

## MO 13 CYKLIČKÉ UHLOVODÍKY

- 1) Rozdělení cyklických uhlovdíků.
- 2) Konstituční izomerie, konformace.
- 3) Fyzikální a chemické vlastnosti alicyklických uhlovdíků.
- 4) Aromatický stav.
- 5) Mezomerní efekt.
- 6) Fyzikální a chemické vlastnosti arenů.

### UHLOVODÍKY

#### acyklické (alifatické)

- nasycené ALKANY
- nenasyčené ALKENY, ALKADIENY, ALKYNY

#### cyklické

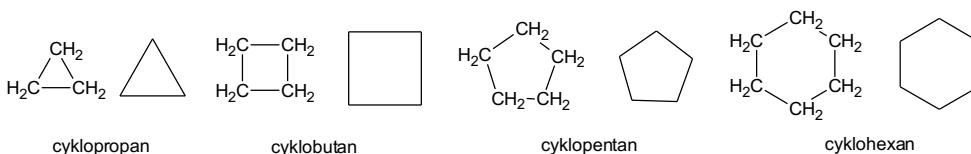
- alicyklické
  - nasycené CYKLOALKANY
  - nenasyčené CYKLOALKENY, CYKLOALKYNY
- aromatické ARENY

### CYKLOALKANY

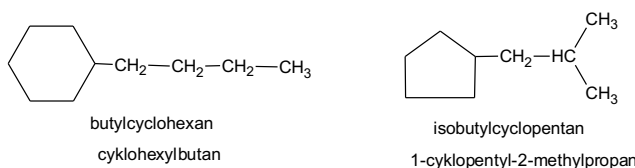
- nasycené uhlovdíky, které obsahují uzavřený řetězec nejméně 3 atomů uhlíku
- obecný vzorec je  $C_nH_{2n}$

#### názvosloví

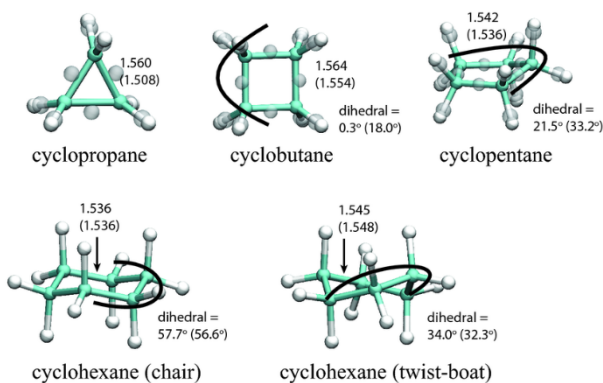
- názvy odvodíme z názvu alkanů o stejném počtu atomů uhlíku přidáním předpony **cyklo-**
- vzorce často zapisujeme pouze schematicky



- u cykloalkanů s postranními řetězci zvolíme za základ názvu buď cyklický, nebo alifatický uhlovdík
- přednost má ten název, kde je více substituentů na jediné strukturální jednotce



tvář molekul cykloalkanů



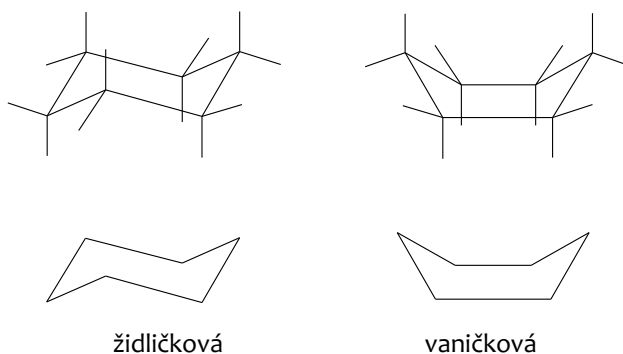
izomerie

konfigurační

- izomery, které mají stejný molekulový vzorec a stejnou konstituci, ale liší se tzv. konfigurací, tj. prostorovým uspořádáním atomů v molekulách – **stereoizomery**

