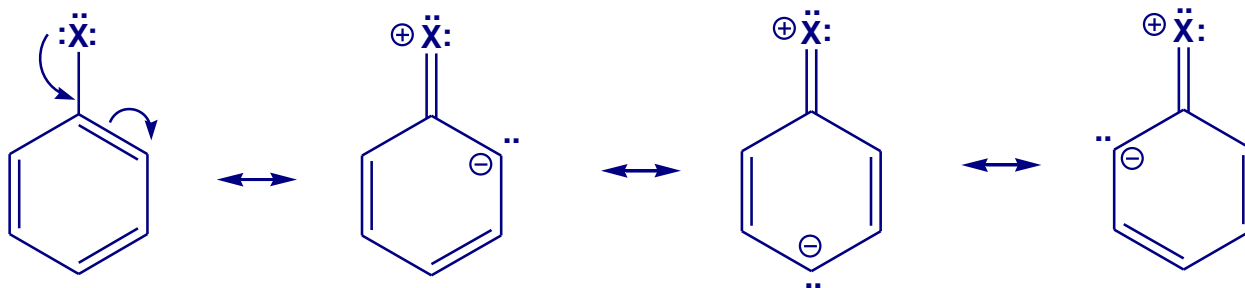


niekorzystna struktura rezonansowa



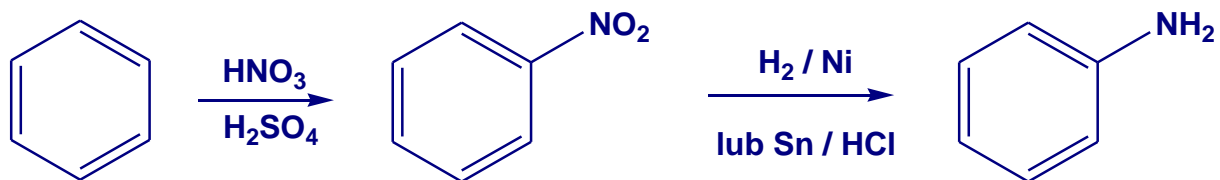
niekorzystna struktura rezonansowa

Atomy halogenów (fluorowce F, Cl, Br, I) ze względu na znaczną elektroujemność dezaktywują indukcyjnie pierścień aromatyczny benzenu na  $S_E$  (efekt  $-I$ ), a za względu na wolne pary elektronowe kierują w pozycje orto i para (efekt  $+M$ )

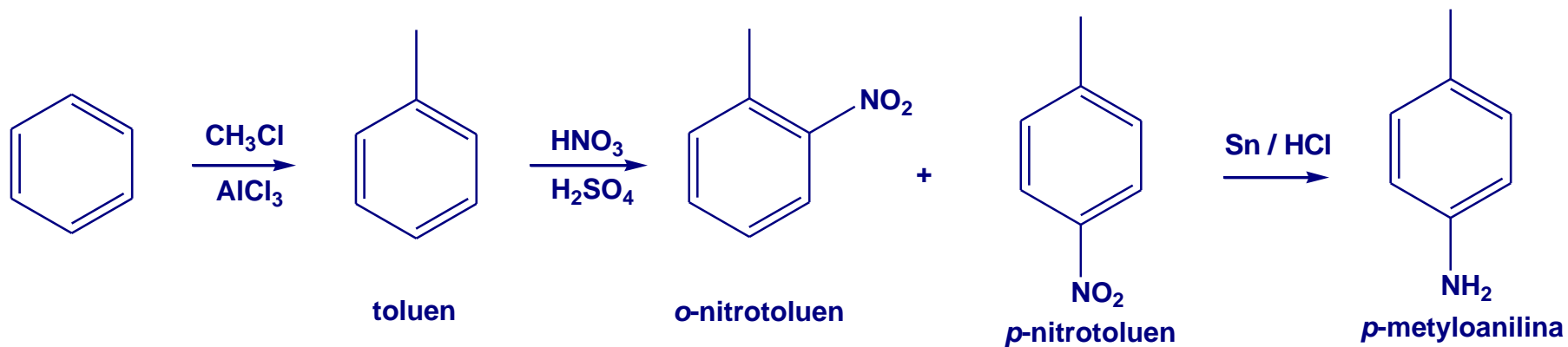
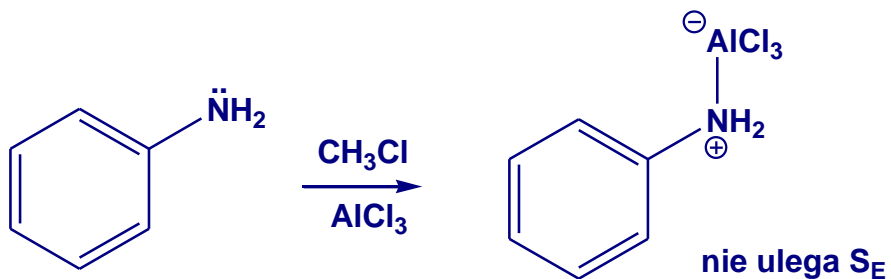


