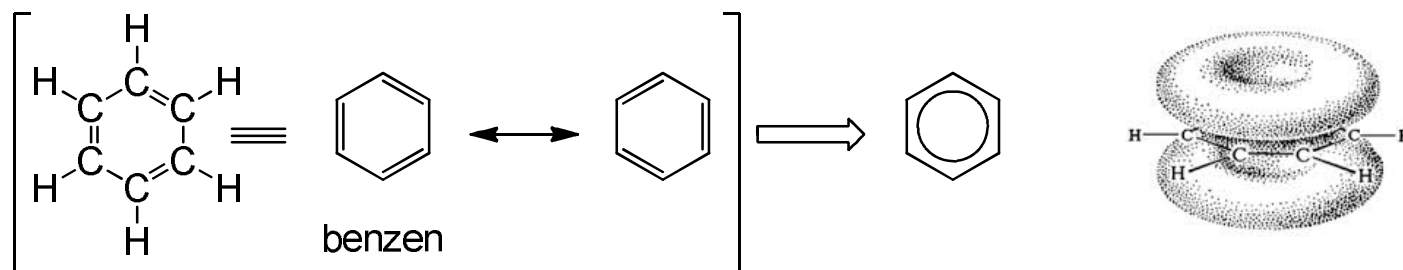
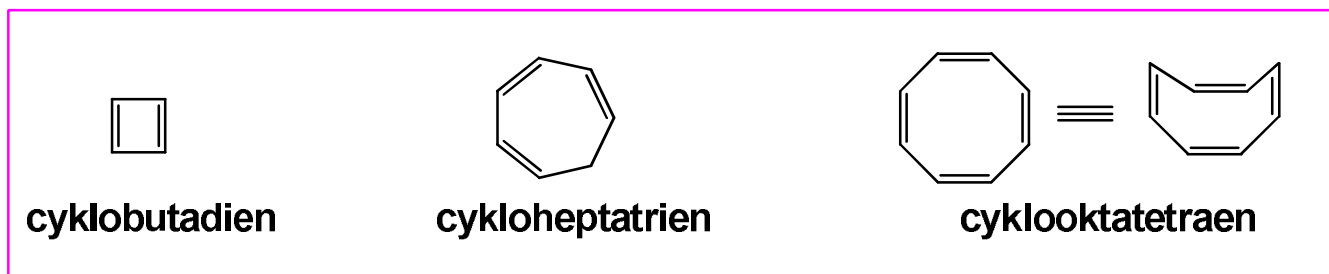


WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

cykliczne węglowodory spełniające warunki aromatyczności:

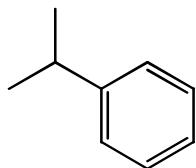


Ale:

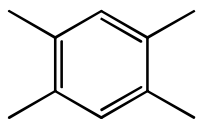


związki niearomatyczne

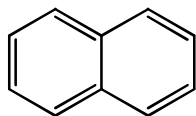
ZWIĄZKI AROMATYCZNE - przykłady



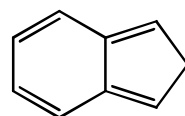
kumen



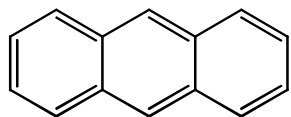
duren



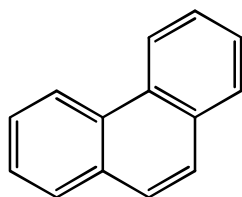
naftalen



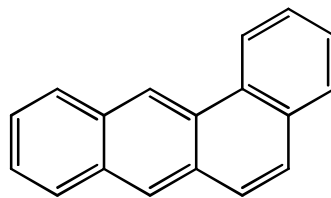
1H-inden



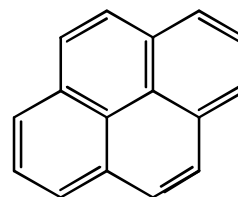
antracen



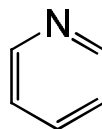
fenantren



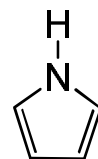
tetrafen



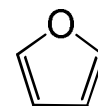
piren



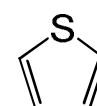
pirydyna !



pirol



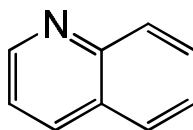
furan



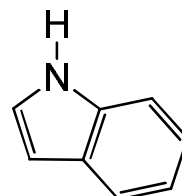
tiofen



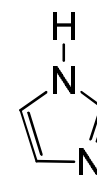
kation
cyklopropenowy



chinolina



indol



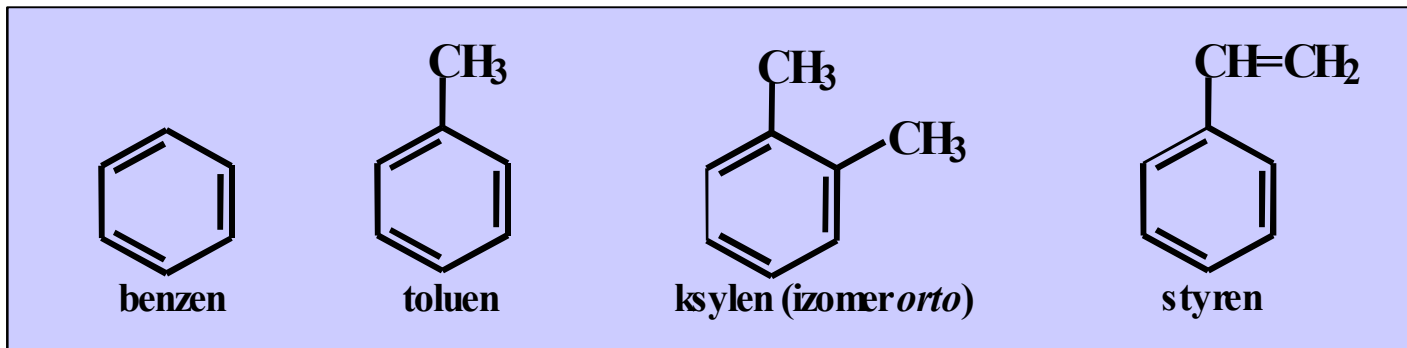
imidazol



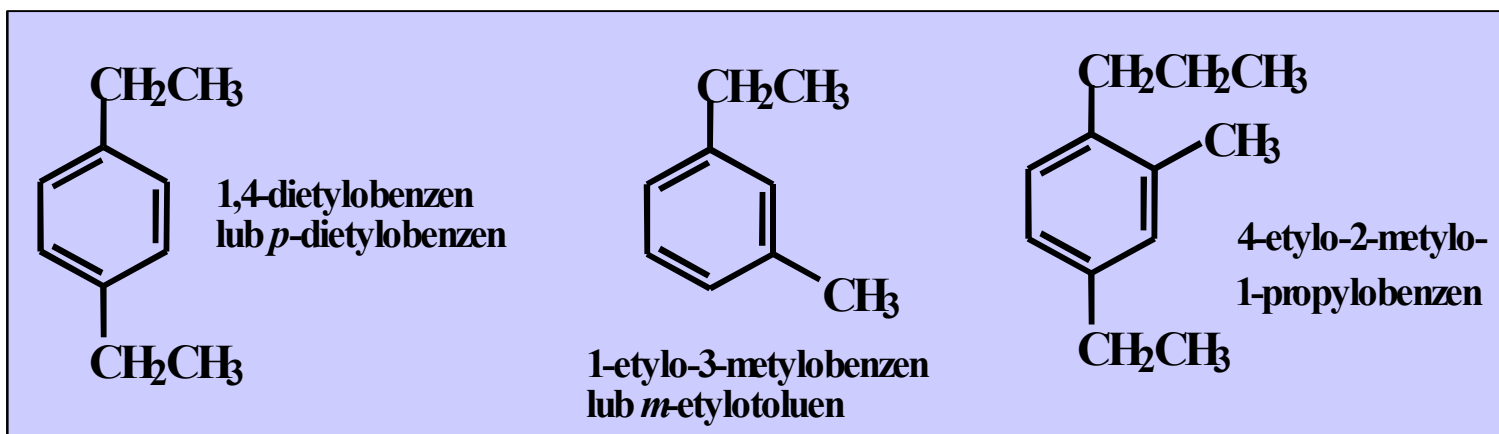
puryna

NOMENKLATURA

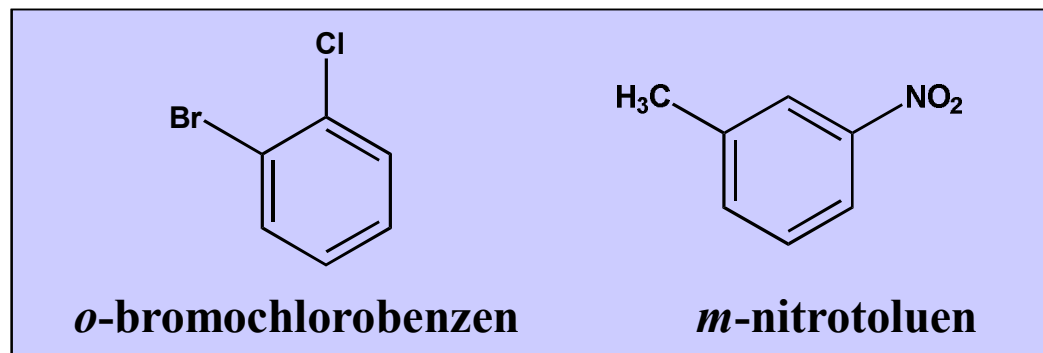
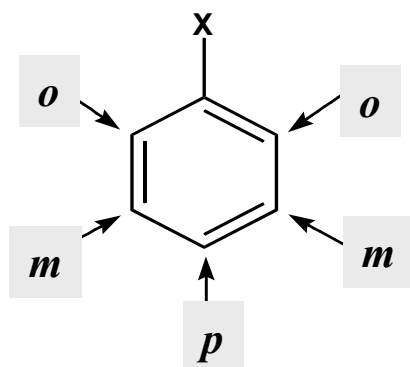
- Monocykliczne węglowodory aromatyczne są nazywane jako pochodne benzenu, przy czym zachowane są też nazwy zwyczajowe niektórych związków, np.