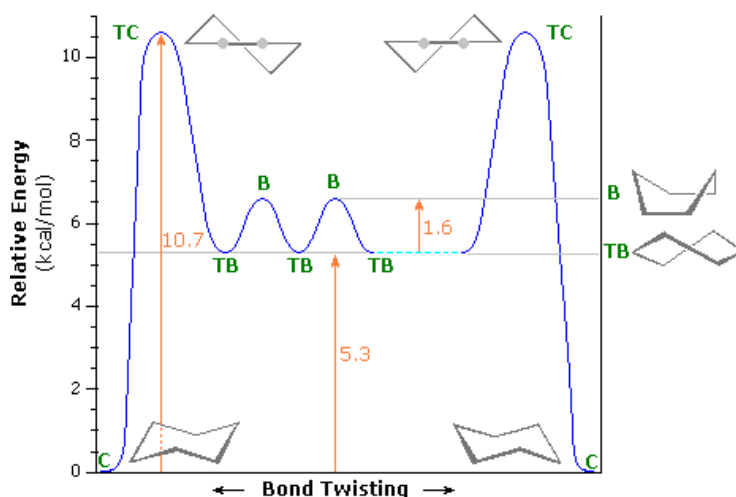
konformery

- u cyklických sloučenin s jednoduchými vazbami jsou také možná konformační uspořádání – např. **cyklohexan**



- za normálních teplot převažuje **židličková** mající nižší energii

stabilita konformerů cyklohexanu:



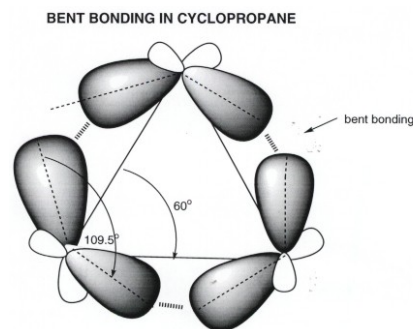
chemické vlastnosti

1) cykloalkany

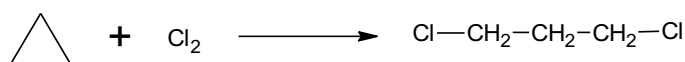
cyklopropan  $C_3H_6$

- pnutí na vazbách - deformace valenčního úhlu - Baeyerovo pnutí - vede ke  $\uparrow$  potenciální energie v porovnání s odp. alkanem

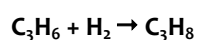
- bezbarvý plyn
- rozpustný ve vodě
- dříve se používal jako anestetikum (narkóza)
- dnes výroba různých chemických sloučenin



- poskytuje podobné typy reakcí jako alkany
- při reakcích dochází k **rozštěpení kruhu**, např. **chlorace cyklopropanu** (adice)

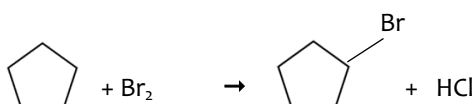


hydrogenace propanu (adice)



cyklopentan

$S_R$



cyklohexan

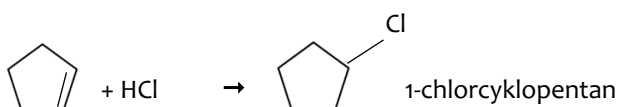
E



2) cykloalkeny

cyklopenten

$A_E$



příprava:

chlorcyklohexan



$S_N$

chlorcyklohexan + KOH

→ **cyklohexen** + KCl + H<sub>2</sub>O

E

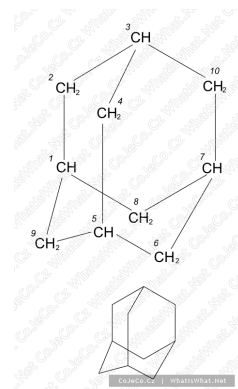
sloučeniny

**cyklohexan C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>**

- kapalná a hořlavá bezbarvá látka
- získává se z ropy
- výroba plastů a syntetických vláken (silon)
- rozpouštědlo
- součástí terpenů - vonné silice, kafr