# Przykłady reakcji związków aromatycznych

## Synteza aniliny z benzenu

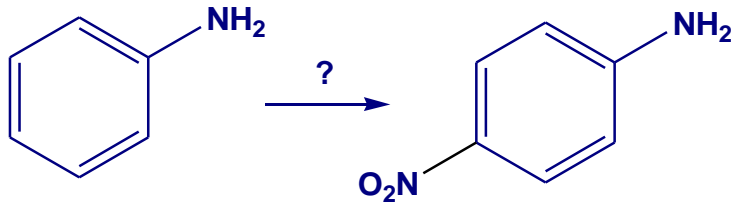


## Jak otrzymać *p*-metyloanilinę z aniliny?

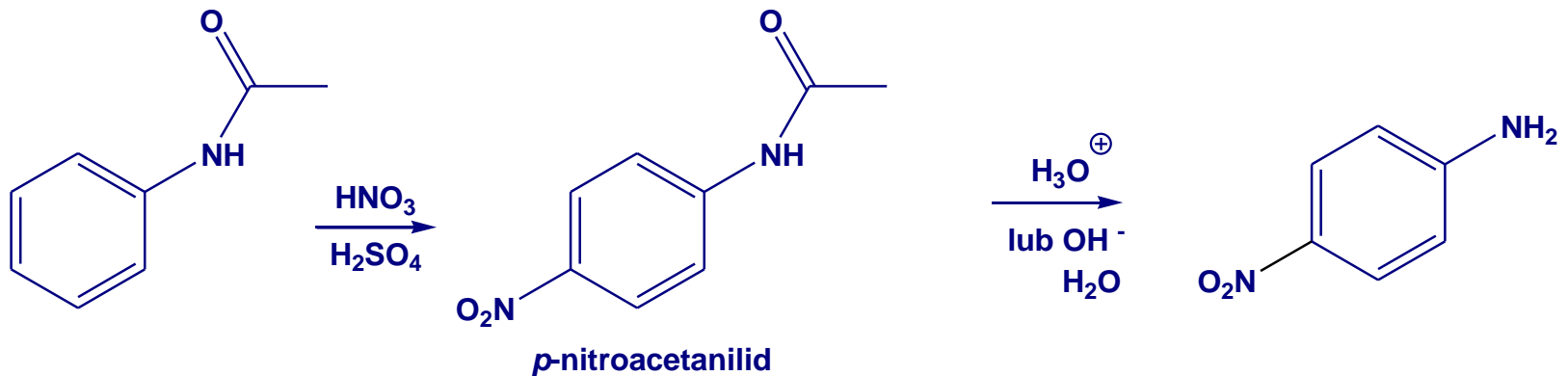
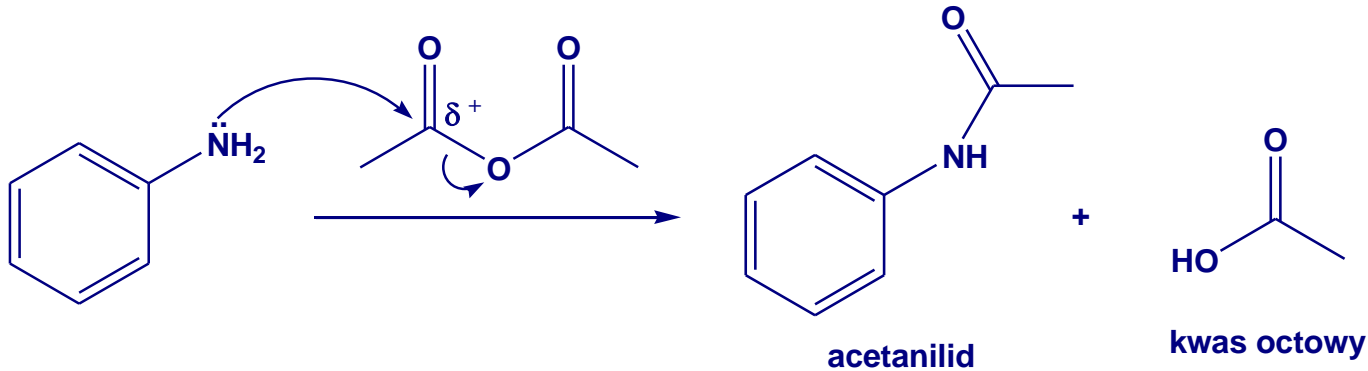


Rozdziel izomerów

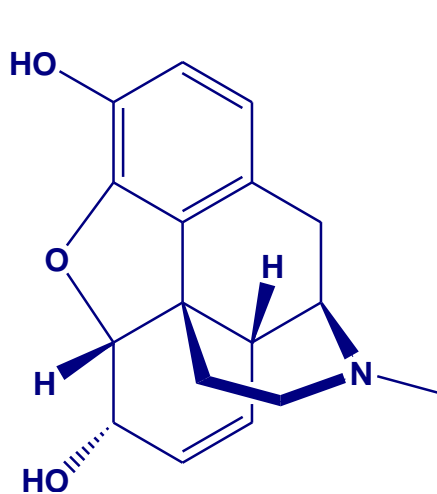
## Ochrona funkcji funkcyjnej na przykładzie syntezy *p*-nitroaniliny



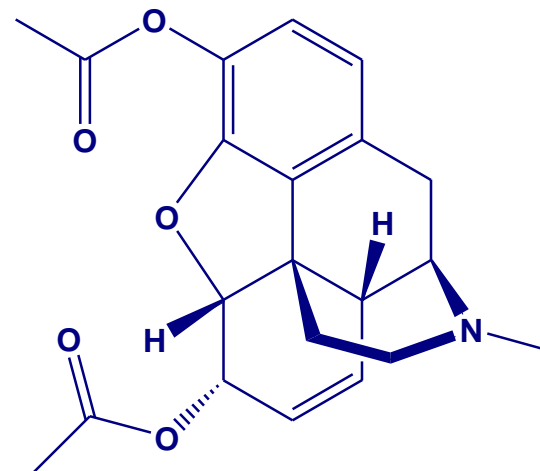
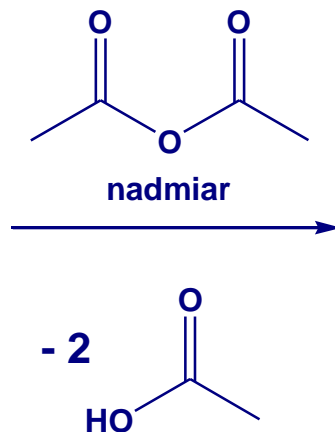
Ze względu na reaktywność nie poddaje się aniliny bezpośredniemu nitrowaniu. Rozwiązaniem jest ochrona grupy aminowej poprzez acylowanie bezwodnikiem octowym