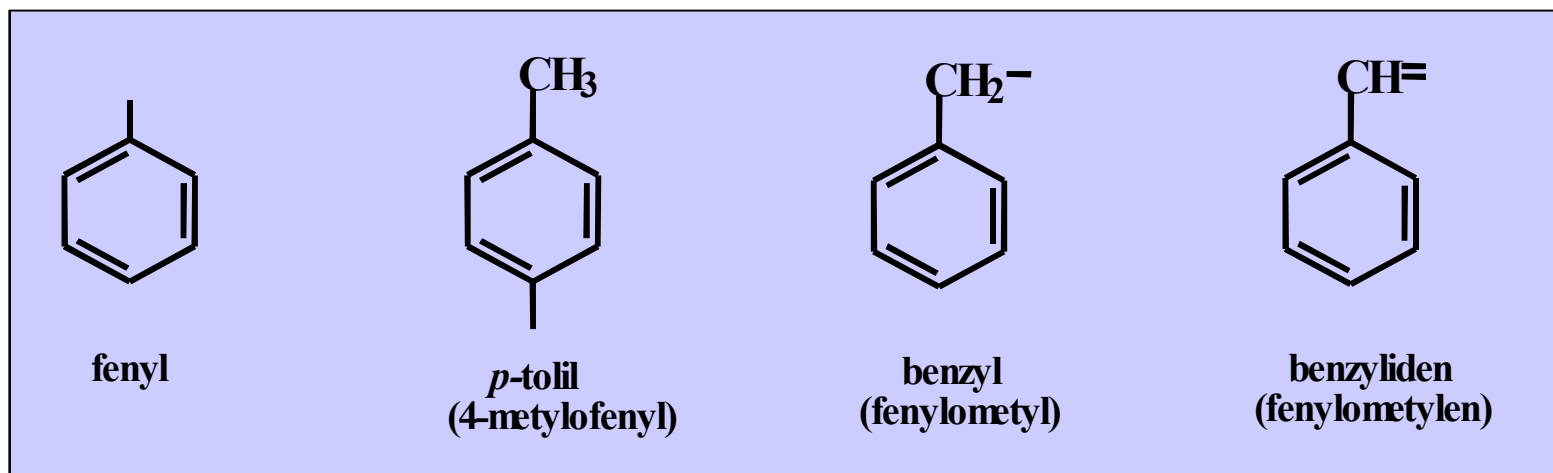
- W pochodnych benzenu położenie podstawników określa się numerami, zachowując poprzednio omówione reguły (możliwie najniższe lokanty i kolejność alfabetyczna nazw). W przypadku dwupodstawionych pochodnych zamiast numeracji 1,2-, 1,3-, 1,4- można stosować określenia : *o-* (*orto*), *m-* (*meta*), *p-* (*para*).



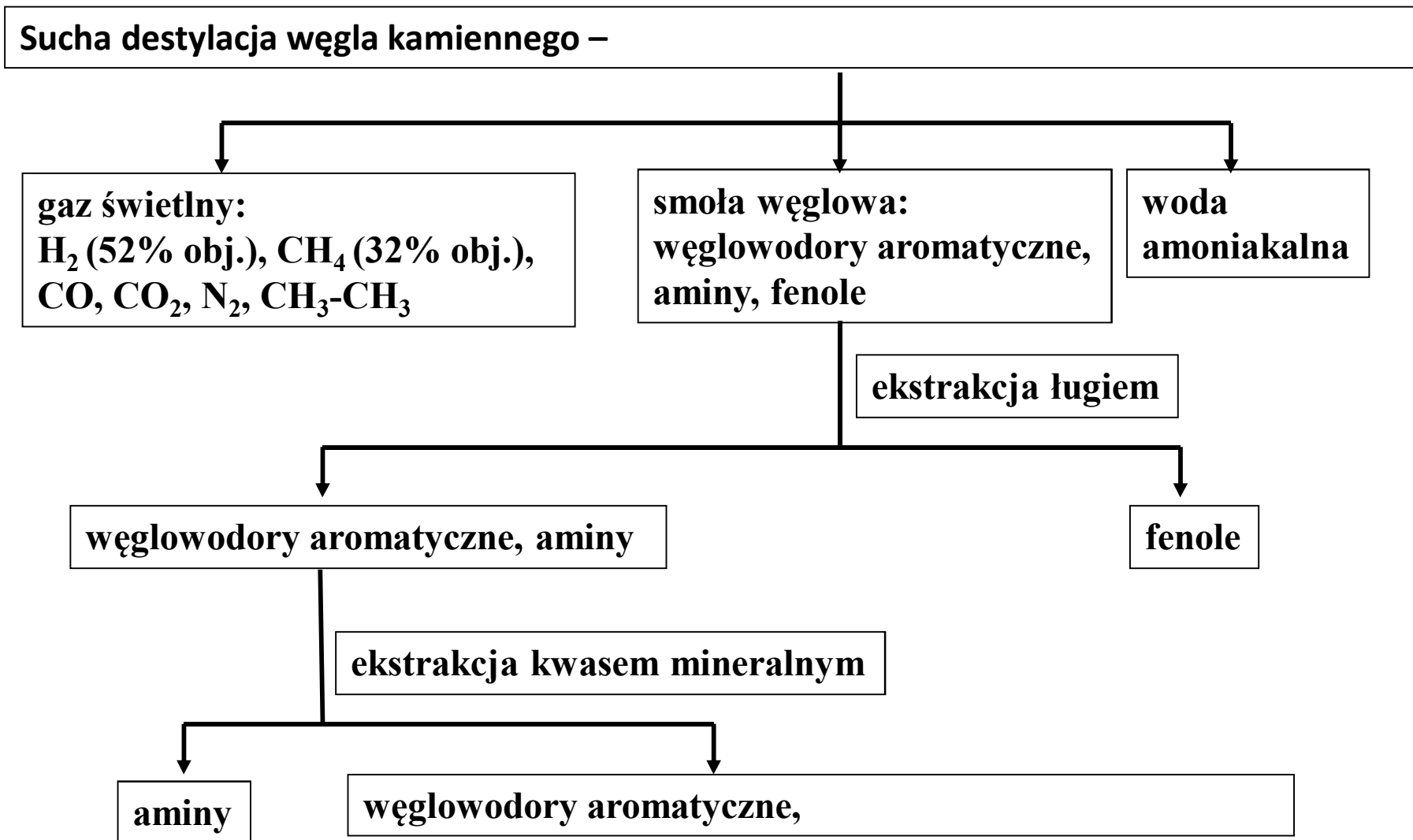
NOMENKLATURA



- Ogólna nazwa węglowodorów aromatycznych to areny, a symbolem skrótowym można ich wzór zapisać jako Ar-H.
- Nazwy ważniejszych grup jedno- i dwuwartościowych zawierających pierścień benzenowy to:



PRZEMYSŁOWE METODY OTRZYMYWANIA



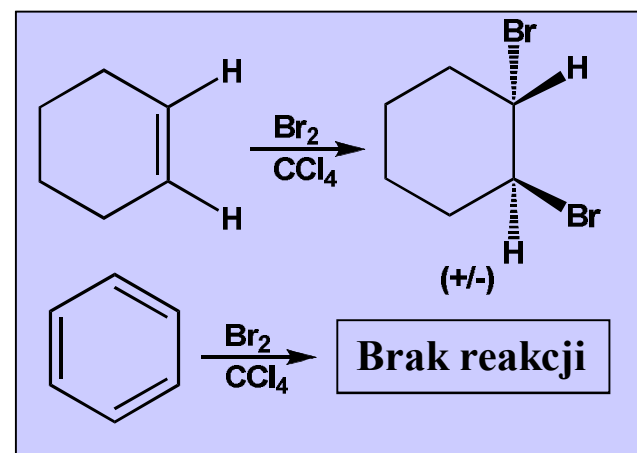
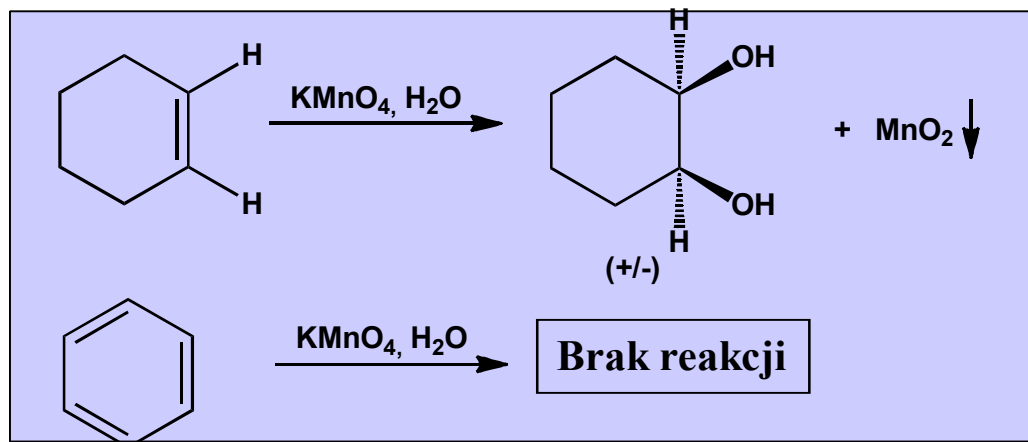
WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE HOMOLOGÓW BENZENU

- Benzen i jego lotne homologi – silny i dość przyjemny aromatyczny zapach.
- Lżejsze od wody i bardzo trudno w niej rozpuszczalne.
- Bardzo toksyczne, wdychanie par jest bardzo niebezpieczne.
- Pary benzenu – ciężkie i bardzo łatwo palne, stanowią poważną groźbę pożaru.
- Palą się świecącym, silnie kopcącym płomieniem.
- Temperatura wrzenia alkilobenzenów wzrasta wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, ale prawie wcale nie zależy od położenia podstawników w pierścieniu:

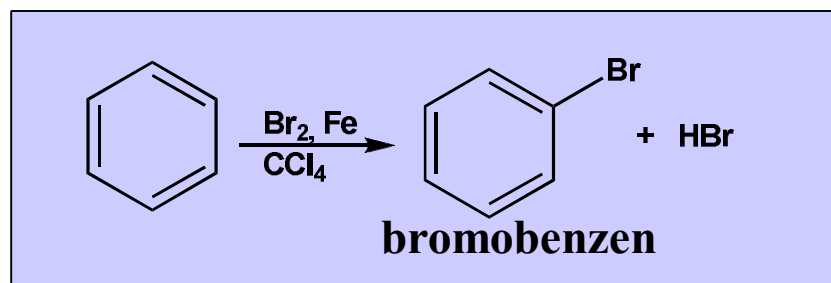
Nazwa związku	Wzór	t_t °C	t_{wrz} °C
Benzen	C_6H_6	5,4	<u>80,1</u>
Toluen	$C_6H_5CH_3$	−93	<u>110,6</u>
o-Ksylen	$1,2-(CH_3)_2C_6H_4$	−28	<u>144</u>
m-Ksylen	$1,3-(CH_3)_2C_6H_4$	−54	139
p-Ksylen	$1,4-(CH_3)_2C_6H_4$	13	138
Hemimeliten	$1,2,3-(CH_3)_3C_6H_3$	ciecz	<u>176</u>
Pseudokumen	$1,2,4-(CH_3)_3C_6H_3$	ciecz	169
Mezytylen	$1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3$	−57	165

- Pochodne o budowie symetrycznej topią się zazwyczaj w wyższej temperaturze niż ich niesymetryczne izomery.

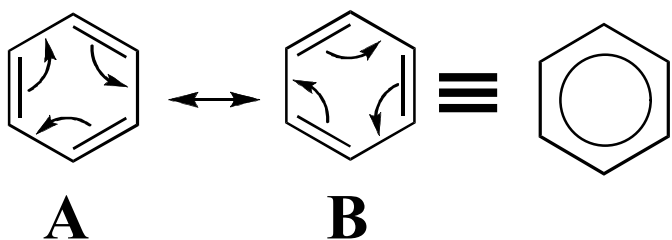
WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH



Ale:



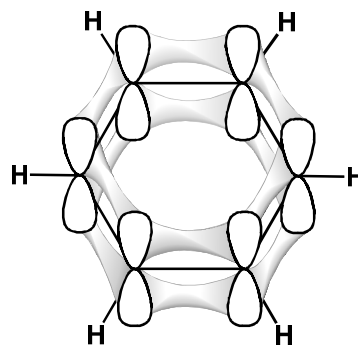
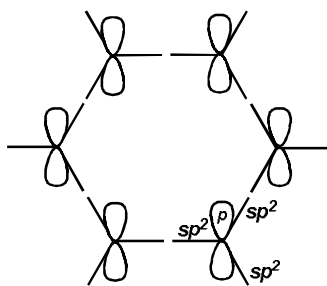
WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH



Cząsteczka benzenu ma budowę rezonansową....