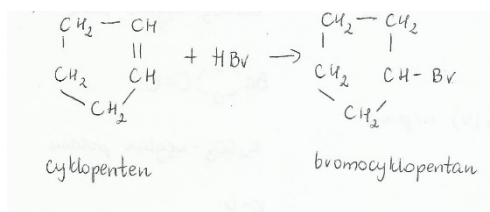
**adamantan C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>**

- bezbarvá krystalická látka s kařovou vůní
- **diamantoid** - vzhledem k podobnosti s krystalovou strukturou diamantu
- poprvé izolován z hodonínské ropy
- výchozí látka pro syntézu farmaceutických lékových substancí (antivirotika, cytostatika)



### CYKLOALKENY

- vlastnosti podobné alkenům
- **A<sub>E</sub>**



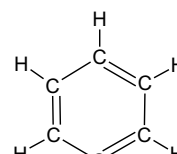
- napište rovnici reakce **1-methylcyklohex-1-enu** s **vodou**, nazvěte produkty a uveďte reakční mechanismus:

(M.P.?)

### ARENY

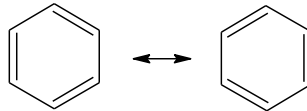
- cyklické molekuly uhlovodíků s atomy C v hybridním stavu sp<sup>2</sup> v cyklu – molekula je rovinná, α = 120°C
- důsledkem aromatického stavu je vyšší stabilita molekul, která se projevuje v reaktivitě arenů

zvláštním typem konjugovaného systému dvojných vazeb je **aromatický systém**



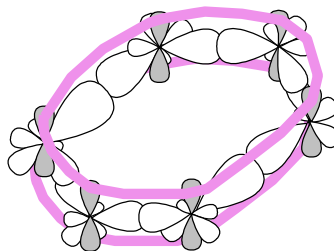
- vyskytuje se u cyklických sloučenin – aromatické sloučeniny – **areny**
- nejjednodušším zástupcem je **benzen**
- jeho strukturu vysvětlil August Kekulé roku 1869 vzorcem

- bylo ovšem zjištěno, že všechny vazby, kterými jsou atomy uhlíku vzájemně vázány, naprosto **rovnocenné**, stejně dlouhé a molekula je mnohem **stabilnější** než lze teoreticky předpovědět
- skutečnou situaci lze vyjádřit pomocí dvou rezonančních struktur (čím více rezonančních struktur, tím je molekula stabilnější):

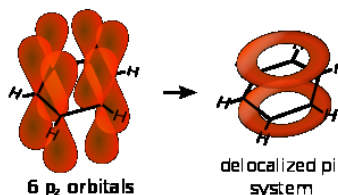
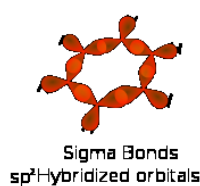
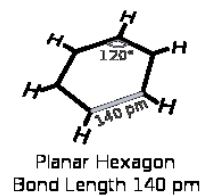
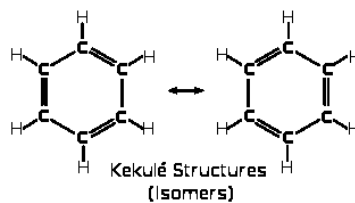
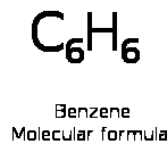
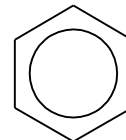


- vysvětlením je opět **delokalizace elektronů  $\pi$**

- překryvem 2p orbitalů od 6 C (atomů uhlíku) dochází k rovnoměrnému nahuštění 6  $\pi$  elektronů nad a pod rovinou vazeb  $\sigma$  v jednom delokalizovaném  $\pi$  orbitalu
- dva prstence



- úplná delokalizace elektronu  $\pi$  se zapisuje tímto způsobem
- délka vazeb – rozměrově mezi délkou vazby jednoduché a dvojně