# Acylowanie - przykład

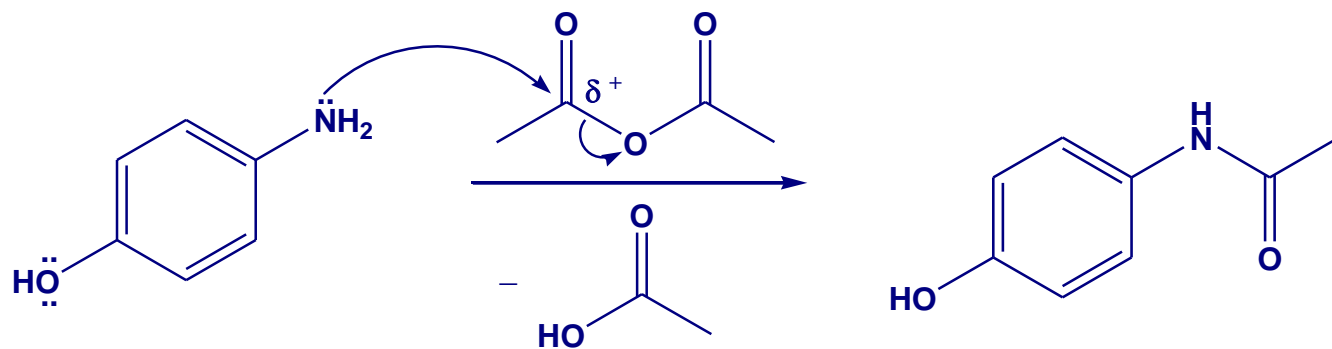
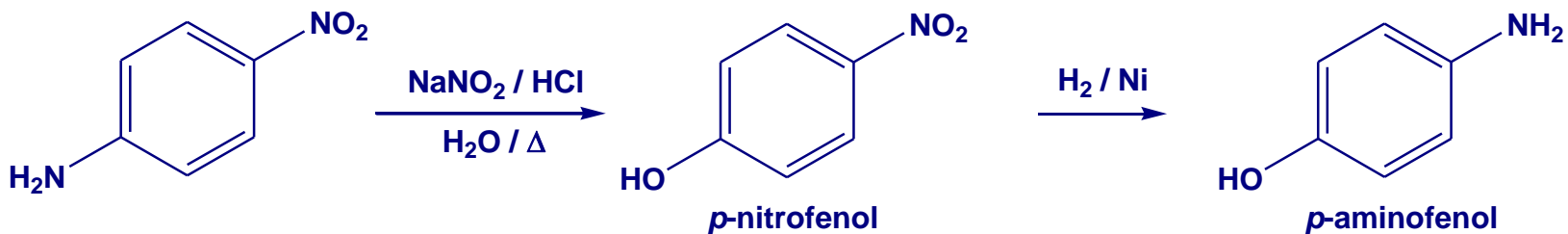
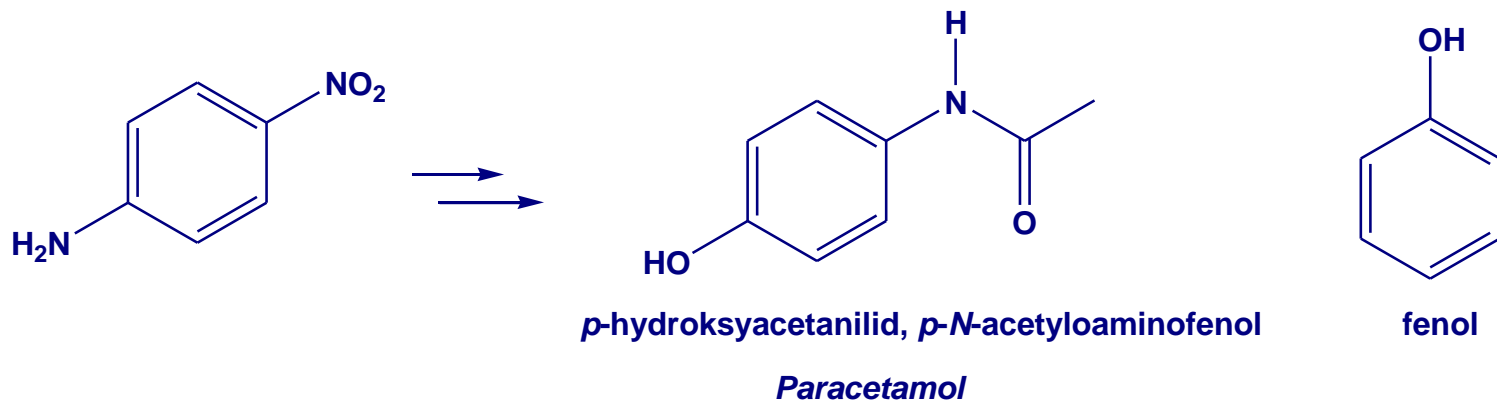