Symbol benzenu równoważny dla struktur A i B.

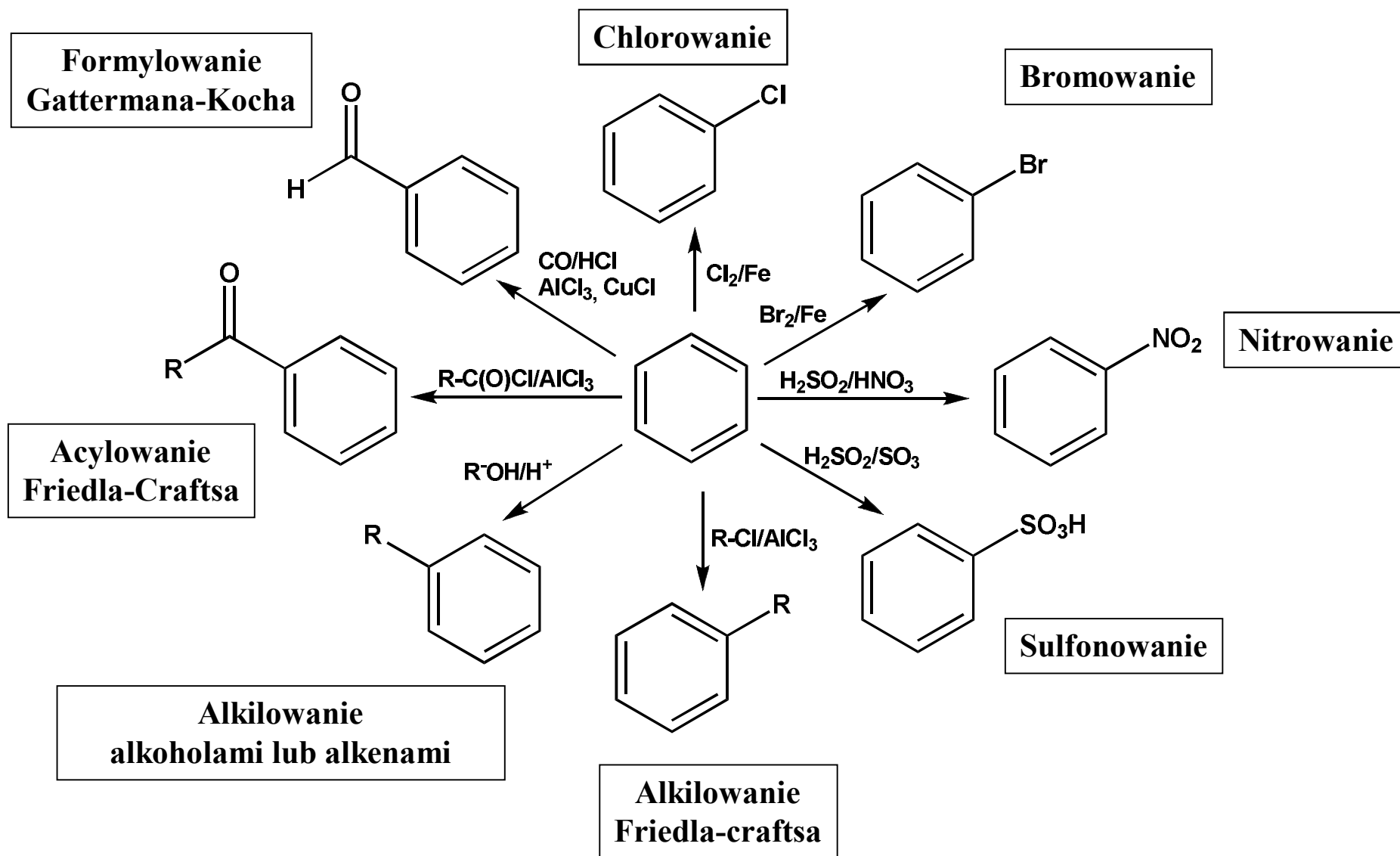
Kółko symbolizuje zdelokalizowane elektrony π .



Wszystkie wiązania s (sigma) C-C i C-H, a co za tym idzie wszystkie atomy węgla i wodoru leżą w jednej płaszczyźnie.

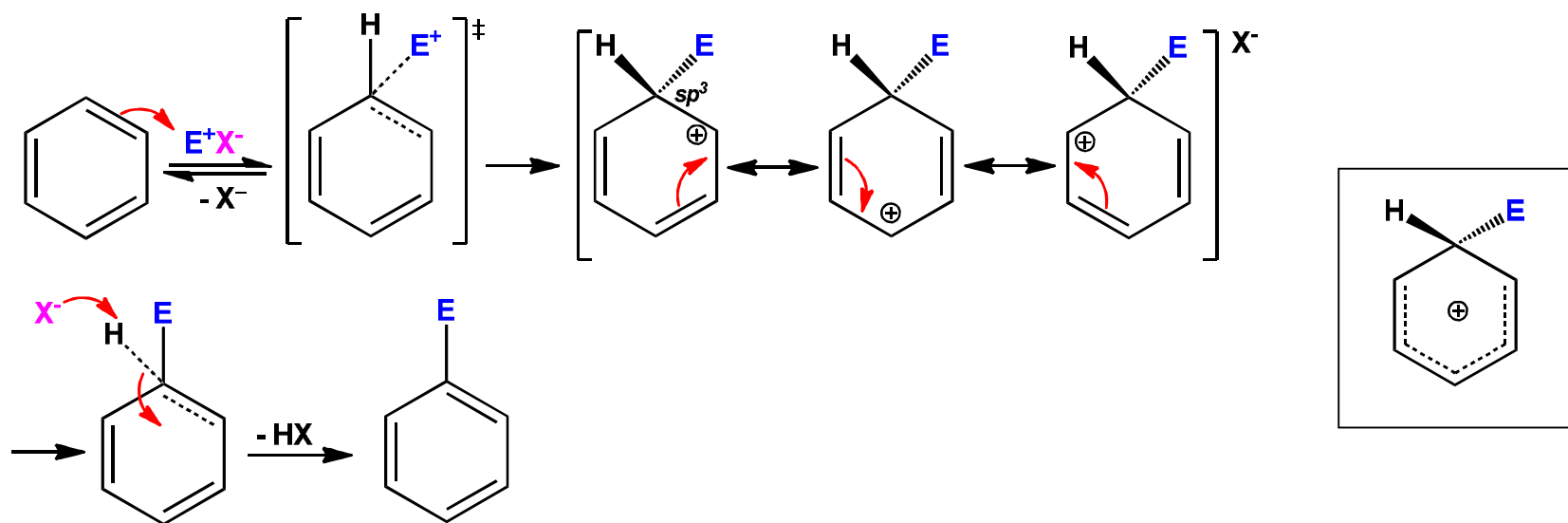
- Długości wiązań C-C = 0.139 nm (wszystkie jednakowe).
- Długości wiązań C-H = 0.109 nm (wszystkie jednakowe).

REAKCJE BENZENU I JEGO POCHODNYCH



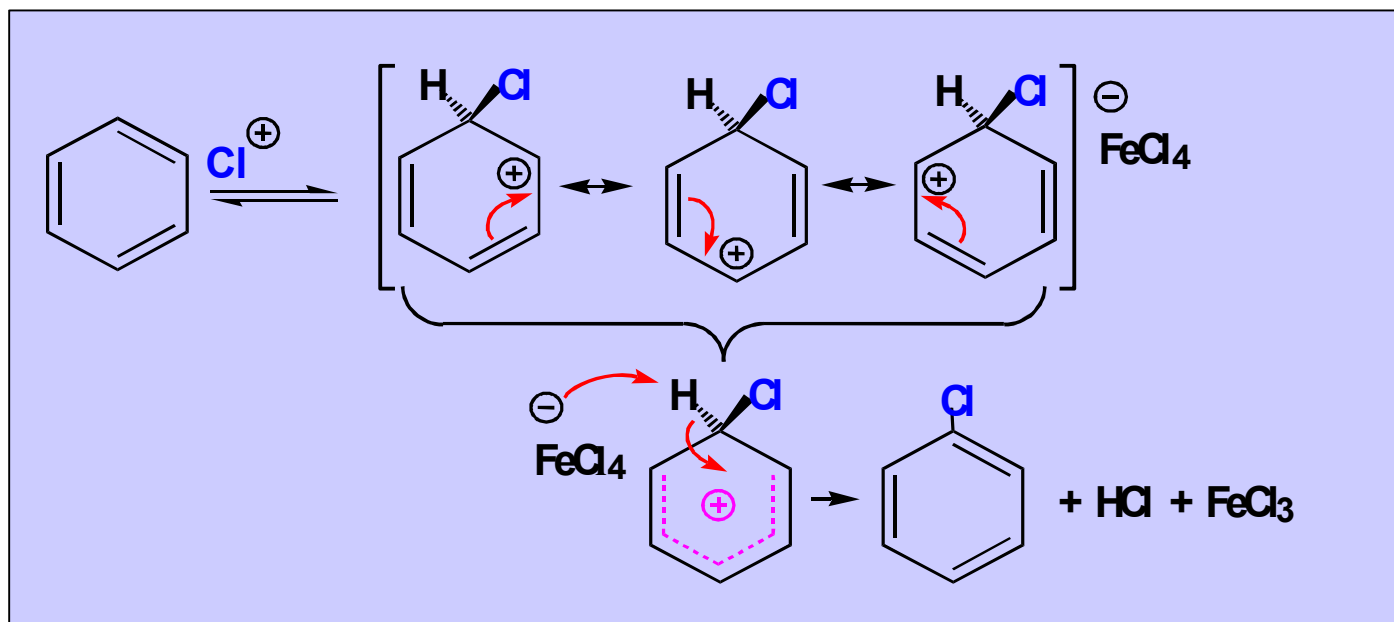
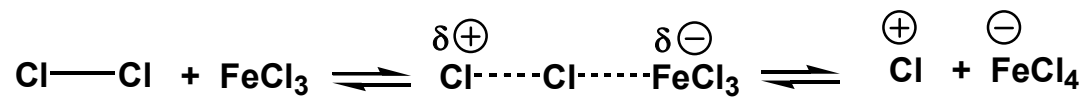
REAKCJE BENZENU I JEGO POCHODNYCH

- Wszystkie te reakcje polegają na podstawieniu atomu wodoru z pierścienia benzenowego innym atomem lub grupą atomów.
- Reakcje przebiegają zwykle w temperaturze 0-50 °C, ale warunki ich prowadzenia mogą być łagodniejsze lub ostrzejsze ze względu na obecność innych podstawników już obecnych w pierścieniu.

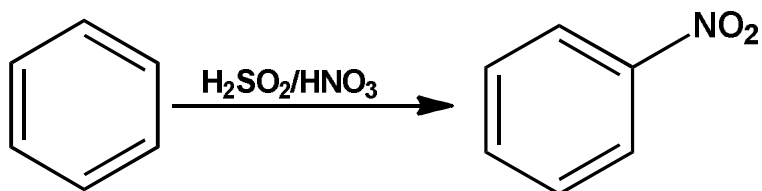


E^+ - elektrofil;
 X^- - nukleofil;

CHLOROWANIE benzenu



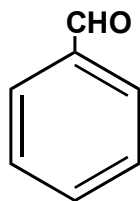
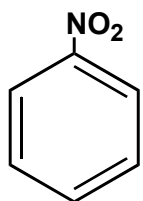
NITROWANIE



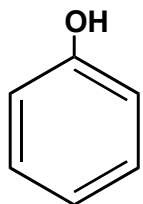
Reakcja benzenu ze stężonym kwasem azotowym jest bardzo **niebezpieczna**, ponieważ tlenki azotu pochodzące z rozkładu kwasu azotowego mogą spowodować eksplozję.