- 1) cyklus je v jedné rovině
- 2) v cyklech je  $4n + 2 \pi$  elektronů (Hückelovo pravidlo)

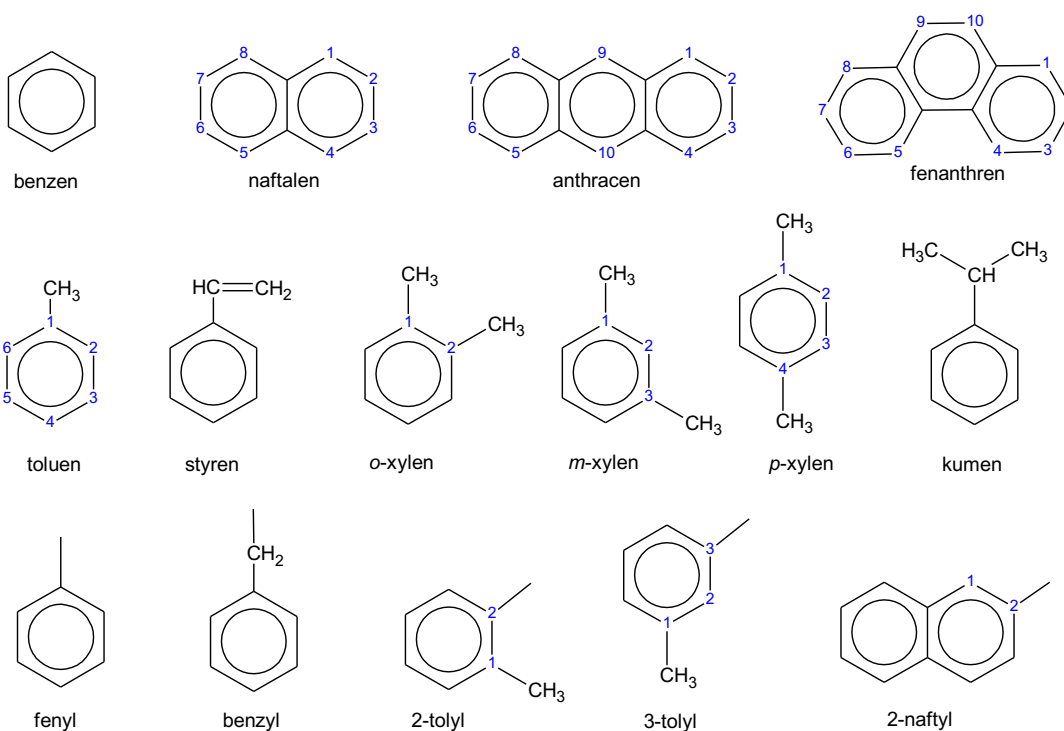
- mezi aromáty nepatří např.: cyklobutadien, cyklooktatetraen

#### dělení arenů

- 1 aromatický kruh - benzen, toluen
- kondenzované aromatické kruhy - naftalen, antracen, fenantren
- více kruhů (nesdílí se atomy C) - bifenyl

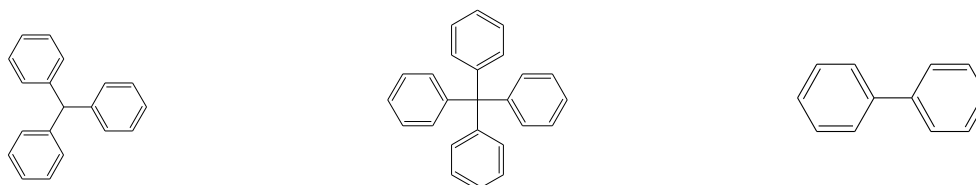
#### názvosloví

- běžně se používají triviální názvy arenů a jejich zbytků



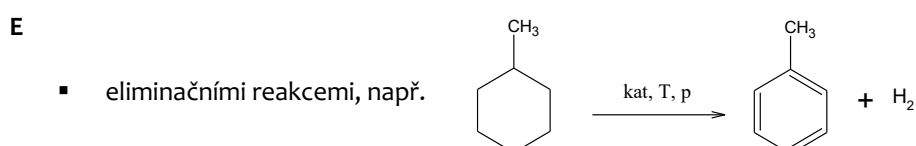
- za základ názvu se nejčastěji volí aren