Morfina



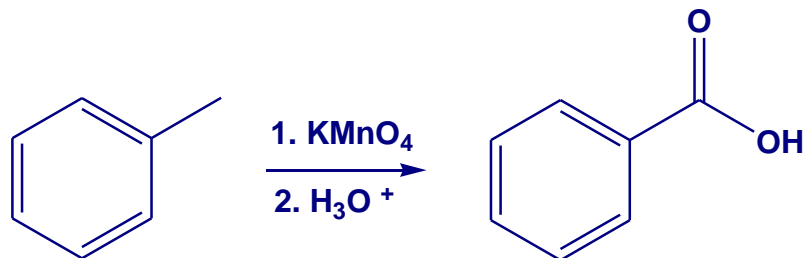
Heroina

# Jak otrzymać *Paracetamol* z *para*-nitroaniliny?



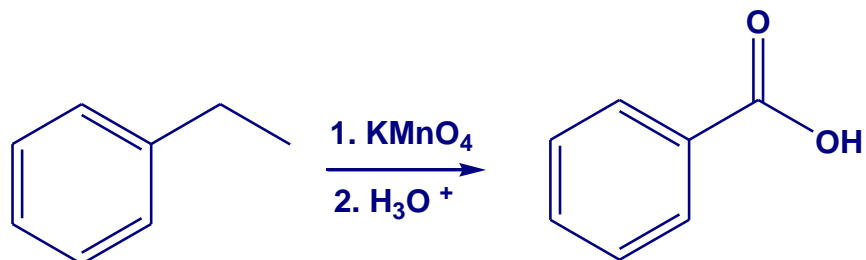


## Utlenianie alkilowych pochodnych benzenu



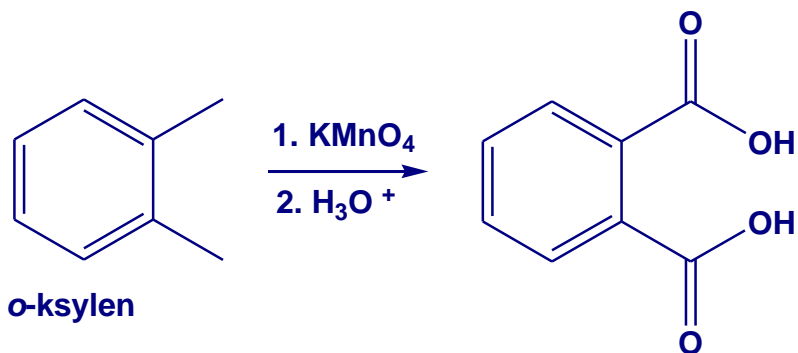
toluen

kwask benzoesowy



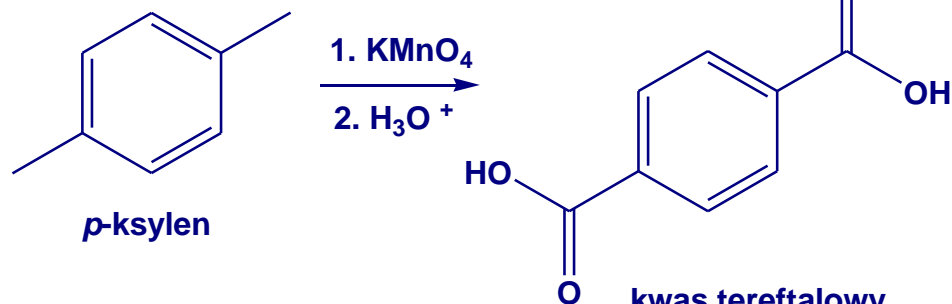
etylobenzen

kwask benzoesowy



o-ksylen

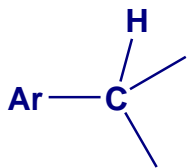
kwask ftalowy



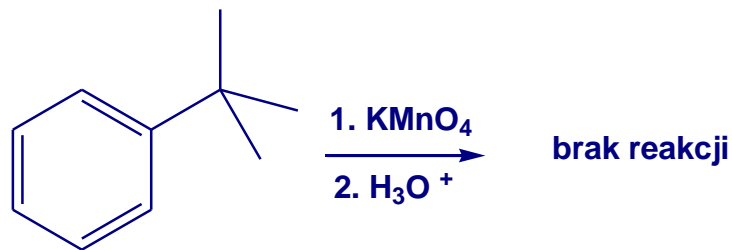
p-ksylen

kwask tereftalowy

Reakcja wymaga w strukturze substratu przynajmniej jednego wodoru w pozycji benzylowej

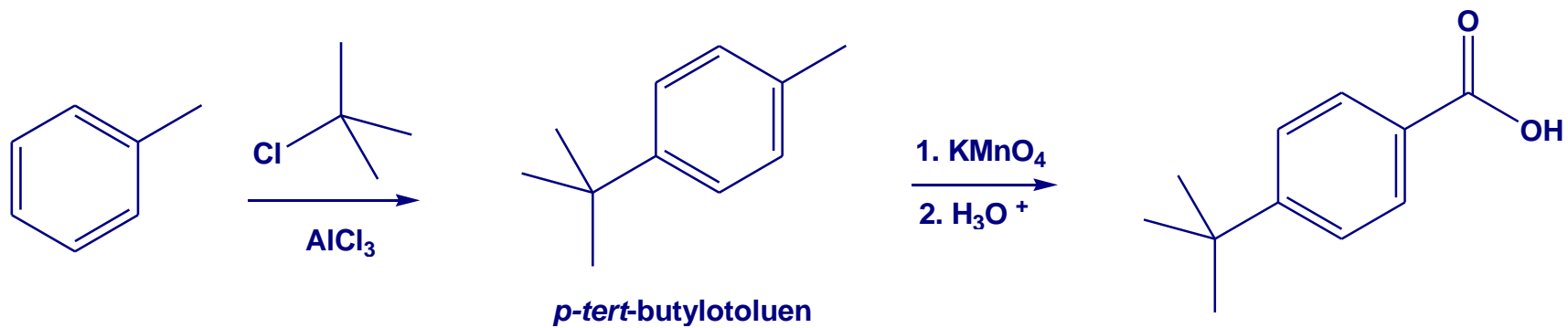
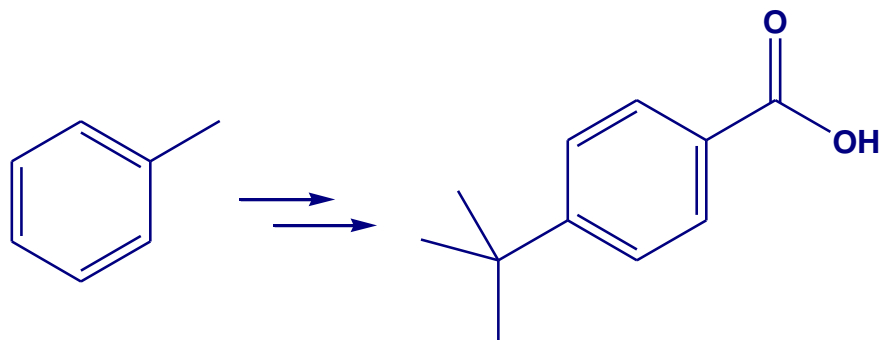