Do nitrowania benzenu stosuje się mieszaninę stężonych kwasów: azotowego i siarkowego, jest to zw. mieszanina nitrująca. Dodatek stężonego kwasu siarkowego sprawia, że reakcja zachodzi szybciej i w niższej temperaturze.

Skład mieszaniny nitrującej zależy od reaktywności związku aromatycznego:

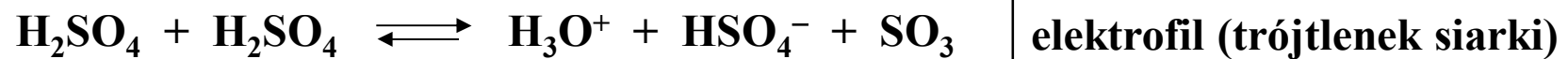


nitrobenzen benzaldehyd

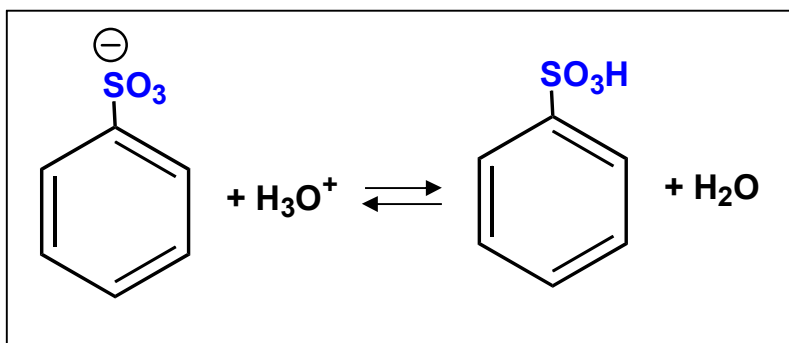
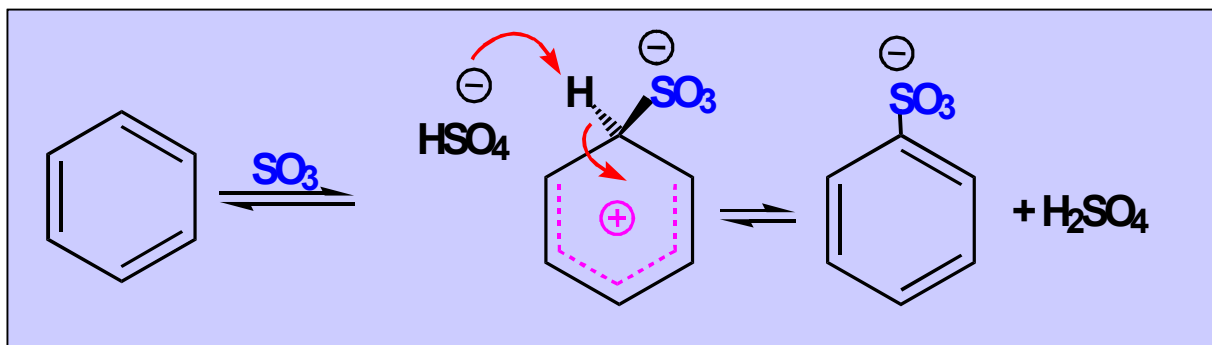


fenol

SULFONOWANIE



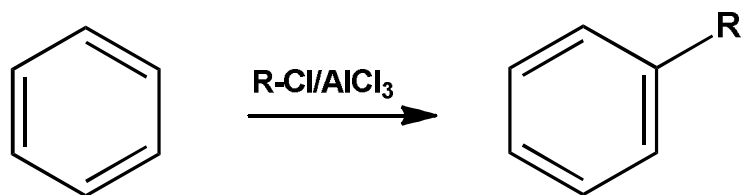
elektrofil (trójtlenek siarki)



Sulfonowanie jest reakcją odwracalną;

Położenie stanu równowagi

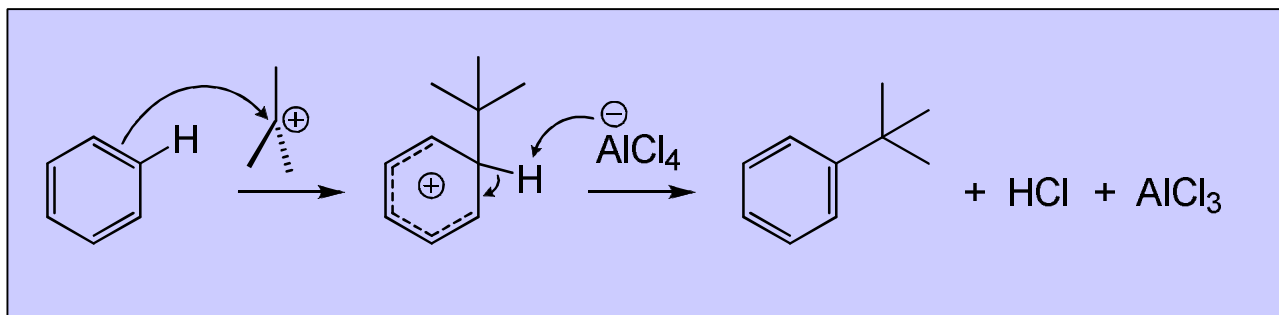
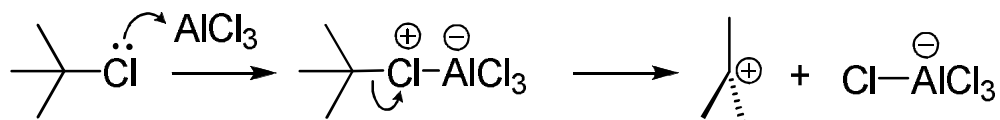
ALKILOWANIE FRIEDLA-CRAFTSA



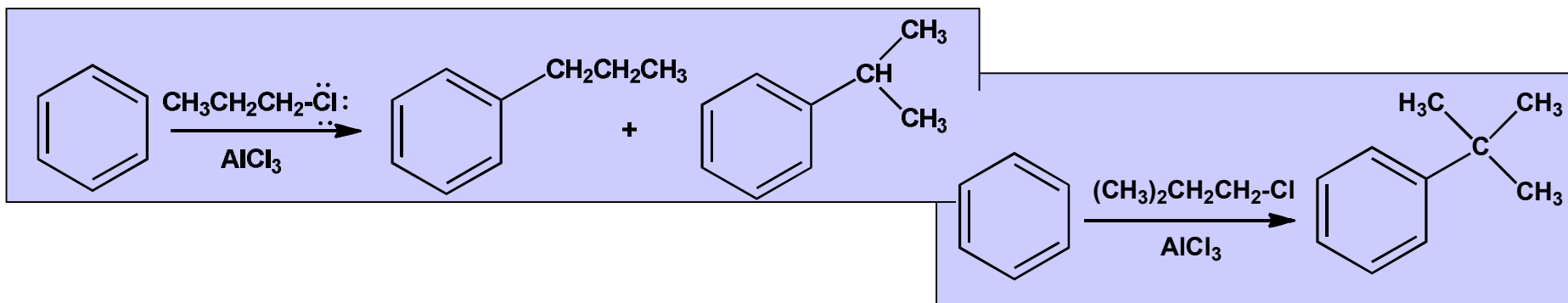
Inne katalizatory: FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , BF_3 .

Ilość użytego AlCl_3 (katalizatora): 0.1 – 0.2 mola na 1 mol halogenku alkilowego

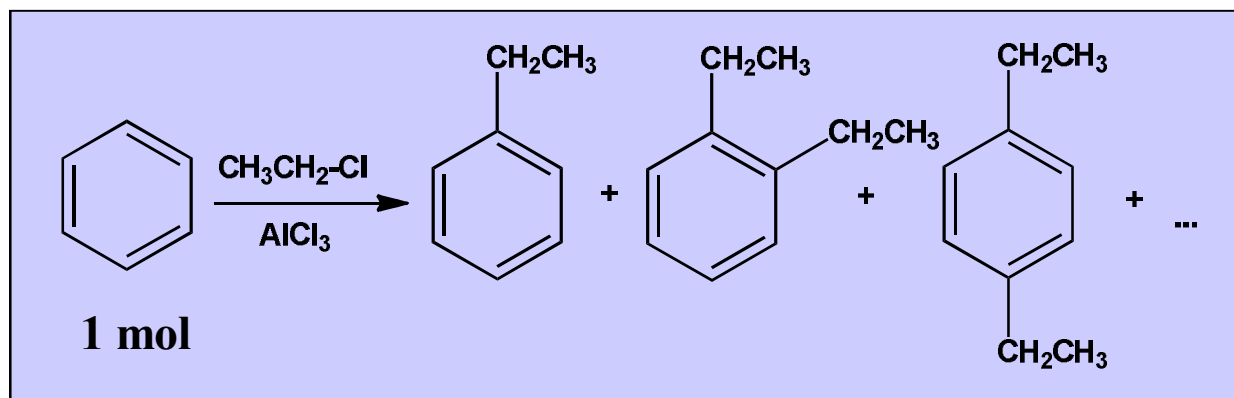
Reaktywność halogenków alkilowych: jodki < bromki < chlorki.
Fluorki są niereaktywne w reakcji alkilowania Friedla-Craftsa; nie stosuje się ich.



Ograniczenia reakcji alkilowania:



tert-butylobenzen !



Ze względu na elektronodonorowy charakter grup alkilowych, wprowadzenie pierwszego podstawnika do pierścienia aromatycznego zwiększa jego podatność na dalsze podstawienie elektrofilowe w porównaniu z benzenem.

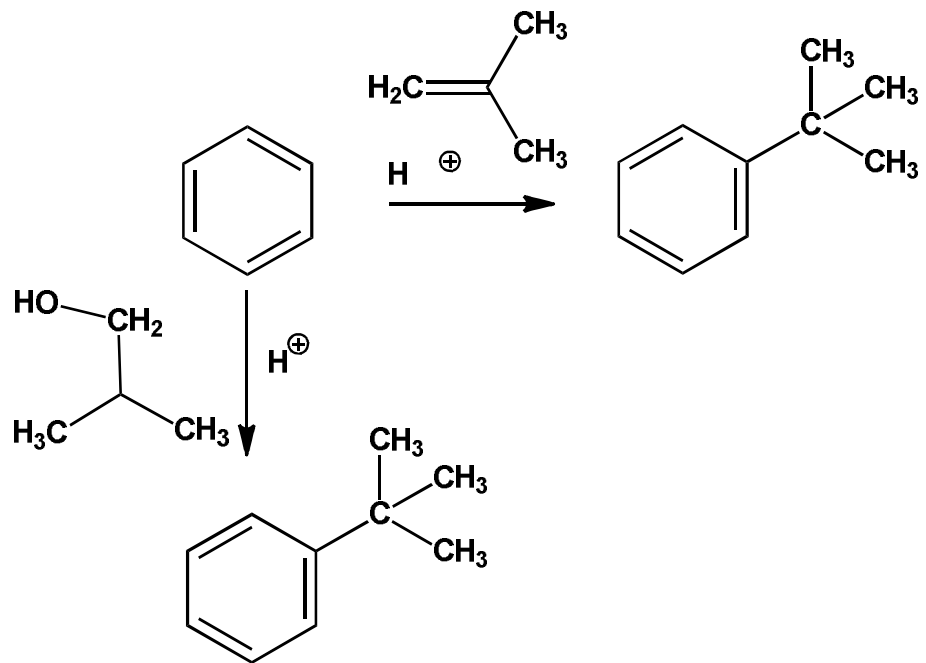
REAKTYWNOŚĆ PIERŚCIENIA AROMATYCZNEGO

Alkilowaniu Friedla-Craftsa ulegają tylko takie pochodne benzenu, które posiadają podstawniki: alkilowe (-R), alkoksyłowe (-OR), lub atom fluorowca (-Cl, -Br, -F).