CV: Pojmenujte:



#### příprava

- řada arenů se získává z černouhelného dehtu a vysocevrucích ropných frakcí
- synteticky je lze získat:



A

- adičními reakcemi, např. trimerace ethynu



alkylační reakce – viz dále

fyzikální vlastnosti

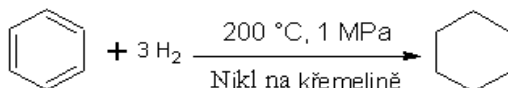
- benzen a jeho homology; xyleny, toluen jsou **kapaliny** charakteristického zápachu (nekondenzované)
- areny s **kondenzovanými** benzenovými jádry (antracen, naftalen) jsou **krystalické látky** se sklonem k **sublimaci**
- areny jsou nerozpustné ve vodě
- většina arenů je toxických, řada z nich má karcinogenní účinky
- jsou hořlavé

chemické vlastnosti

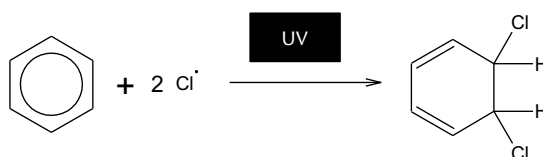
adiční reakce (A<sub>R</sub>)

- ačkoliv jsou areny silně nenasycené uhlovodíky, probíhají u nich adice, vlivem vysoké stability aromatického kruhu, velmi **obtížně** – extrémní podmínky
- jediné možné adice jsou **halogenace** a **hydrogenace** probíhající **radikálovým** mechanismem

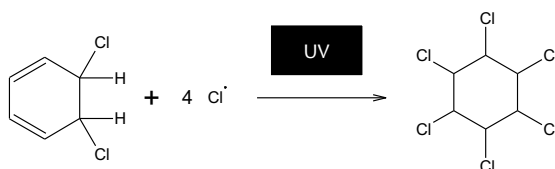
př. **hydrogenace** benzenu:



př. **adice chloru** na benzen

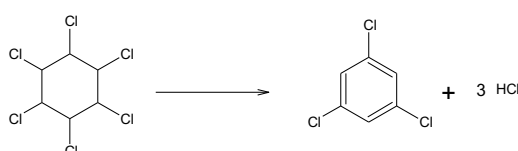


- touto adicí se naruší aromatický stav molekuly a další adice probíhají snadněji



1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan  
gamexan – insekticid

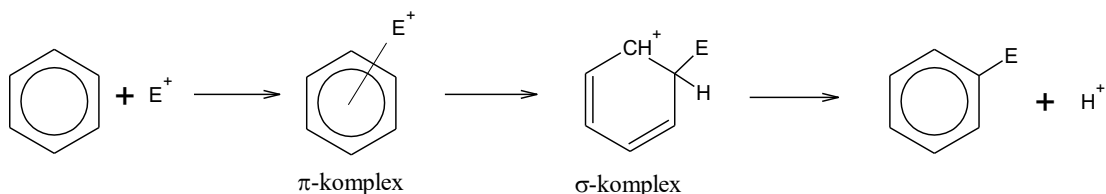
- u vzniklé molekuly se snadno obnovuje aromatický charakter eliminací 3 molekul HCl



substituční reakce (S<sub>E</sub>)

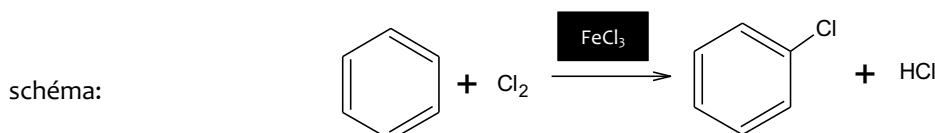
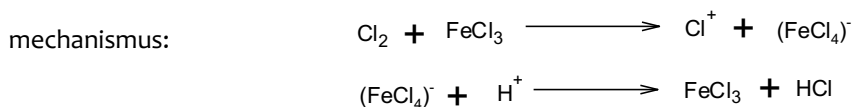
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