Ar - grupa arylova, czyli pochodna aromatyczna niekoniecznie benzenu

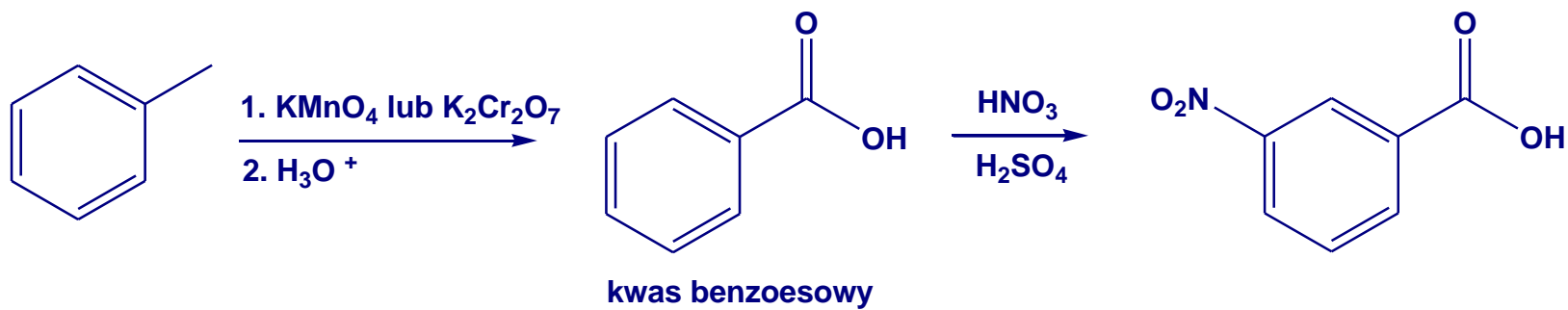
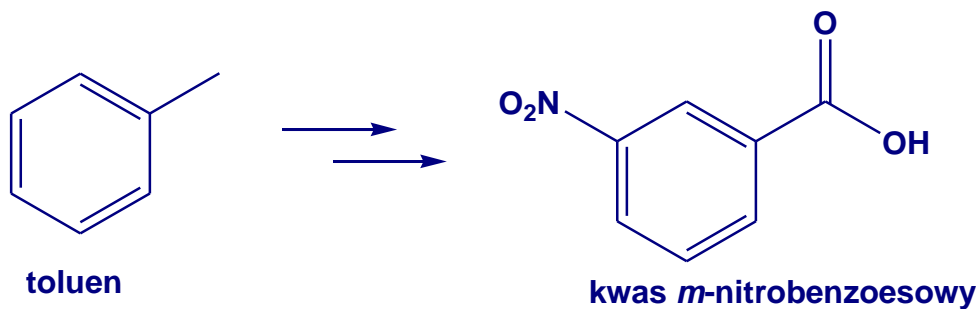


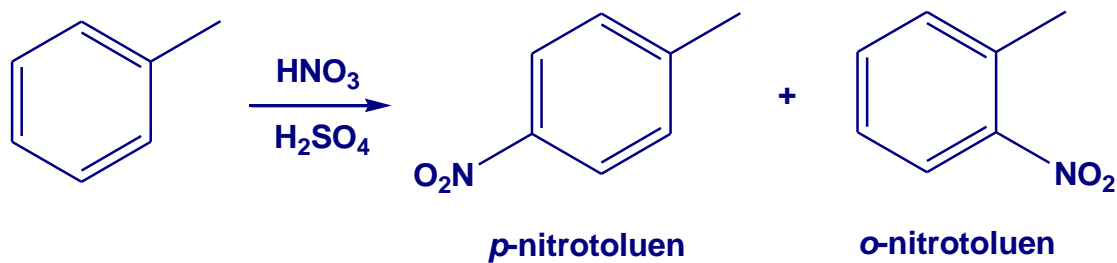
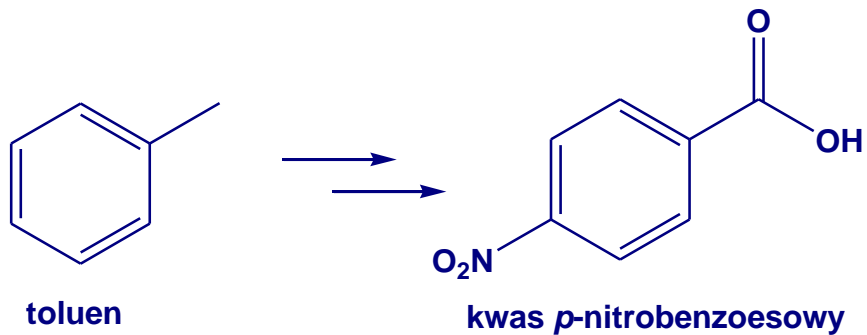
t-butylobenzen

# Przykład: synteza kwasu *p*-*tert*-butylobenzoowego z toluenu

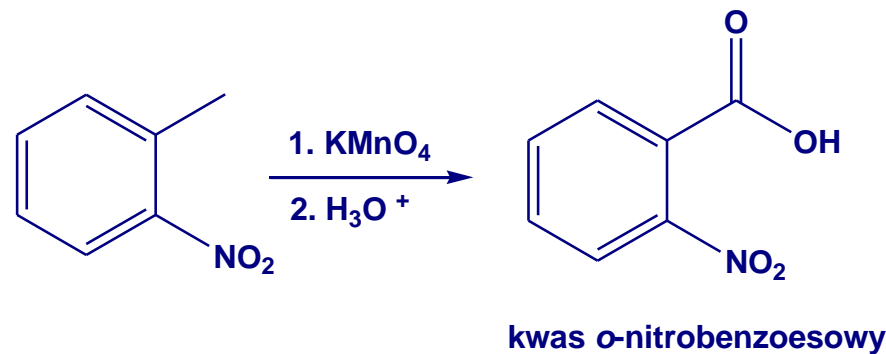
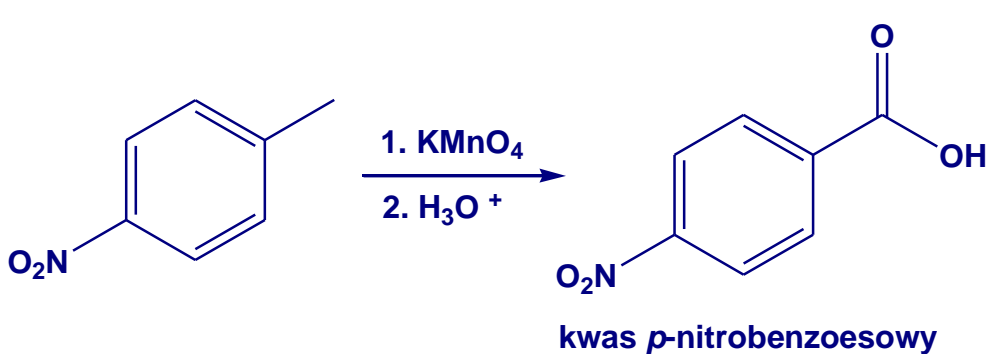