Pochodne benzenu posiadające następujące podstawniki nie ulegają alkilowaniu Friedla-Craftsa:

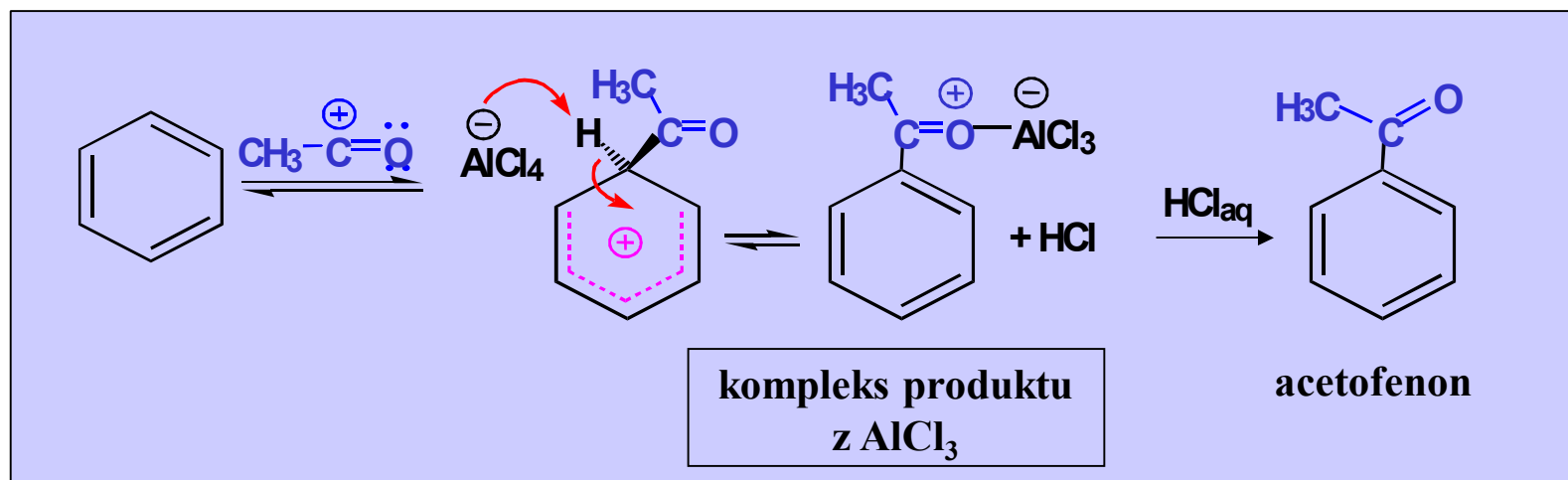
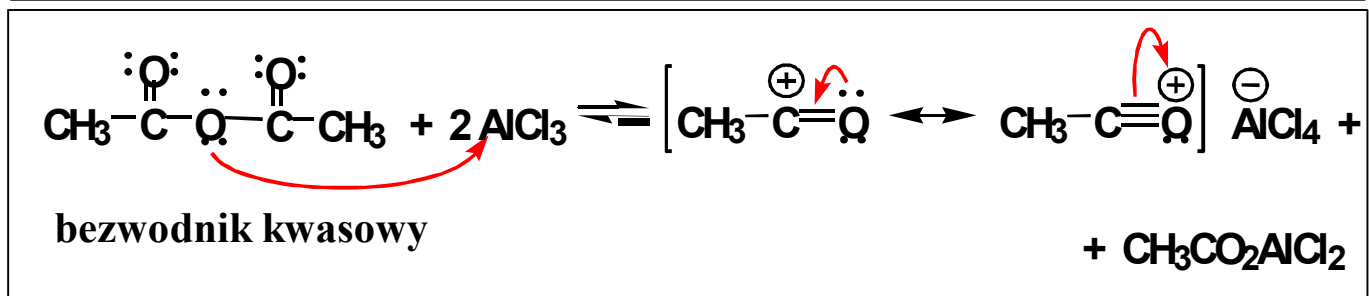
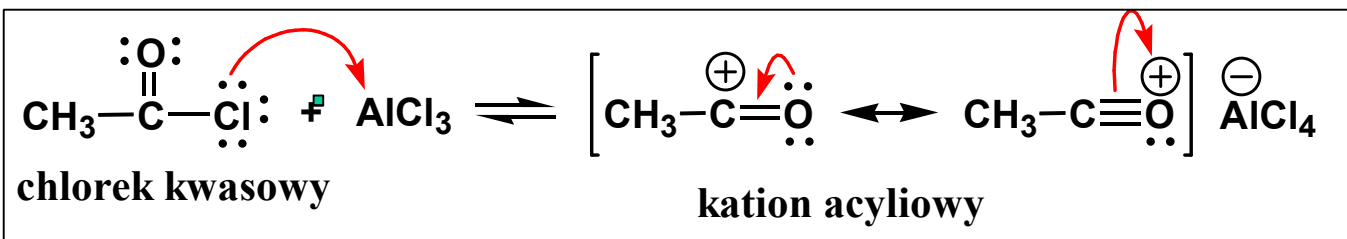
-NO ₂	(nitrozwiązki),
-SO ₃ H	(kwasy sulfonowe),
-CN	(nitryle),
-C(O)R	(ketony),
-C(O)H	(aldehydy),
-C(O)OR	(estry),
-CO ₂ H	(kwasy karboksylowe),
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	(aminy)
-OH	(fenole).

ALKILOWANIE ALKOHOLAMI LUB ALKENAMI



ACYLOWANIE FRIEDLA-CRAFTSA

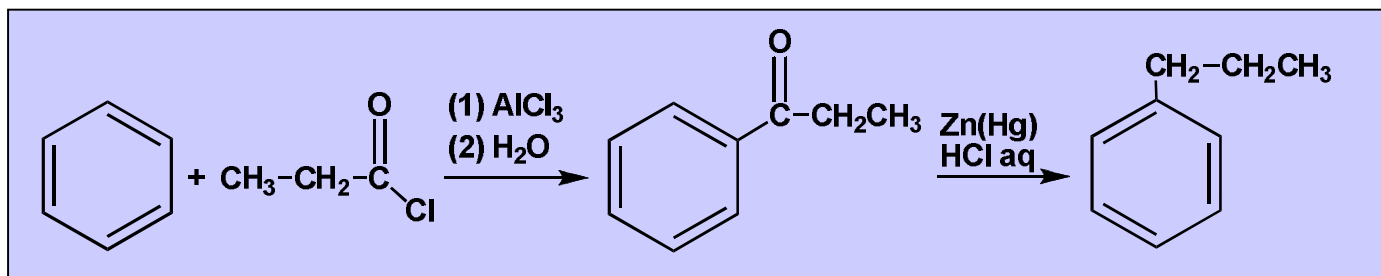
Wprowadzanie podstawników acylowych do pierścienia aromatycznego, działając chlorkami lub bezwodnikami kwasów karboksylowych w obecności kwasu Lewisa (FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , BF_3) na benzen lub jego niektóre pochodne.



RÓŻNICE MIĘDZY REAKCJĄ ACYLOWANIA, A REAKCJĄ ALKILOWANIA

Produkty reakcji acylowania Friedla-Craftsa (ketony) są niepodatne na dalsze acylowanie, dlatego nie powstają produkty poliacylowania.

Kationy acyliowe nie ulegają przegrupowaniu; dlatego można tę reakcję wykorzystać do syntezy alkilobenzenów niemożliwych do otrzymania w reakcji alkiłowania Friedla-Craftsa:

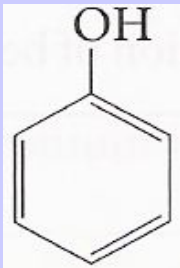
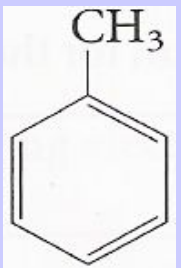
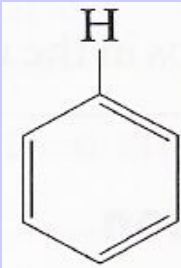
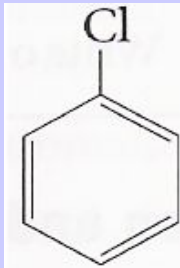
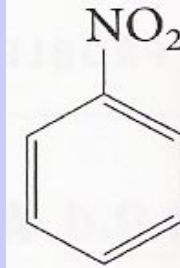


**Redukcja
Clemensena**

PODSUMOWANIE WIADOMOŚCI O S_E

REAKCJA	REAGENTY	ELEKTROFIL
CHLOROWANIE	Cl ₂ , Fe	Cl ⁺
BROMOWANIE	Br ₂ , Fe	Br ⁺
NITROWANIE	HNO ₃ st., H ₂ SO ₄ st.	NO ₂ ⁺ (kation nitroniowy)
SULFONOWANIE	H ₂ SO ₄ st. lub oleum	SO ₃
ALKILOWANIE FRIEDLA-CRAFTSA	halogenek alkilowy (RX), AlCl ₃	R ⁺ (karbokation)
ALKILOWANIE	alken lub alkohol, kwas mineralny	R ⁺ (karbokation)
ACYLOWANIE FRIEDLA-CRAFTSA	chlorek [RC(O)Cl] lub bezwodnik kwasowy [(RCO) ₂ O], AlCl ₃	R – C [⊕] = O (kation acyliowy)
FORMYLOWANIE GATTERMANA-KOCHA	CO/HCl, AlCl ₃	H – C [⊕] = O (kation formyowy)