- typická reakce arenů
- mechanismus reakce:
  1. adice elektrofilní částice na π-elektronový systém aromatického kruhu za vzniku tzv. **π-komplexu**
  2. **π-komplex** přechází na **σ-komplex**, v němž je dočasně **porušen aromatický charakter**
  3. odštěpením protonu (H<sup>+</sup>) se aromatický cyklus obnovuje a vzniká substituční derivát

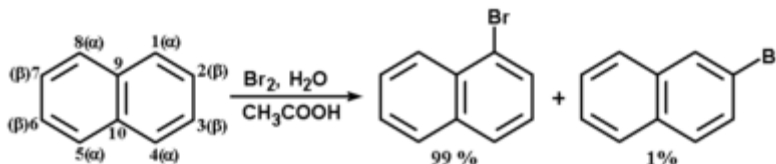


a) halogenace

- elektrofilní činidlem je kationt X<sup>+</sup>, který vzniká v reakční směsi reakcí halogenu s katalyzátorem (např. FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> - Lewisovy kyseliny):

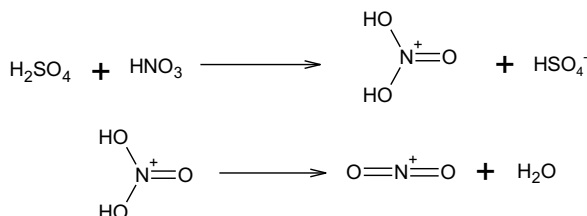


halogenace naftalenu:



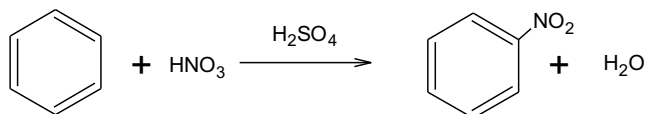
b) nitrace

- elektrofilní činidlem je iont NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (nitroniový kation), který vzniká reakcí v tzv. **nitrační směsi** (směs kyseliny dusičné a sírové)

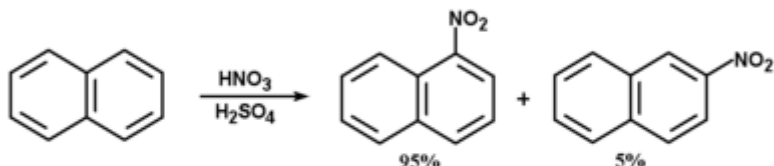




- **kyselina sírová** funguje jako silný **donor protonů** a zároveň **pohlcuje vodu** (dehydratační účinky) vznikající při reakci

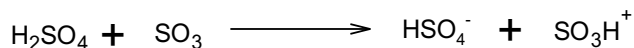


nitrace naftalenu:

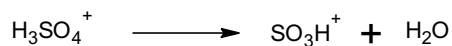
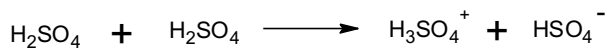


### c) sulfonace

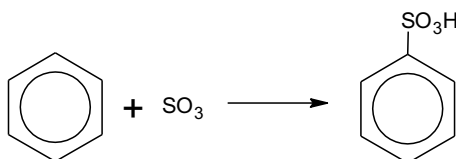
- provádí se oxidem sírovým, působením olea nebo kyselinou sírovou v jednomolárním přebytku
- oxid sírový<sup>1</sup>
- oleum