# Wpływ podstawnika na kierunek reakcji podstawienia elektrofilowego S<sub>E</sub>



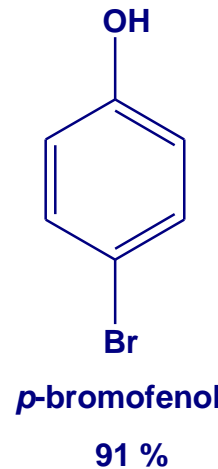
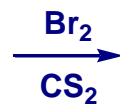
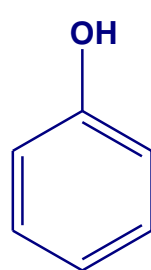
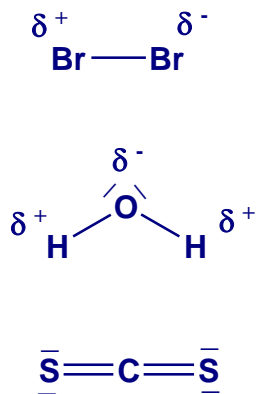
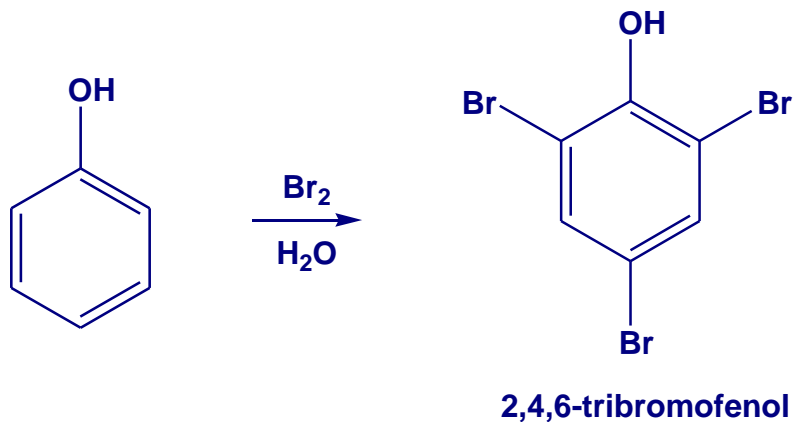


### Rozdział izomerów

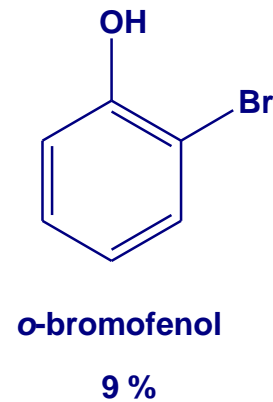


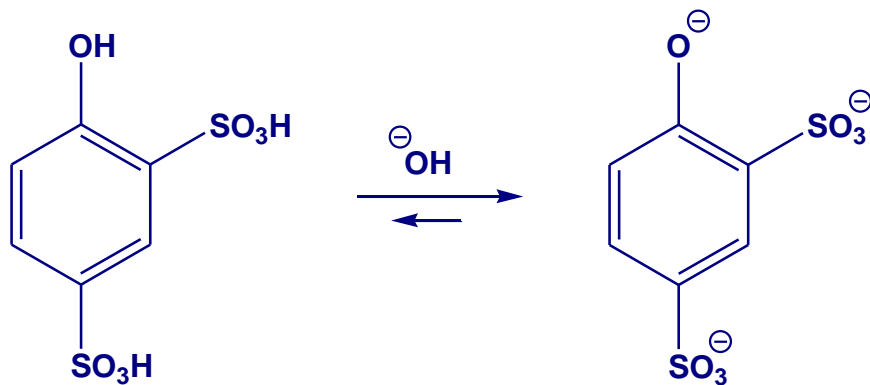
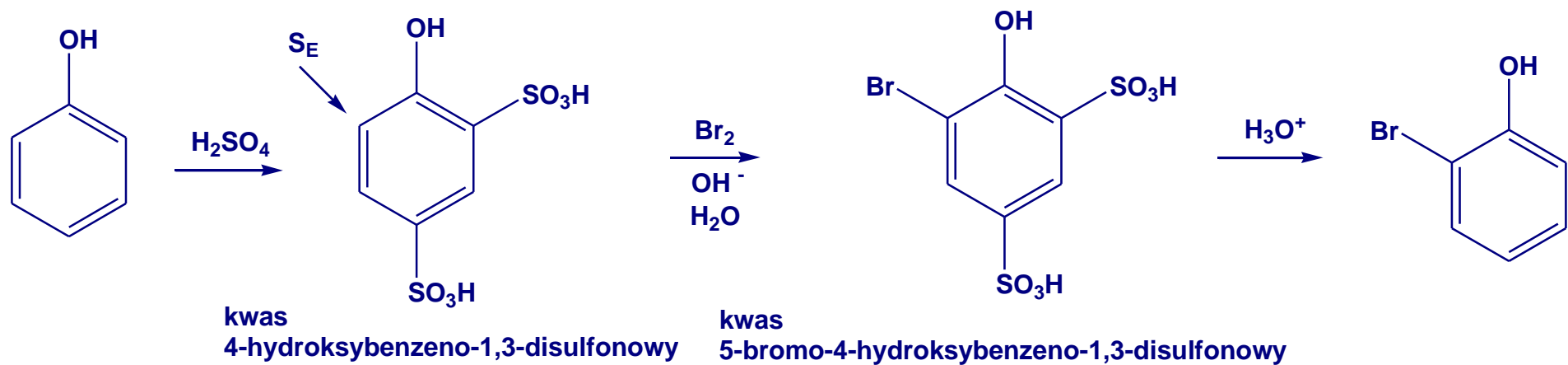
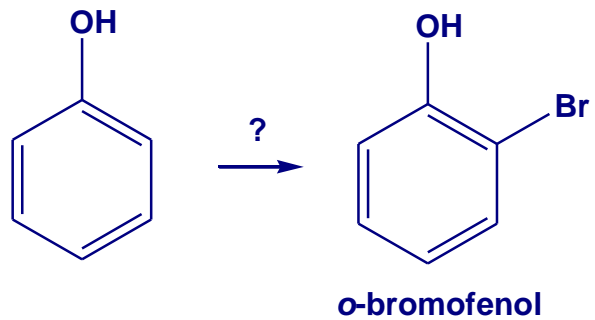
# Reaktywność pierścienia aromatycznego fenolu w reakcjach podstawienia elektrofilowego S<sub>E</sub>