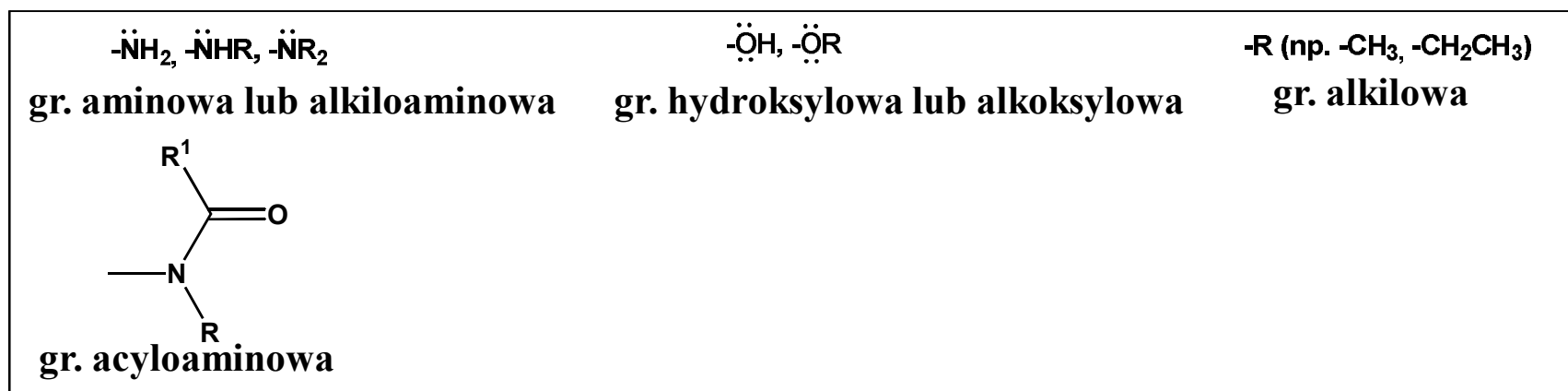
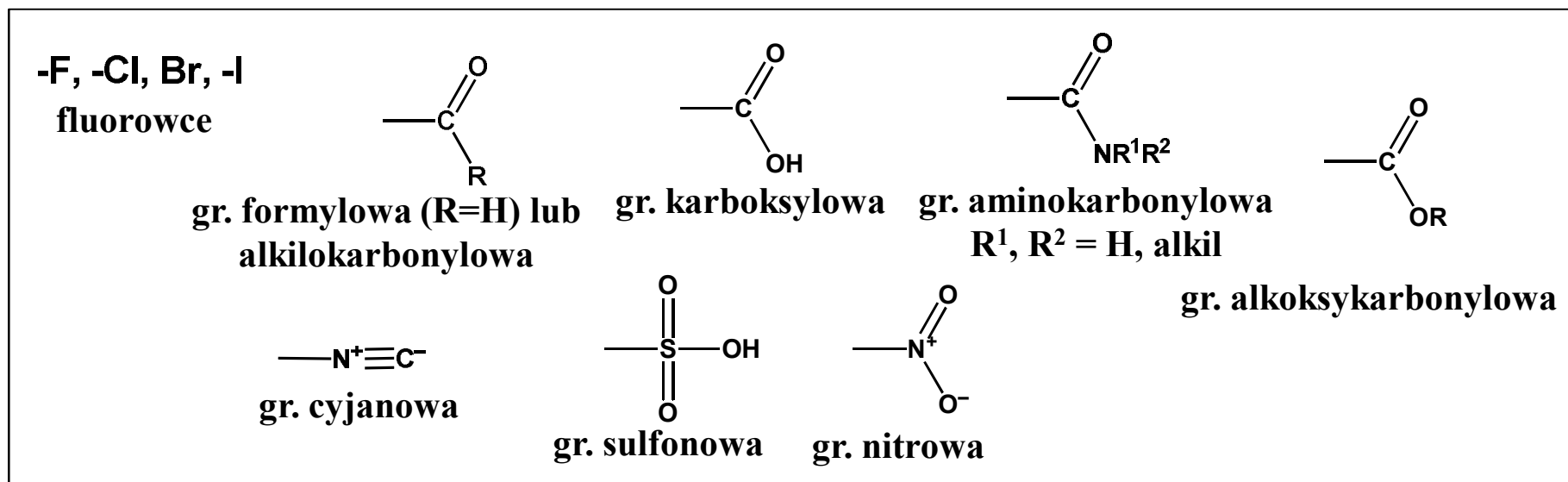
WPLYW PODSTAWNIKÓW obecnych w pierścieniu aromatycznym na przebieg S_E

fenol	toluen	benzen	chlorobenzen	nitrobenzen
				
1000	24.5	1.0	0.033	0.0000001

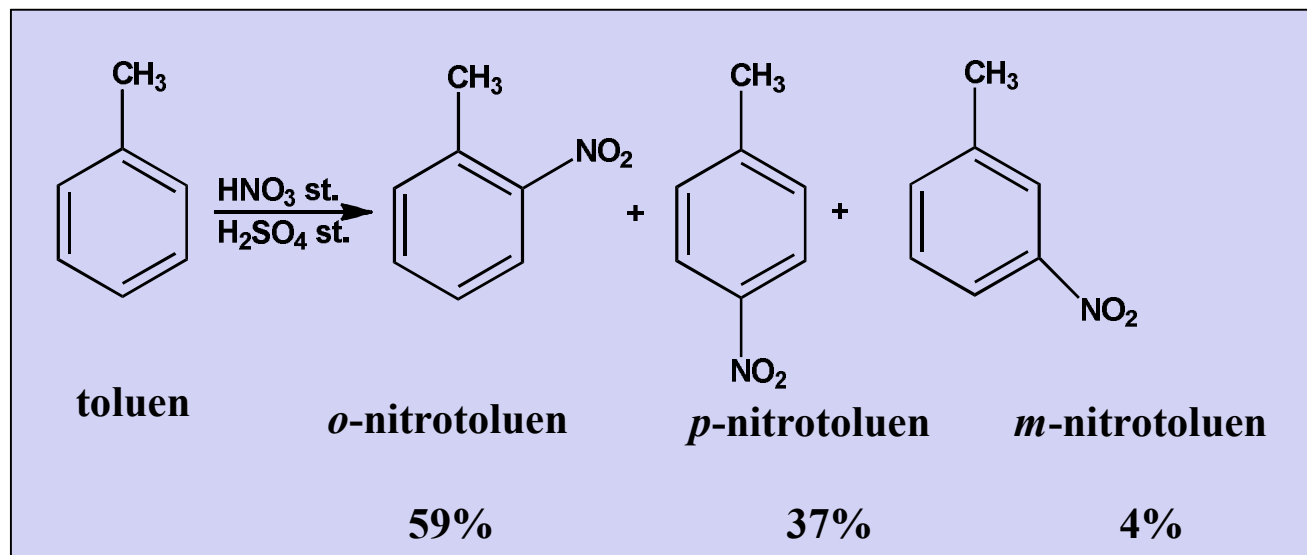
malejąca względna szybkość reakcji



PODZIAŁ PODSTAWNIKÓW

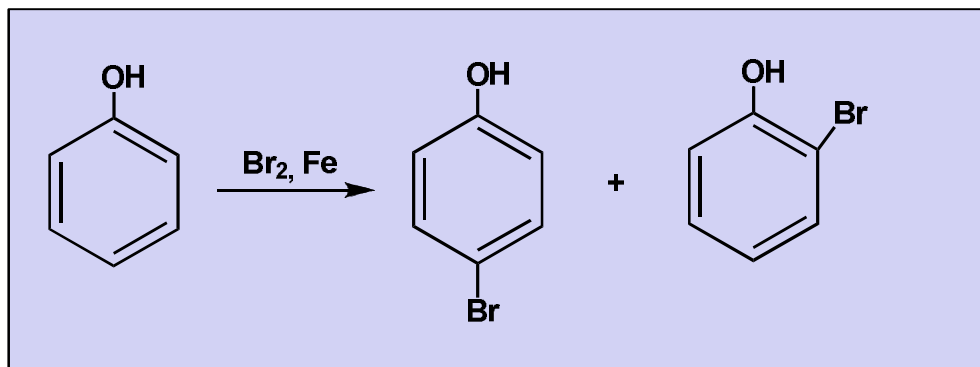


REGIOSELEKTYWNOŚĆ REAKCJI SUBSTYTUCJI ELEKTROFILOWEJ (S_E)



W reakcjach S_E z udziałem alkilobenzenów

REGIOSELEKTYWNOŚĆ REAKCJI SUBSTYTUCJI ELEKTROFILOWEJ (S_E)



fenol

p-bromofenol

o-bromofenol

59%

41%

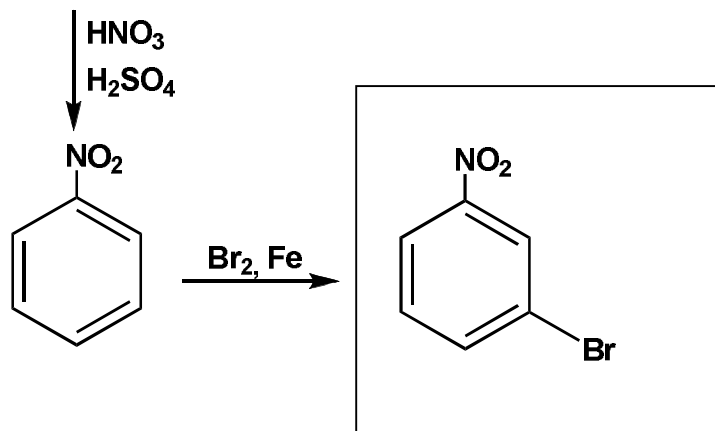
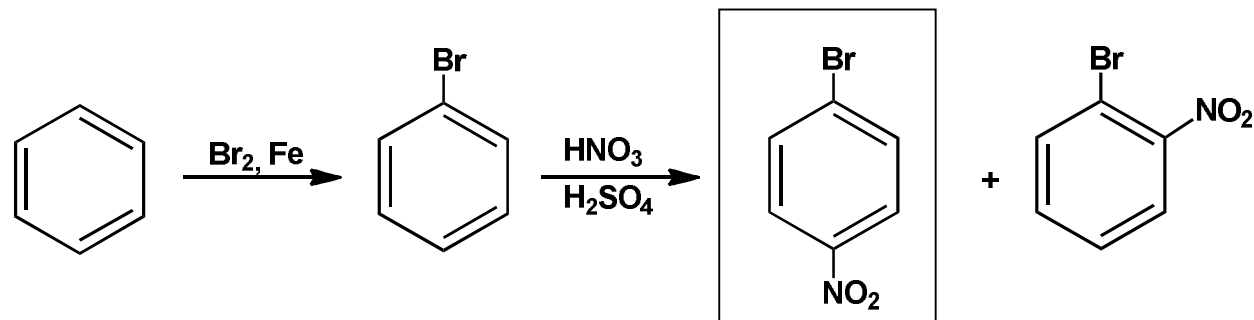
W reakcjach SE z udziałem pochodnych benzenu z podstawnikami posiadającymi wolne pary elektronowe na atomie związanym z pierścieniem aromatycznym ...

WPLYW PODSTAWNIKÓW NA PRZEBIEG REAKCJI S_EAr

podstawnik	-NH ₂ -NHR -NHR ₂ -OH -OR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-NCR} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-OCR} \end{array}$	-R -Ar -CH=CHR	-H
aktywacja				
	silna		średnia	słaba
efekt kierujący	<i>orto, para</i>			

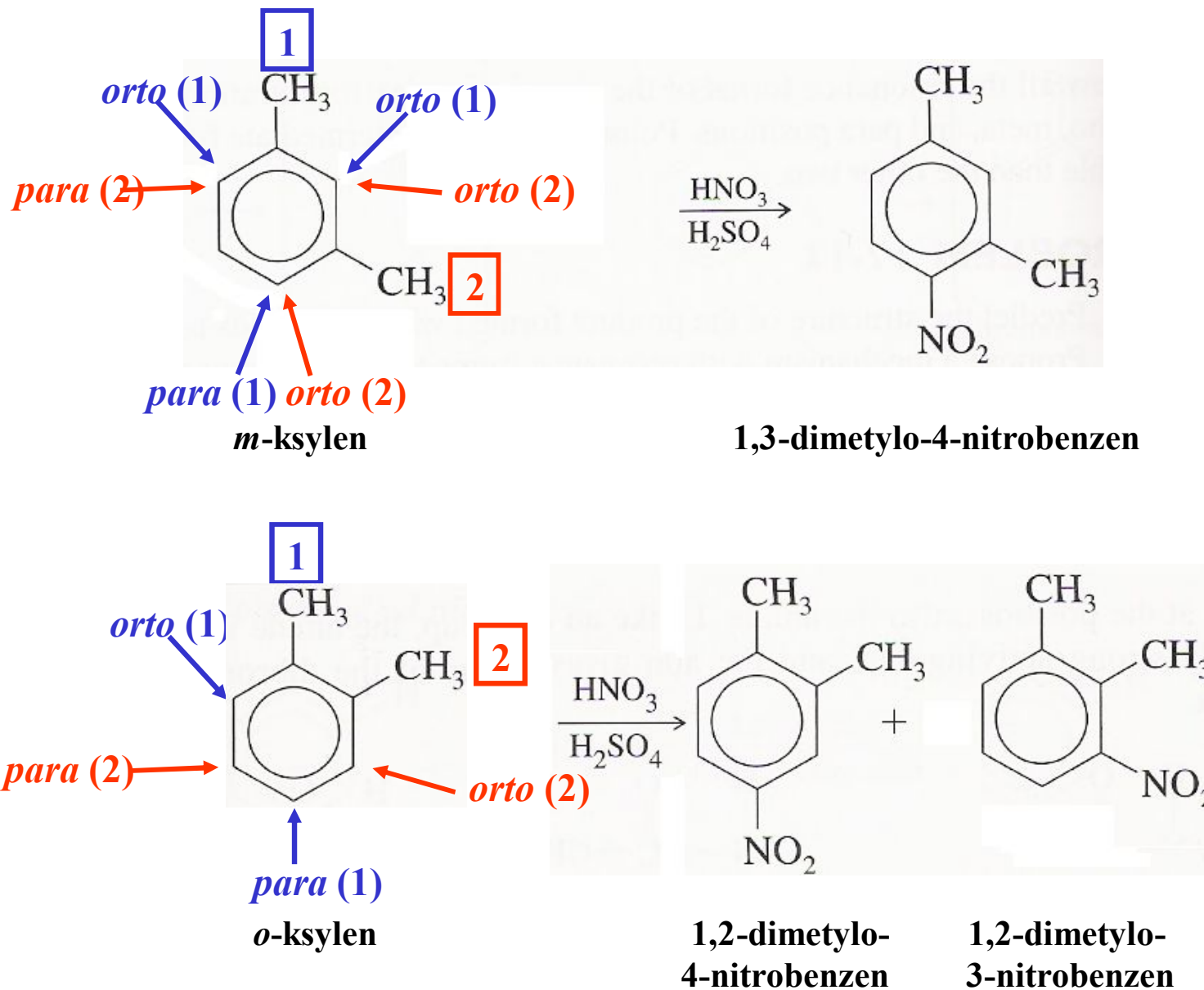
podstawnik	-H	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{-F:} \end{array}$ $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{-Cl:} \end{array}$ $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{-Br:} \end{array}$ $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{-I:} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CR} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-COR} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-COH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CCI} \end{array}$	-C≡N -SO ₃ H -NR ₃ ⁺ -NO ₂
deaktywacja				
	słaba		średnia	silna
efekt kierujący	<i>orto, para</i>	<i>meta</i>		

WYKORZYSTANIE EFEKTU KIERUJĄCEGO PODSTAWNIKÓW W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

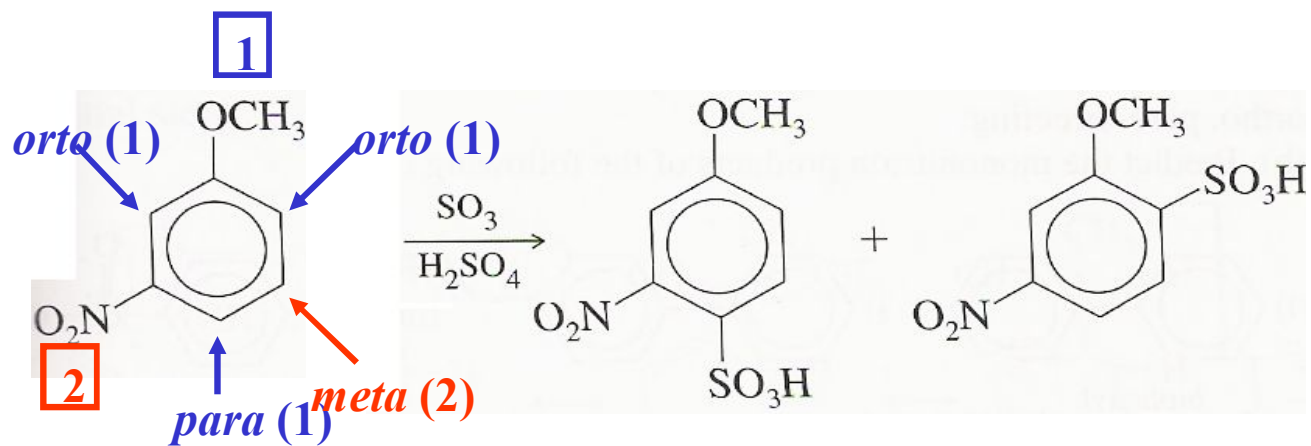
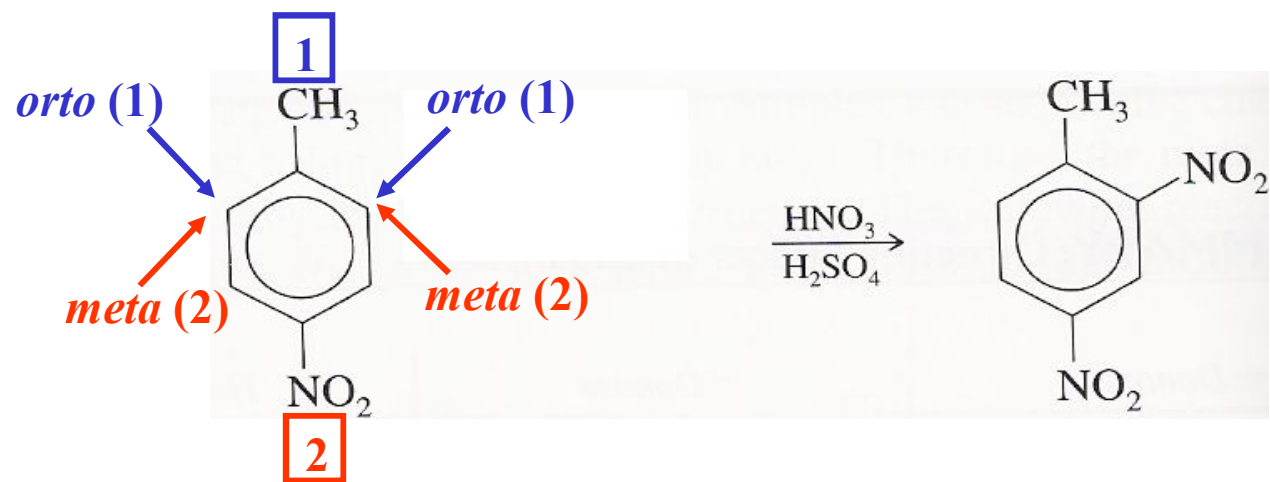


**Odwrócenie sekwencji reakcji
pozwała na otrzymanie produktów
o różnej budowie.**

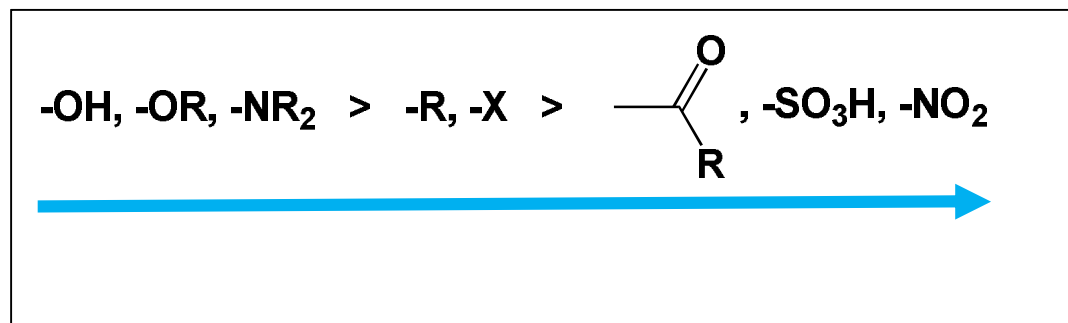
EFEKT KIERUJĄCY PODSTAWNIKÓW W POCHODNYCH BENZENU Z DWOMA PODSTAWNIKAMI



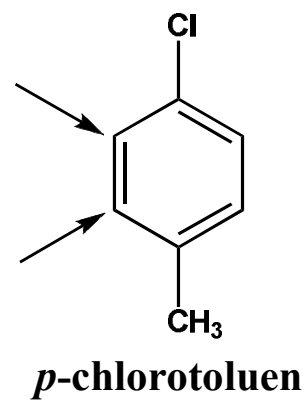
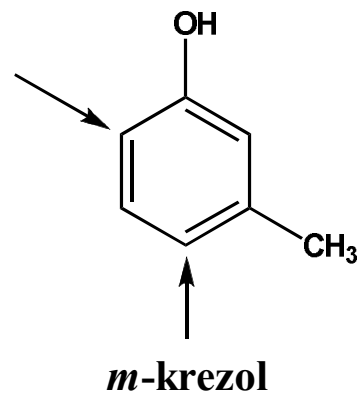
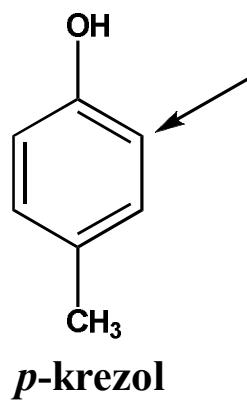
EFEKT KIERUJĄCY PODSTAWNIKÓW W POCHODNYCH BENZENU Z DWOMA PODSTAWNIKAMI



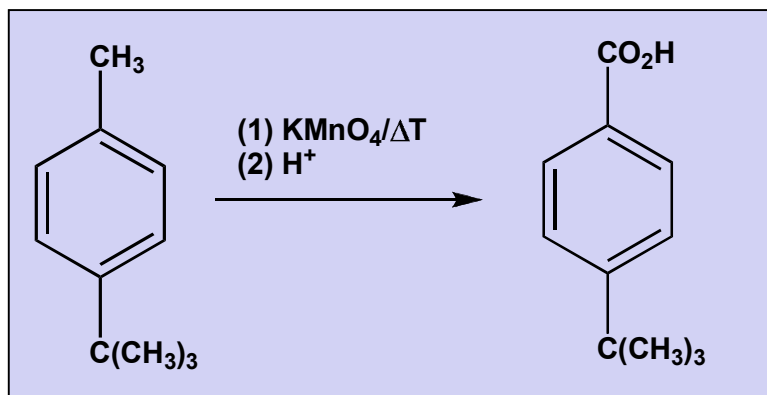
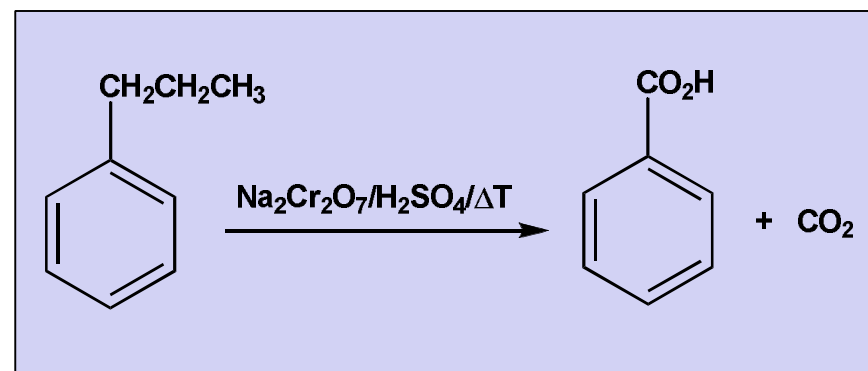
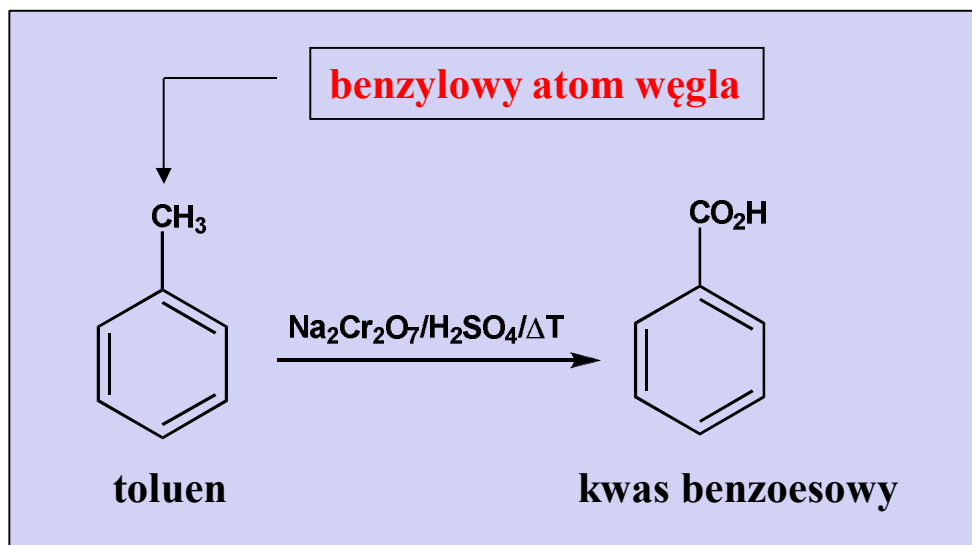
EFEKT KIERUJĄCY PODSTAWNIKÓW W POCHODNYCH BENZENU Z DWOMA PODSTAWNIKAMI



Przykłady:

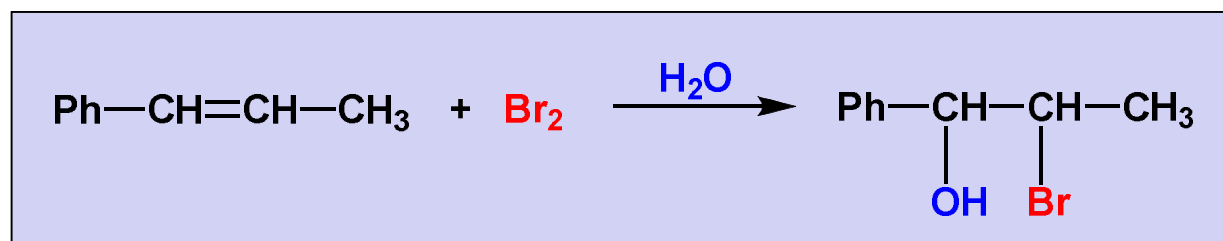
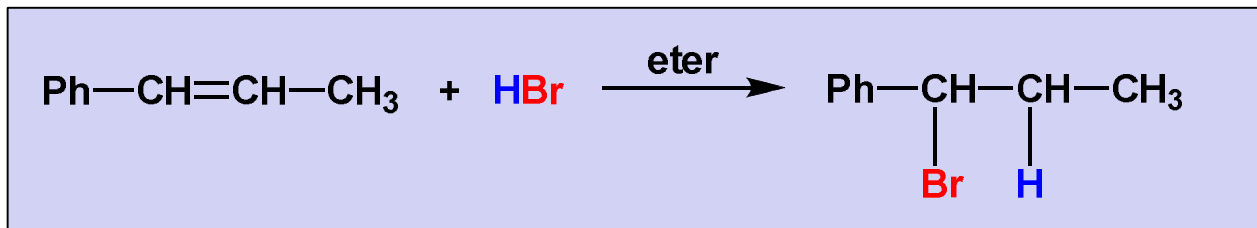


REAKCJE W ŁAŃCUCHACH BOCZNYCH - utlenianie



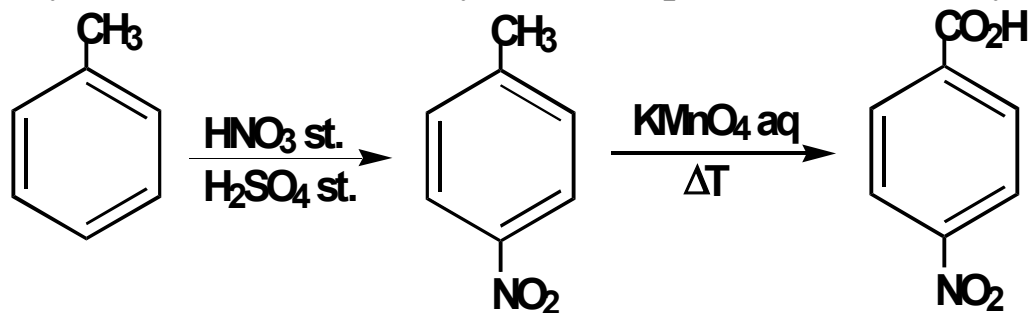
p-tert-butylbenzen kwas *p*-tert-butylbenzoesowy

REAKCJE W ŁAŃCUCHACH BOCZNYCH – addycja elektrofilowa

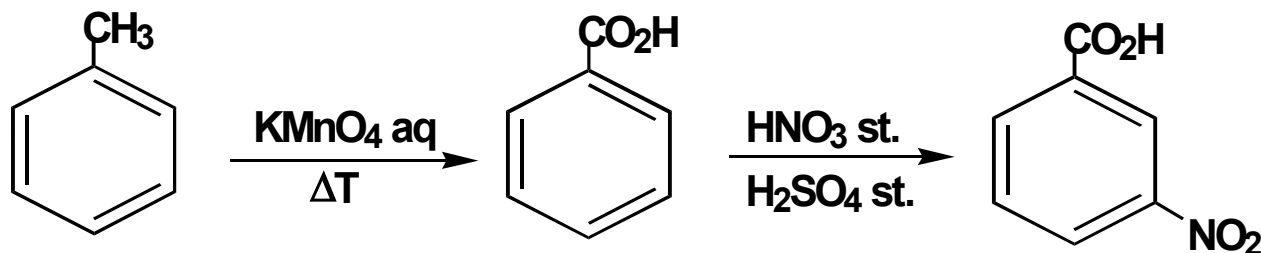


WYKORZYSTANIE EFEKTU KIERUJĄCEGO PODSTAWNIKÓW W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

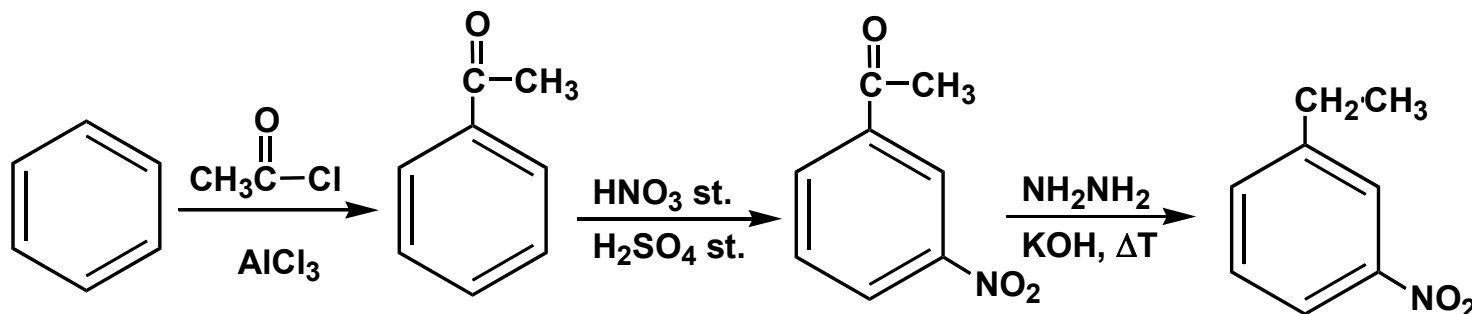
Przykład 1: z toluenu otrzymać kwas *p*-nitrobenzoesowy



Przykład 2: z toluenu otrzymać kwas *m*-nitrobenzoesowy

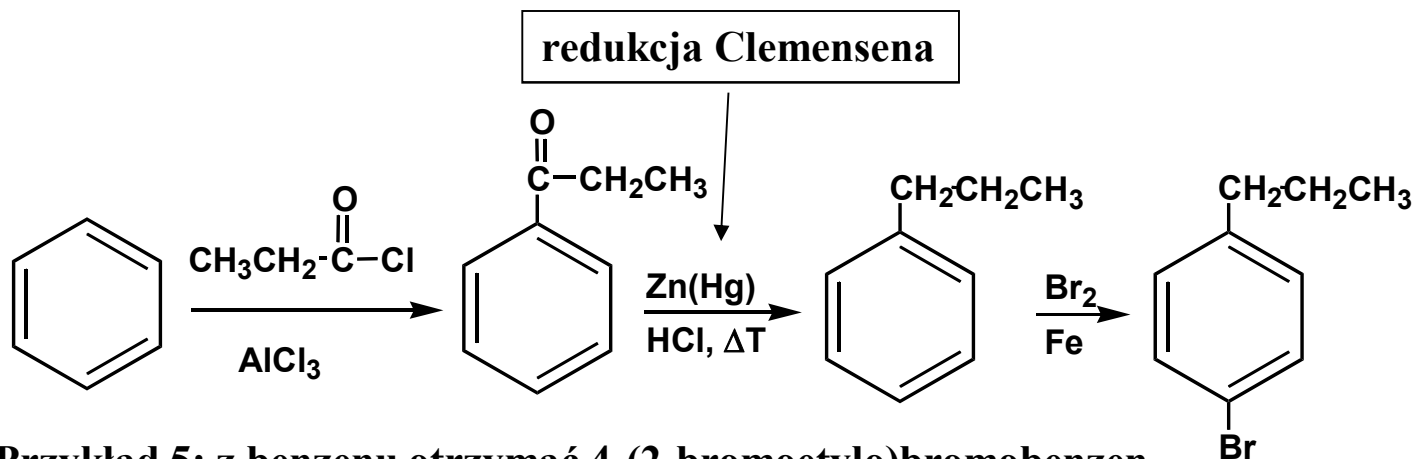


Przykład 3: z benzenu otrzymać *m*-nitroetylobenzen



WYKORZYSTANIE EFEKTU KIERUJĄCEGO PODSTAWNIKÓW W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

Przykład 4: z benzenu otrzymać *p*-bromopropylobenzen



Przykład 5: z benzenu otrzymać 4-(2-bromoetylo)bromobenzen