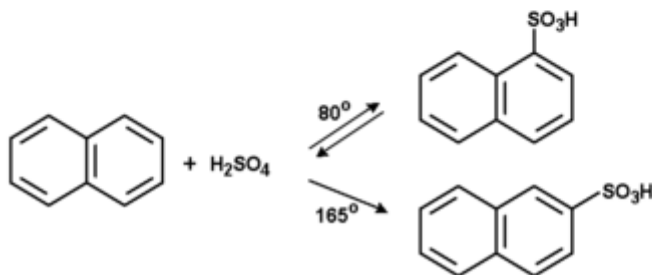
- kyselina sírová



- výsledkem je vznik **sulfonových kyselin** – k. benzensulfonová



- sulfonace naftalenu:



1-naftalensulfonová a 2-naftalensulfonová kyselina

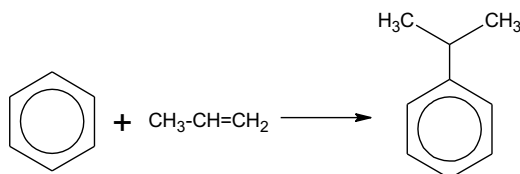
<sup>1</sup> vzhledem k elektronovému deficitu na atomu síry je elektrofilním činidlem

d) *alkylace*

- zavádění uhlovodíkových zbytků
- slouží k přípravě arenů

*Friedel-Craftsovy alkylace*

- jako alkylační činidla se používají halogenderiváty, **alken** nebo alkoholy
- katalyzátory látky typu  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$
- příprava kumenu:



výroba **polystyrenu**:

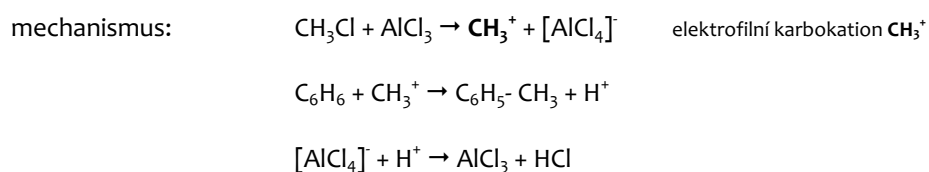
- reakce benzenu + chlorethanu ( $\text{AlCl}_3$ ):

- dehydrogenace ethylbenzenu:

- polymerace styrenu:

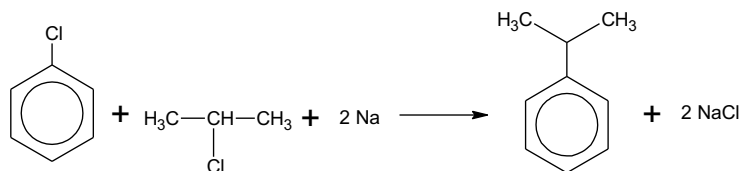
benzen + chlormethan:

schéma (vč. katalyzátoru):



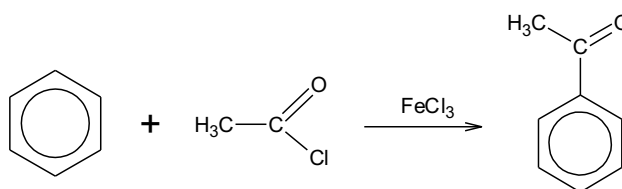
Wurtz-Fittigovy alkylace

- reakce dvou **halogenderivátů** se sodíkem v prostředí etheru
- příprava kumenu:



e) acylace

- zavádění zbytku **karboxylové kyseliny – acylu**
- výsledkem je vznik ketonů
- příprava fenylmethylbenzenu



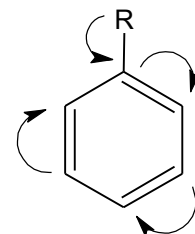
f) substituce do II. stupně:

vliv prvního substituentu na další substituce

- dle toho, do jaké/ých polohy řídí vstup dalšího substituentu se dělí:

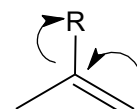
a) substituenty I. třídy

- obsahují **volný elektronový pár** nebo mají výrazný +I efekt
- mají **+M efekt** – elektrony do konjugace **poskytují** (zvyšují el. hustotu na jádře)
- ⇒ řídí vstup do polohy **ortho** a **para**
- např. skupiny