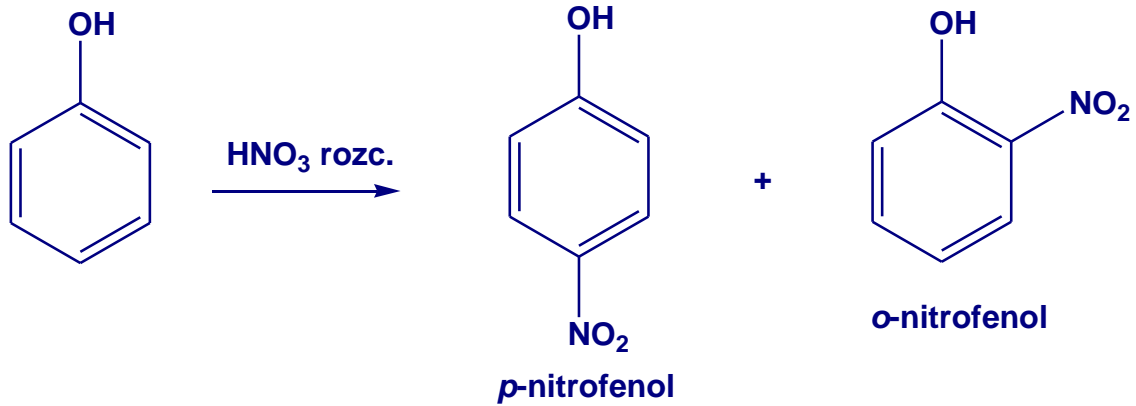
## Wpływ rozpuszczalnika



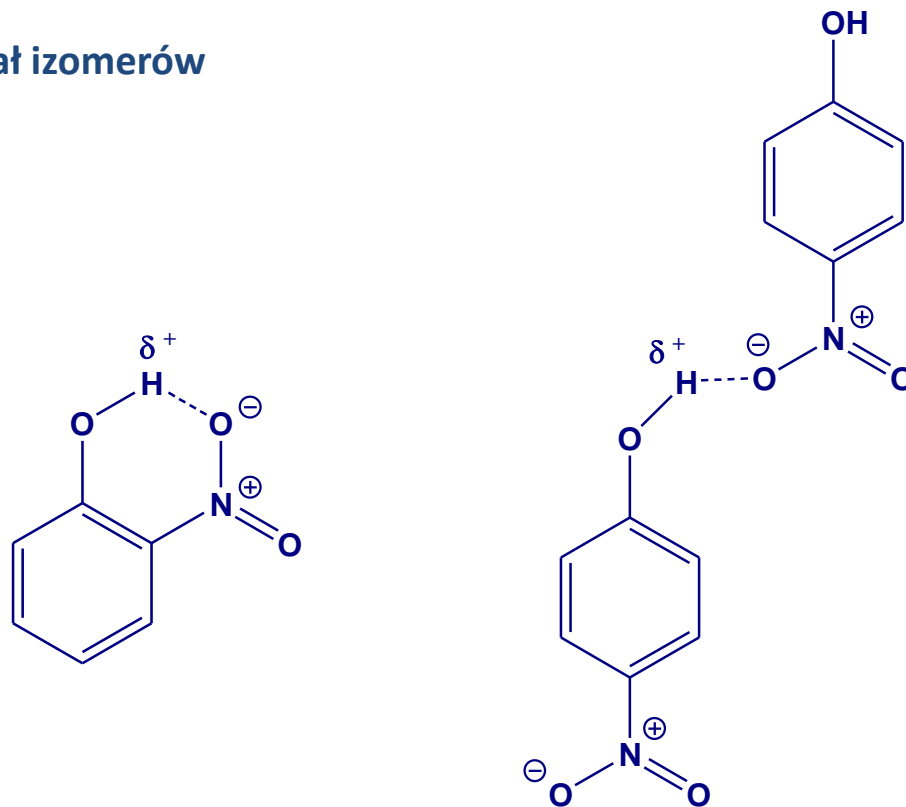
+

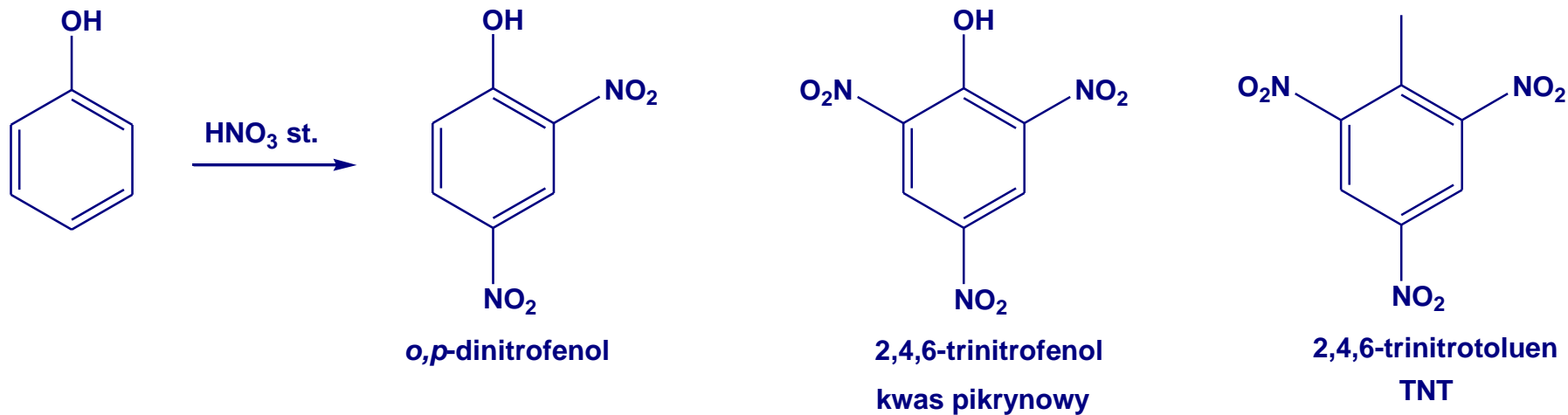






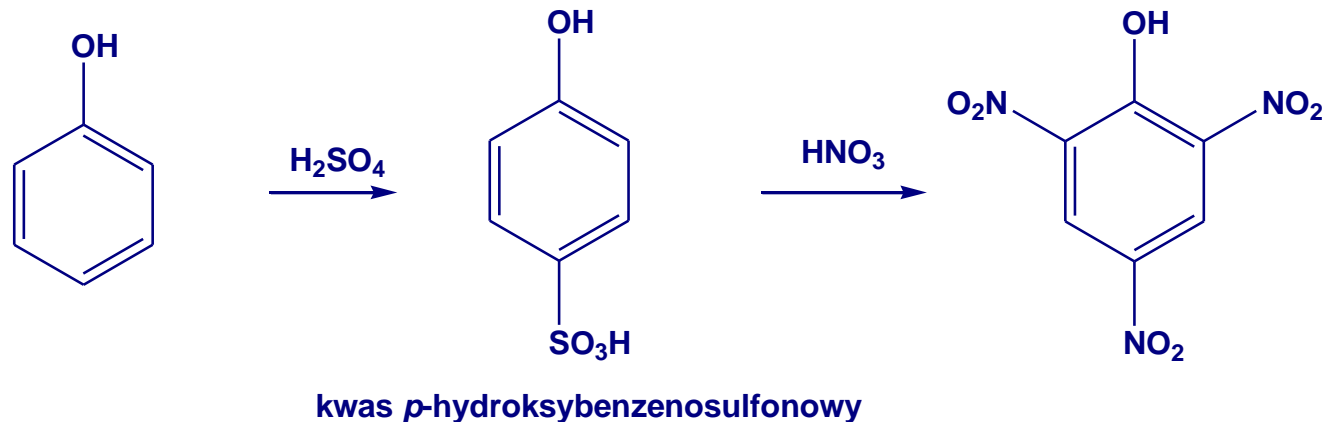
Rozdział izomerów





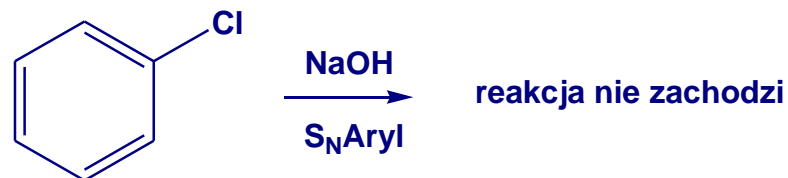
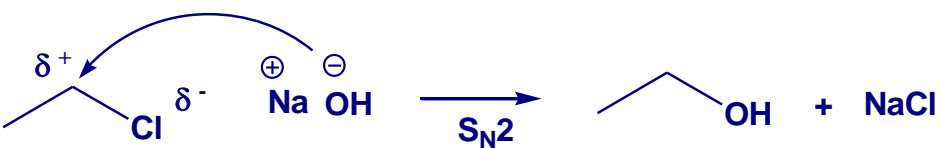
TNT, kwas pikrynowy są przykładami kruszących materiałów wybuchowych. TNT jest nieco bezpieczniejszy zwłaszcza, że kwas pikrynowy z uwagi na reaktywność grupy –OH tworzy niestabilne sole – pikryniany. Np. powstałe przypadkowo pikryniany żelaza (w kontakcie ze stalową aparaturą), czy wapnia (na skutek penetracji gleby) były przyczynami groźnych wybuchów.

O ile TNT daje się otrzymywać poprzez stopniowe nitrowanie toluenu, to bezpośrednie traktowanie fenolu mieszaniną nitrującą stężonych kwasów  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  powoduje jego rozkład.

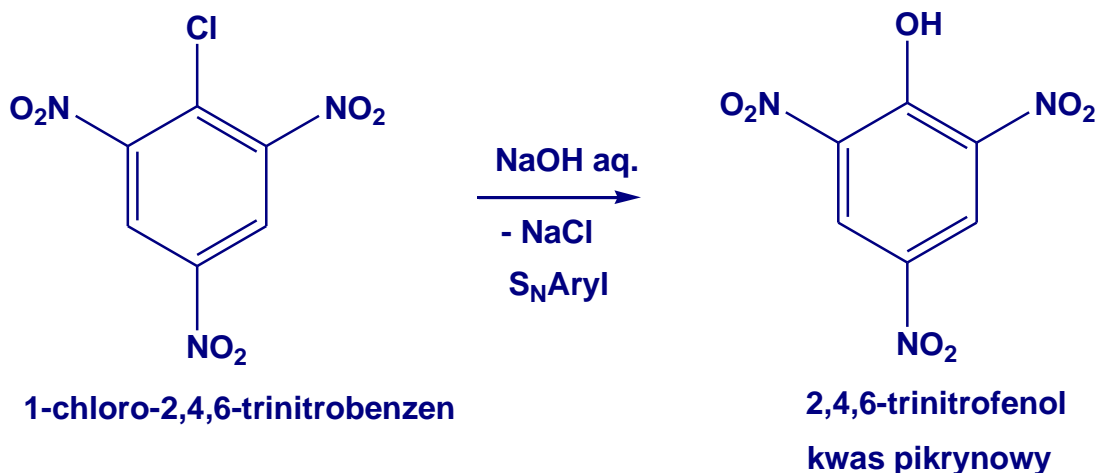




## Substytucja nukleofilowa w układach aromatycznych S<sub>N</sub>Aryl



Podstawienie nukleofilowe w układach aromatycznych wymaga obecności podstawników elektrono akceptorowych (EWG) aby atom węgla, na którym ma zachodzić S<sub>N</sub>Aryl posiadał wystarczające właściwości elektrofilowe (niską gęstość elektronową)



Zarówno 1-chloro-4-nitrobenzen jak i 1-chloro-2,4-dinitrobenzen również dadzą w powyższej reakcji odpowiednie nitrofenole, przy czym reakcje będą wymagały wyższych temperatur i stężeń nukleofila ze względu na słabszą aktywację pierścienia w reakcji S<sub>N</sub>Aryl.