- alkyly - R (+I efekt)
  - -OH
  - -NH<sub>2</sub>
  - -X
  - -SH
- } -I efekt, ale **+M je silnější** !!!!!!!!!!!!!

b) substituenty II. třídy



- působí **-M** efekt - elektrony konjugace cyklu **odčerpávají** (snižují el. hustotu na jádře)
- ⇒ řídí vstup do polohy **meta**
- skupiny s nedostatkem elektronů (atom  $O^{\delta-}$  náboj), většinou obsahující **násobnou** vazbu
- mají výrazný **-I** i **-M** efekt
- např. skupiny  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-CN$

teorie:                      I efekt                      - týká se posunu  $\sigma$  elektronů                      !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

                                  M efekt                      - týká se posunu  $\pi$  elektronů                      !!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

rychlost  $S_E$  do II. stupně:

- substituce do **p-** a **o-** je **rychlejší**, protože se posouvají  $\pi e^-$  do jádra, které je pak **nukleofilnější**
- fenol, toluen a anilin se substituují **snadněji** než **benzen !!!!**
- substituce do polohy **m-** je tedy **pomalejší**
- skupiny řídící substituci do polohy meta substituci znesnadňují (nitrobenzen se substituuje hůř než benzen)

CV:

$S_E$  - chlorace chlorbenzenu (vyjděte z dvou molekul benzenu) – katalyzátor:.....:

$S_E$  - sulfonace k. benzoové:

k. .... - sulfobenzoová

$S_E$  – nitrace toluenu:

$S_E$  – nitrace nitrobenzenu:



sloučeniny

**benzen**

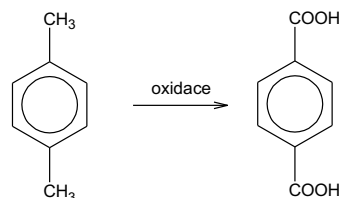
- toxická karcinogenní hořlavá kapalina
- získává se destilací černouhelného dehtu nebo syntézou z ethynu
- používá se jako nepolární rozpouštědlo především tuků a pryskyřic, k výrobě styrenu, fenolu, anilinu, nitrobenzenu ad.
- páry tvoří se vzduchem výbušnou směs

**toluen**

- hořlavá kapalina
- rozpouštědlo, výroba kys. benzoové, 2,4,6-trinitrofenolu, sacharinu ad.

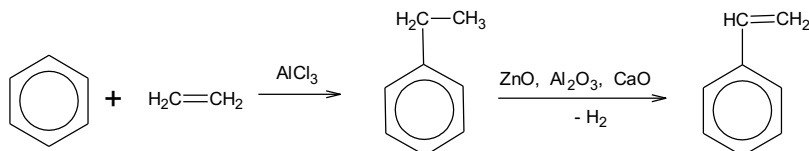
**xyleny**

- vyskytují se ve třech izomerech
- hořlavé kapaliny příjemné vůně
- rozpouštědla
- oxidací lze vyrobit např. kys. ftalovou nebo tereftalovou

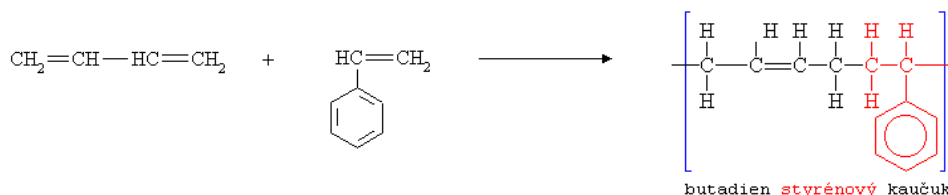


**styren**

- používá se k výrobě polystyrenu
- vyrábí se dehydratací ethylbenzenu



- **butadienstyrenový kaučuk:**



**naftalen**

- bílá krystalická snadno sublimující látka
- pronikavý zápach
- dezinfekční účinky
- výroba barviv
- proti molům
- důležitou reakcí je sulfonace:

