

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

<http://aplchem.upol.cz>

CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Tento projekt je spolufinancován
Evropským sociálním fondem a státním
rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUČ

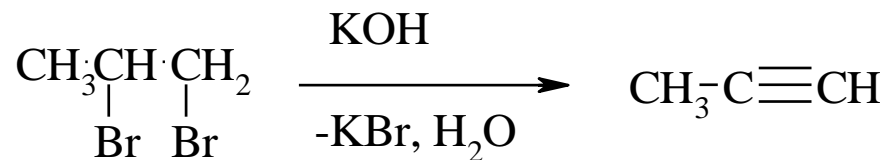
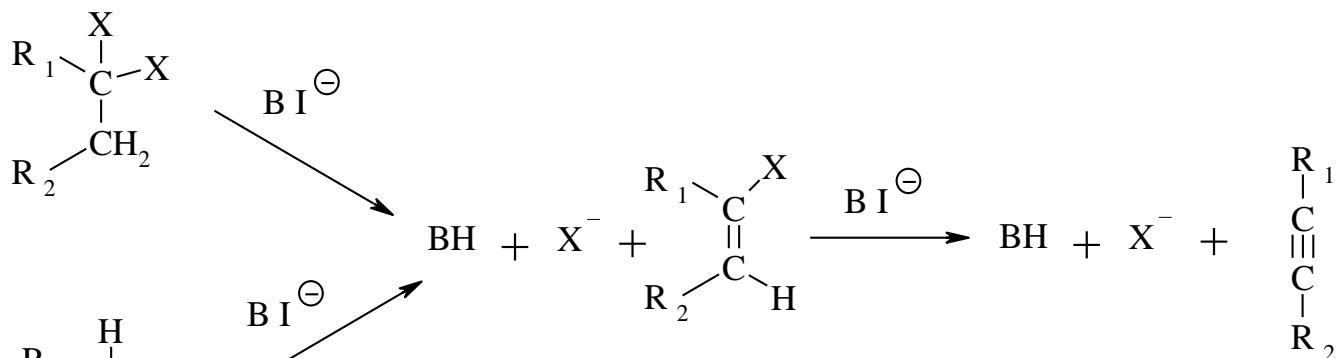
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

ALKYNY (alkiny, acetylény)

Trojná vazba, C-sp

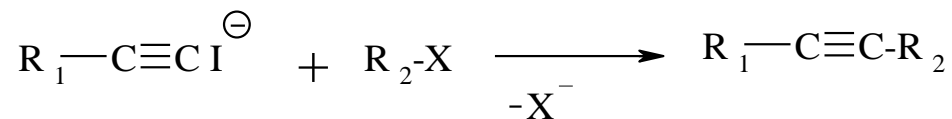
Příprava alkynů

1. Eliminační metody



2. Syntetické metody

Alkylace acetylidů (S_N)

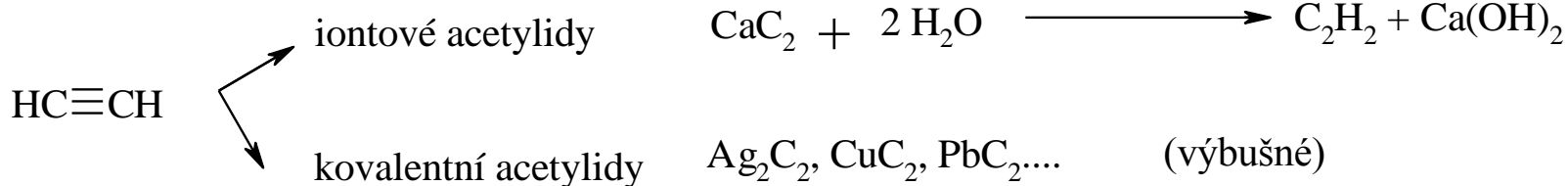
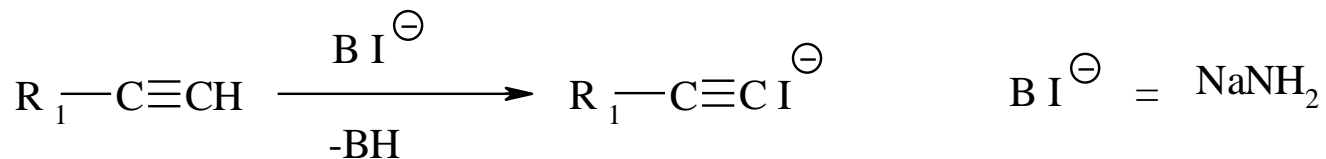


Fyzikální vlastnosti

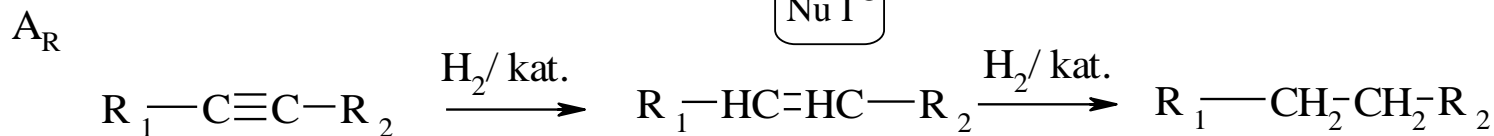
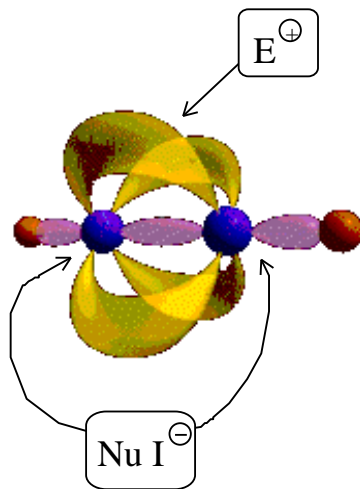
Obdobné alkenům, ale poněkud rozpustnější ve vodě (ethyn)

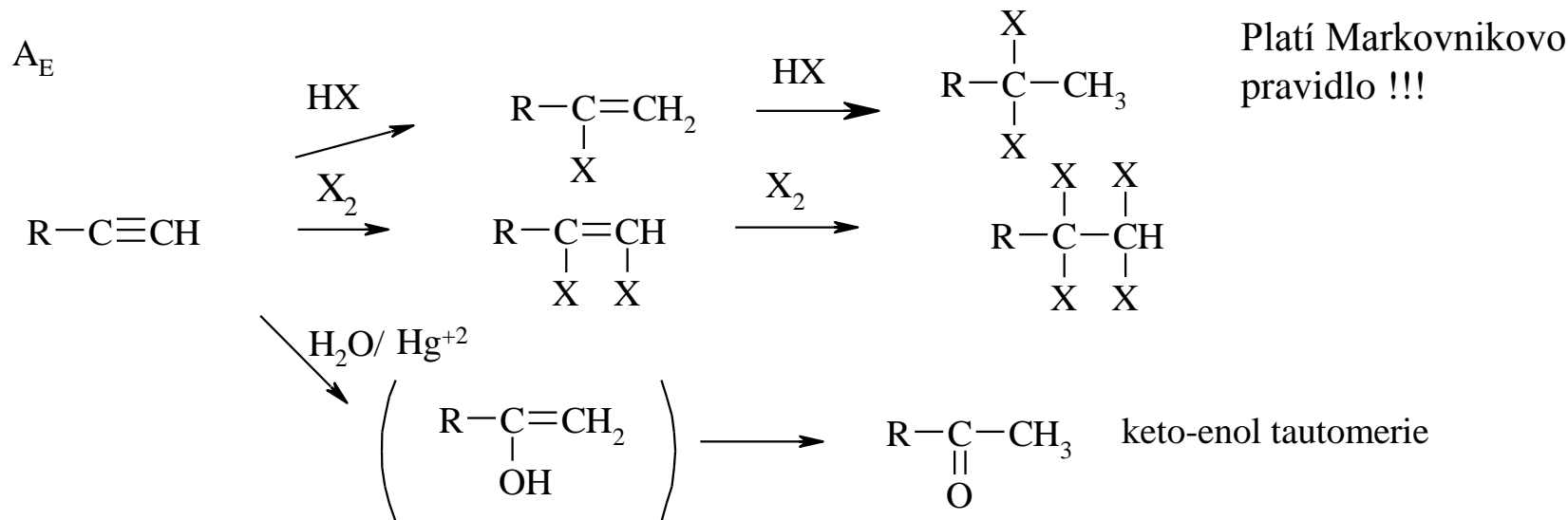
Chemické vlastnosti

Na uhlíku s trojnou vazbou je atom vodíku mající kyselý charakter (C-kyselina)

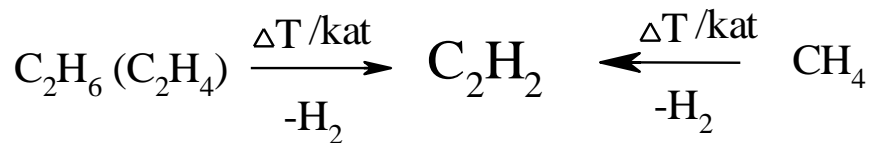


Reaktivita: A_E, A_R (ale i A_N)



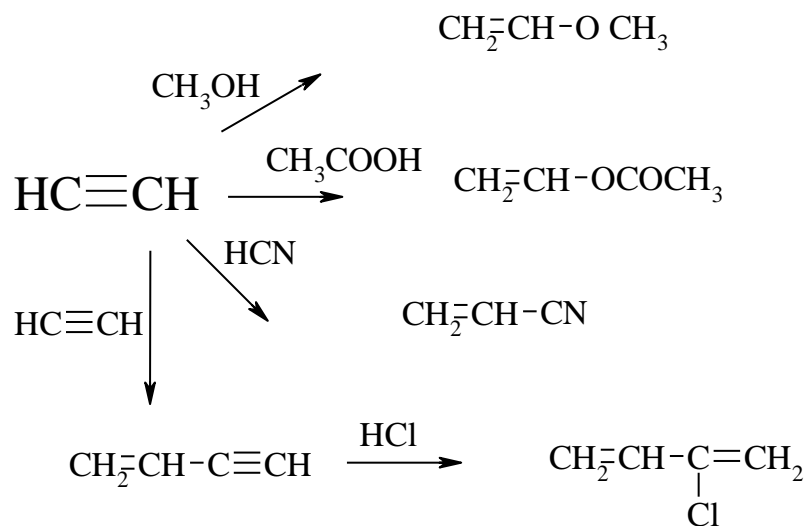


Ethyn- acetylén

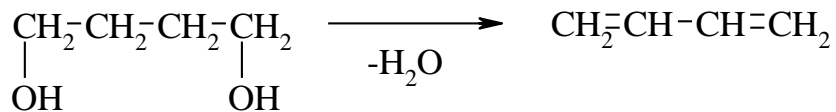
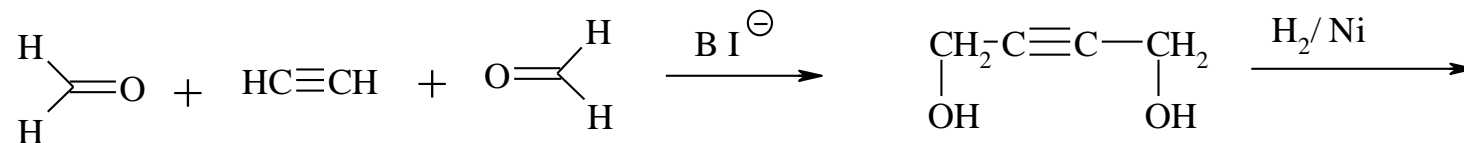


Reppeho syntézy

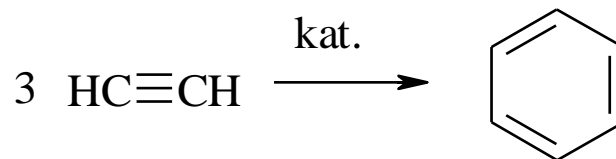
a) Vinylace
 A_N



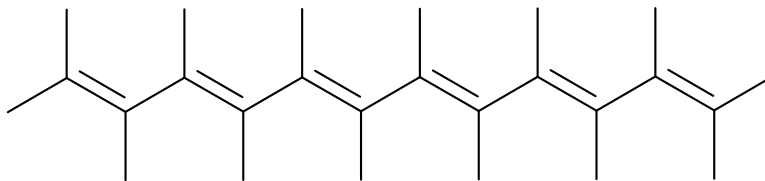
b) Ethynylace (na principu aldolizace; A_N)



c) Cyklizace – trimerace acetylénu

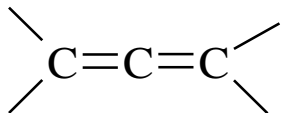


d) Polymerace – vznikají vodivé polymery (polyacetylény)

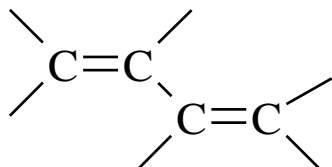


Uhlovodíky s větším počtem násobných vazeb

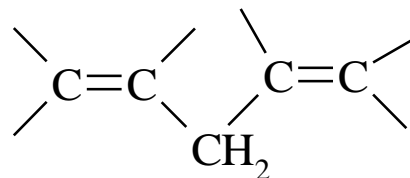
Uspořádání násobných vazeb:



kumulované

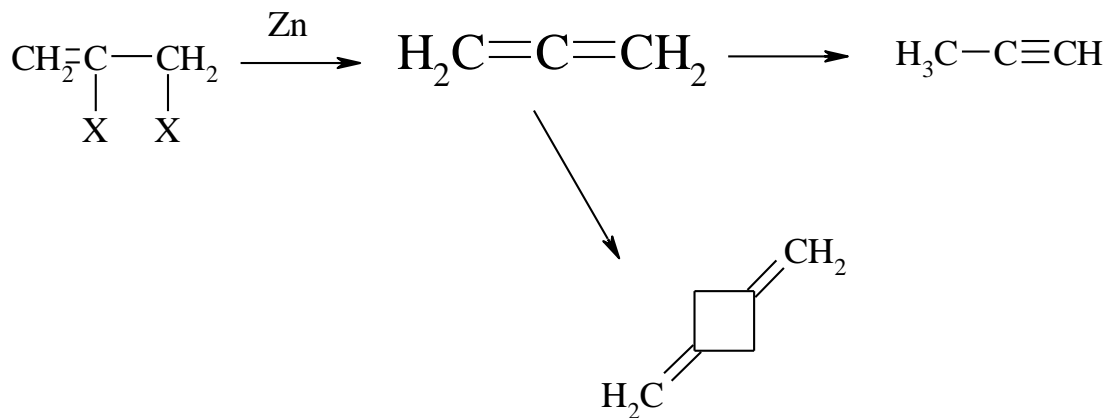


konjugované



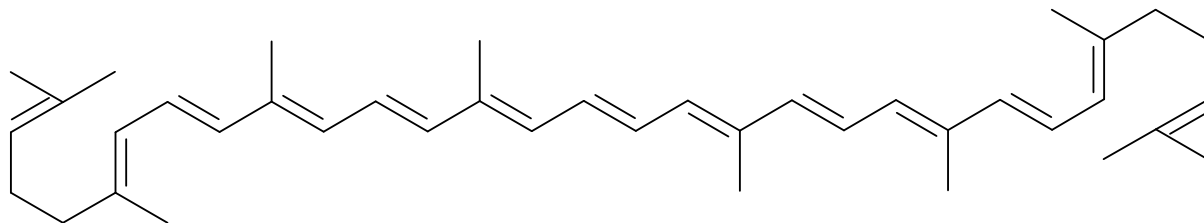
izolované

Kumulované –
velice reaktivní

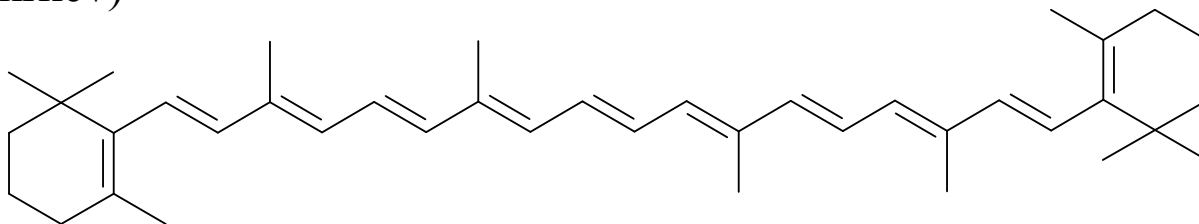


Konjugované – větší počet dvojných vazeb v konjugaci – barevnost (přírůstek 40 nm na každou konjugovanou dvojnou vazbu)

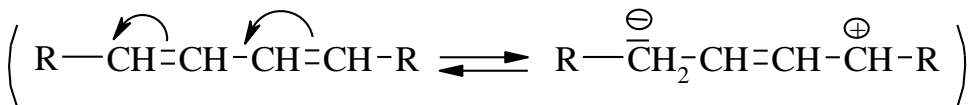
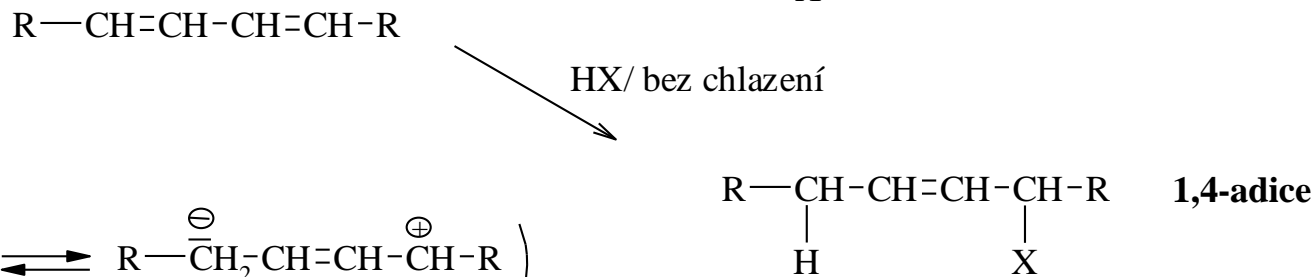
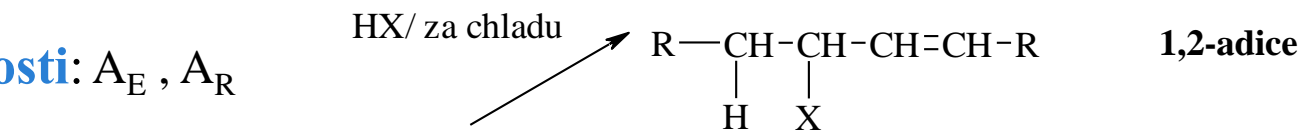
Lykopen – červenofialový (rajčata, paprika, melouny)



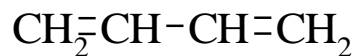
β -karoten – žlutý (mrkev)



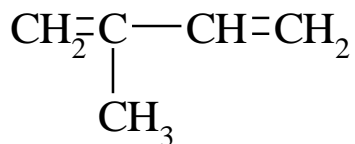
Chemické vlastnosti: A_E , A_R



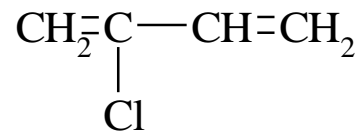
Nejdůležitější zástupci:



buta-1,3-dien
(butadien)



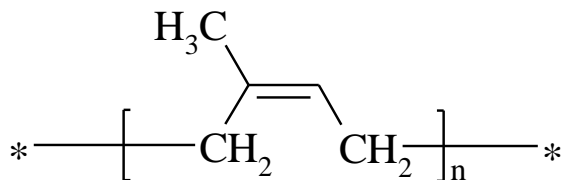
2-methylbuta-1,3-dien
(isoprén)



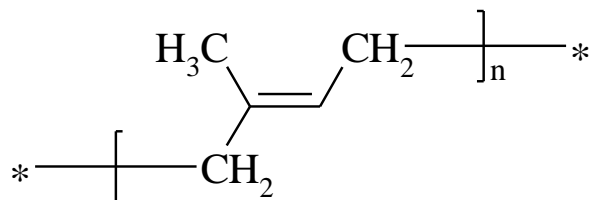
2-chlorbuta-1,3-dien
(chloroprén)

→ výroba syntetických kaučuků

isoprén



cis-polyisoprén
(kaučuk)



trans-polyisoprén
(gutaperča)

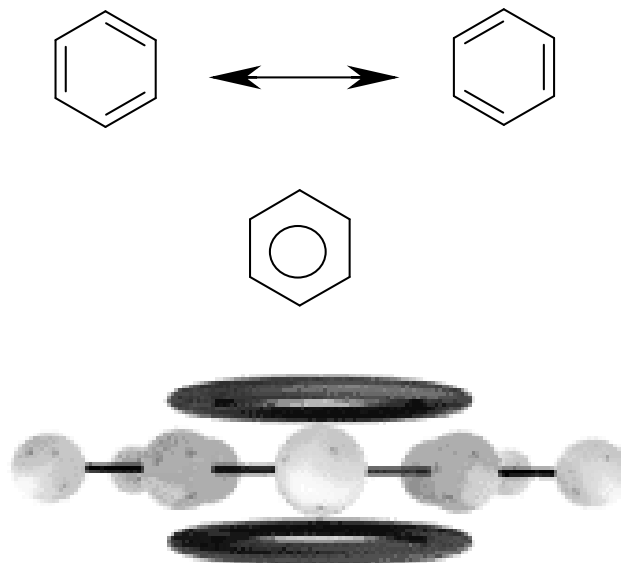
Aromatické uhlovodíky - ARENY

Uhlovodíky mající aromatický charakter.

podmínky aromaticity (**Hückelovo pravidlo**): -systém musí být cyklický a plně konjugovatelný

-cyklus musí být planární

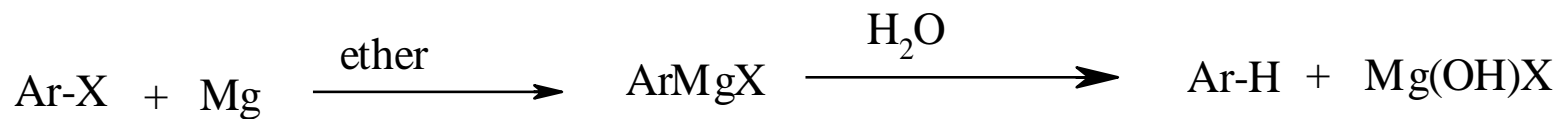
-počet π -elektronů v systému: $4n+2$



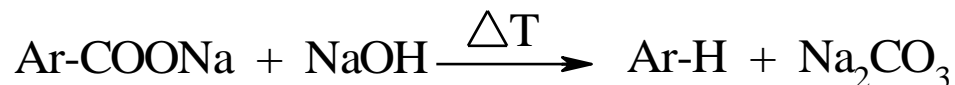
Příprava arenů

1. z derivátů aromatických uhlovodíků

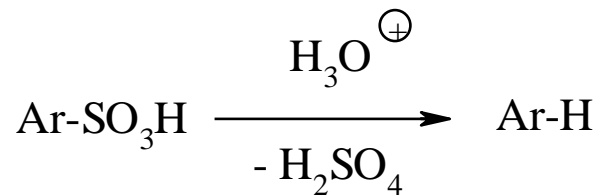
Hydrolýza Grignardových sloučenin



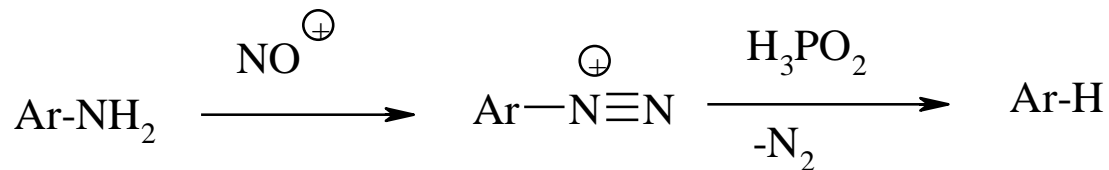
Dekarboxylace karboxylových kyselin



Hydrolýza sulfokyselin

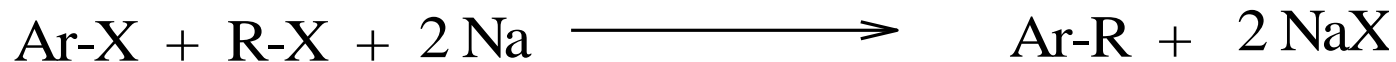


Z aromatických aminů přes diazoniové soli



2. Syntetické metody

Wurtz-Fittigova syntéza

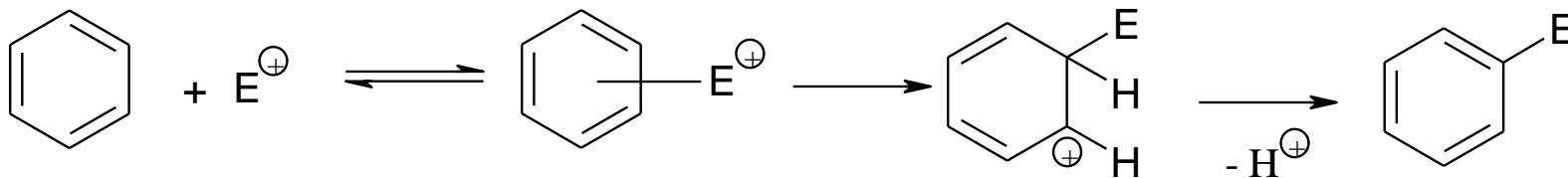


Fyzikální vlastnosti

Benzen a jeho homology – kapaliny s vysokým indexem lomu, nepolárních vlastností, charakteristickým zápachem; kondenzované uhlovodíky – tuhé látky.

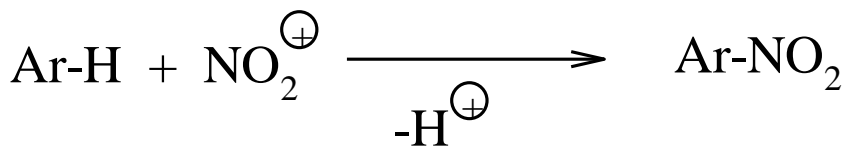
Chemické vlastnosti

Odpor k adičním reakcím. Typické jsou S_E

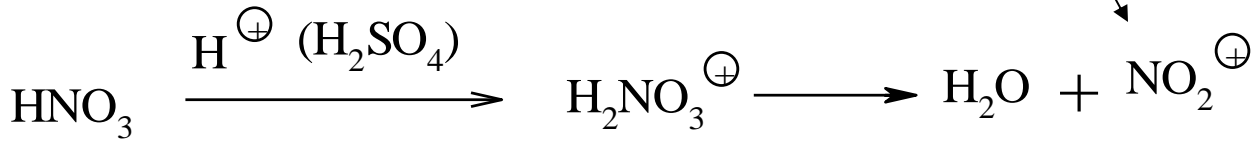


Silné elektrofilý (i pro desaktivované arom. systémy)

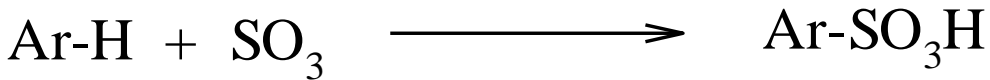
1) Nitrace



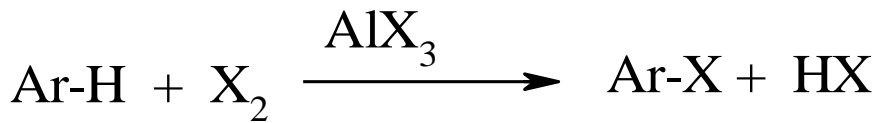
činitlo: nitroniový kationt



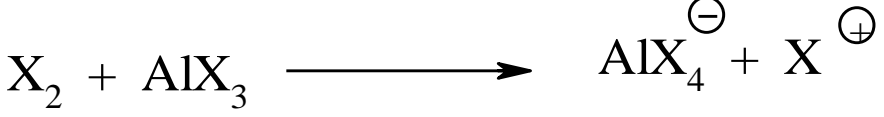
2) Sulfonace



3) Halogenace

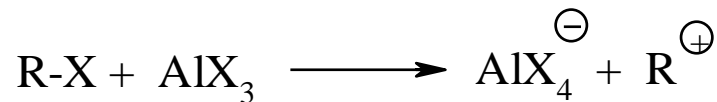
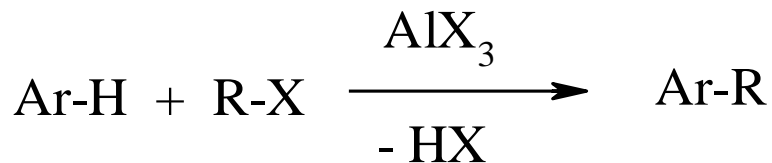


činitlo: halogenidový kationt

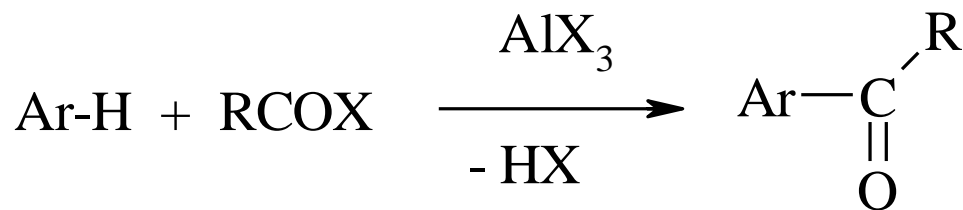


Středně silné elektrofilý (ne pro deaktivovaný arom. systém)

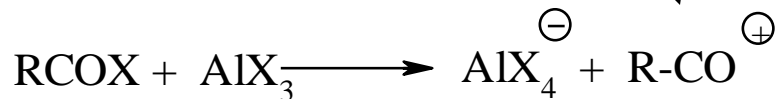
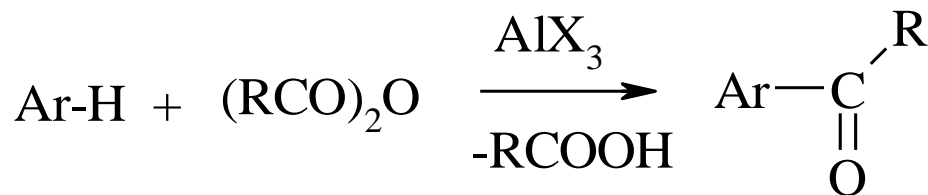
4) Friedel-Craftsovy alkylace



5) Friedel-Craftsovy acylace

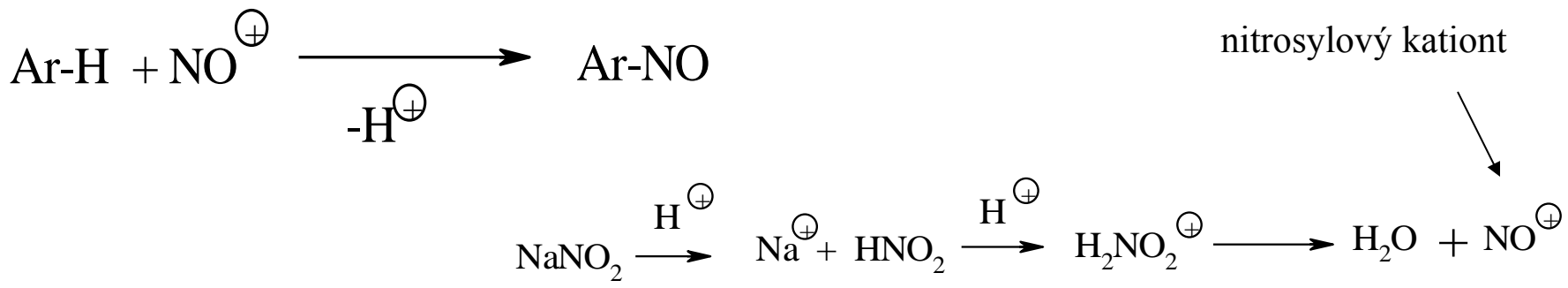


činitlo: acyliový kationt

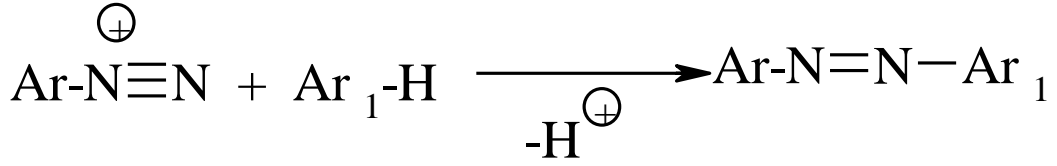


Slabé elektrofilý (pouze pro aktivované arom. systémy)

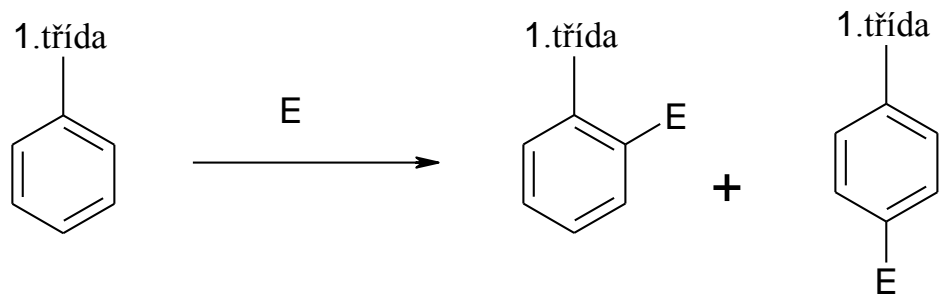
6) Nitrosace



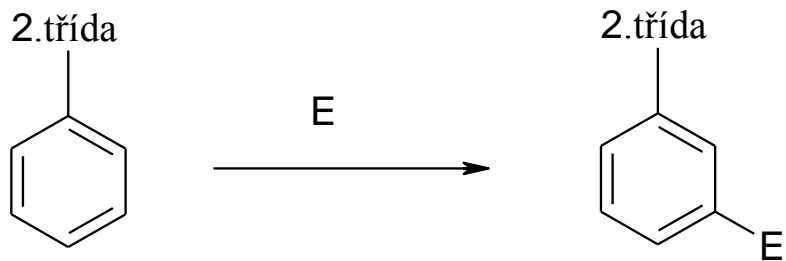
7) Kopulace



Orientace při elektrofilních substitucích

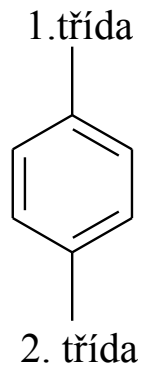
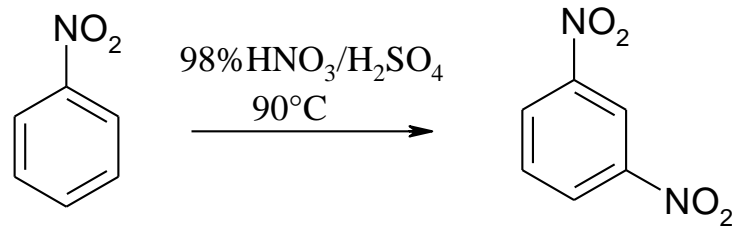
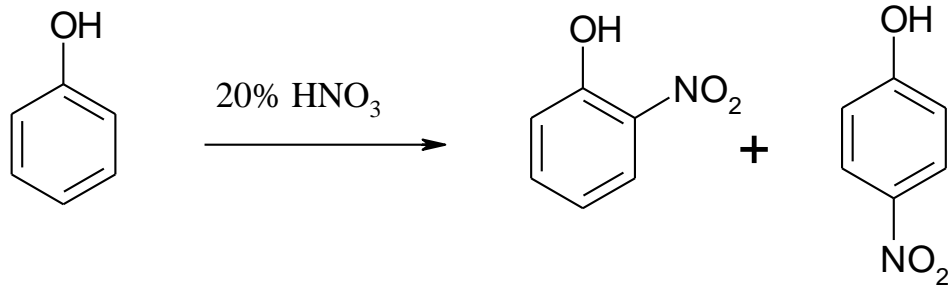
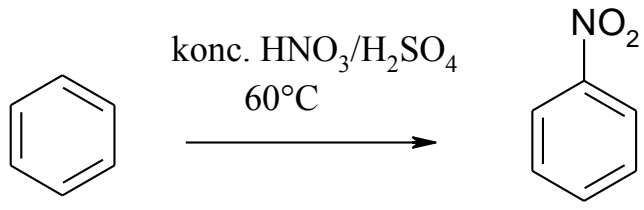


Substituenty **I. třídy** (poskytují elektrony do konjugovaného systému): **skupiny s +M efektem, alkyly**
-orientují S_E do polohy ortho a para!!!



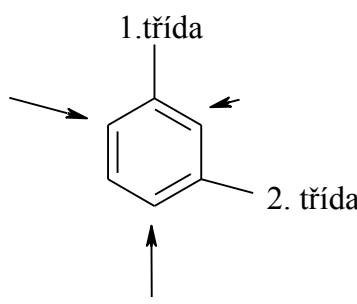
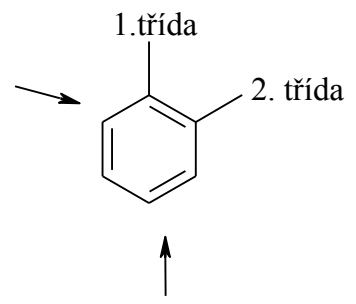
Substituenty **II. třídy** (odčerpávají elektrony z konjugovaného systému): **skupiny s -M efektem, $-NR_3^+$**
-orientují S_E do polohy meta!!!

Př. nitrace benzenového jádra s různou substitucí

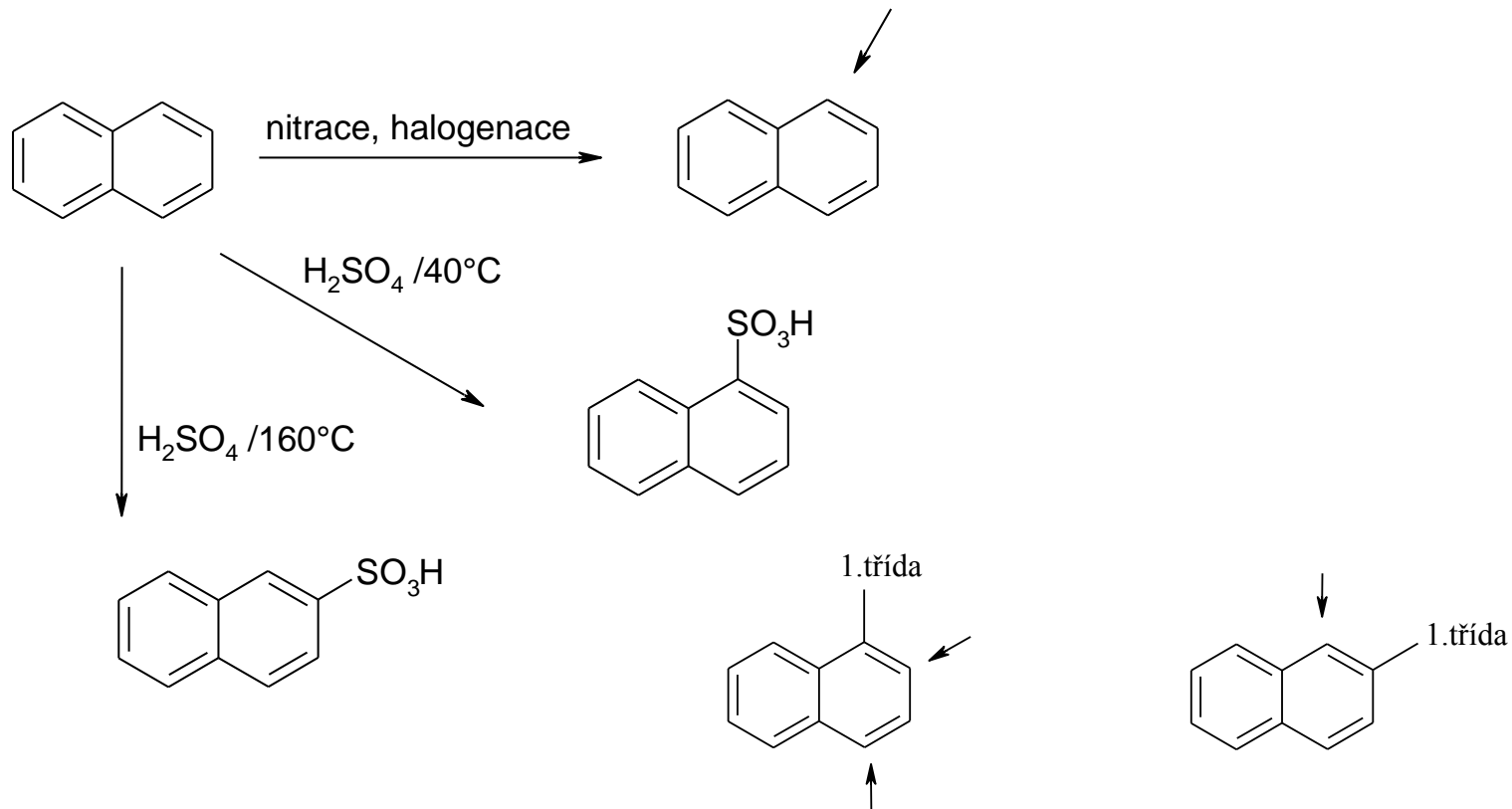


S_E

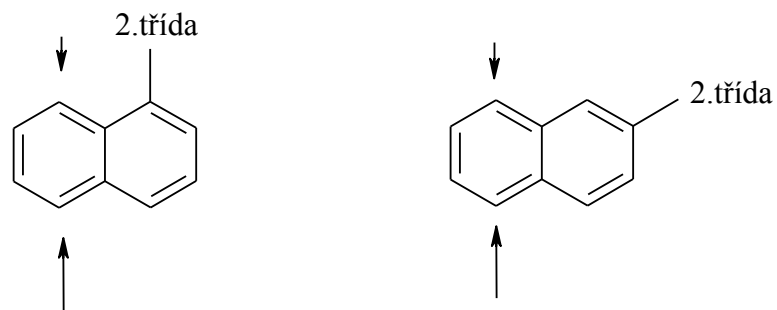
Rozhodne vliv substituentu 1. třídy



S_E u naftalenu (nejreaktivnější α -poloha)

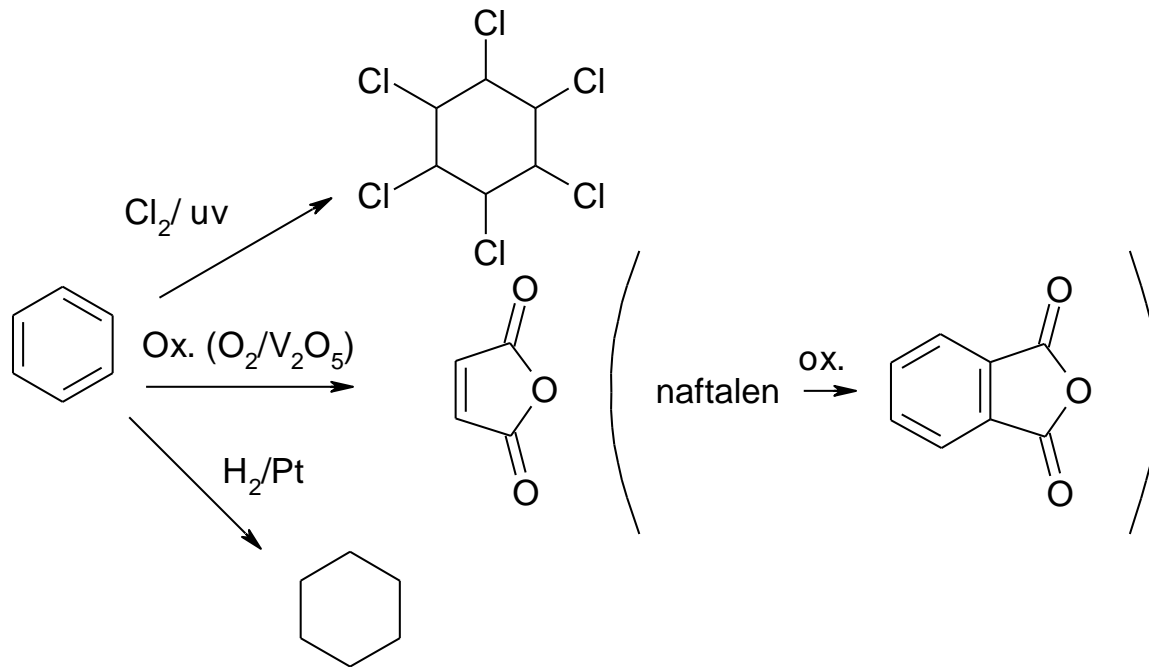


S_E u substituovaného naftalenu

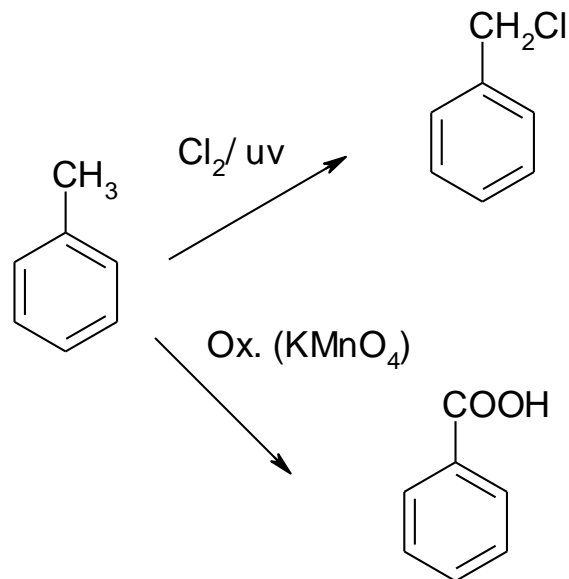


Radikálové reakce

A_R



Přednostně reaguje postranní řetězec



Výskyt aromatických uhlovodíků

Černouhelný dehet a ropa (někdy až 30%)

Černouhelný dehet – produkt po tepelném zparcování (koksování) černého uhlí

Frakcionace:	160-170°C – lehký olej (benzen, toluen, xyleny)
	160-240°C – střední olej (naftalen, fenoly)
	240-270°C – těžký olej (anilín, pyridinové deriváty)
	270-300°C – anthracen, fenanthren
	zbytek – černá smola (do asfaltu)

Benzen – rozpouštědlo, surovina chemického průmyslu, TOXICKÝ: poškozuje kostní dřeň, způsobuje ubývání bílých a červených krvinek, karcinogenní!!!

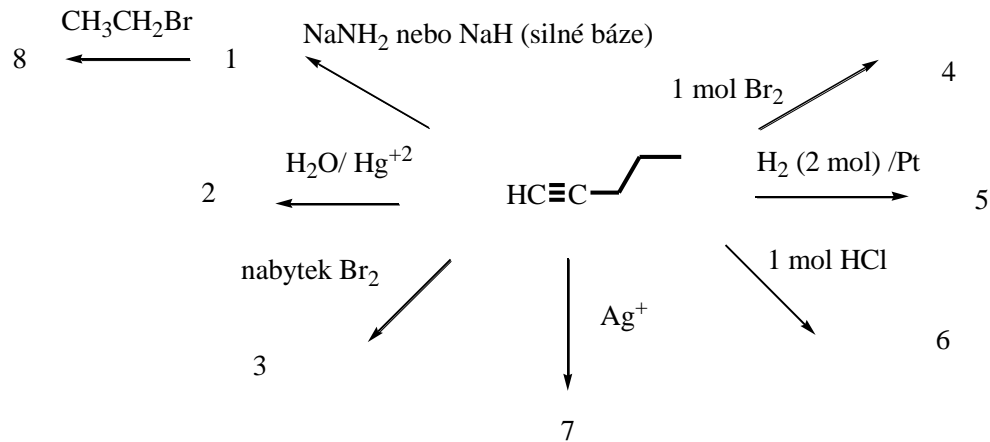
Toluen – rozpouštědlo, méně toxický než benzen

Xyleny (izomery dimethylbenzenů) – rozpouštědla, (výroba kyseliny ftalové a tereftalové)

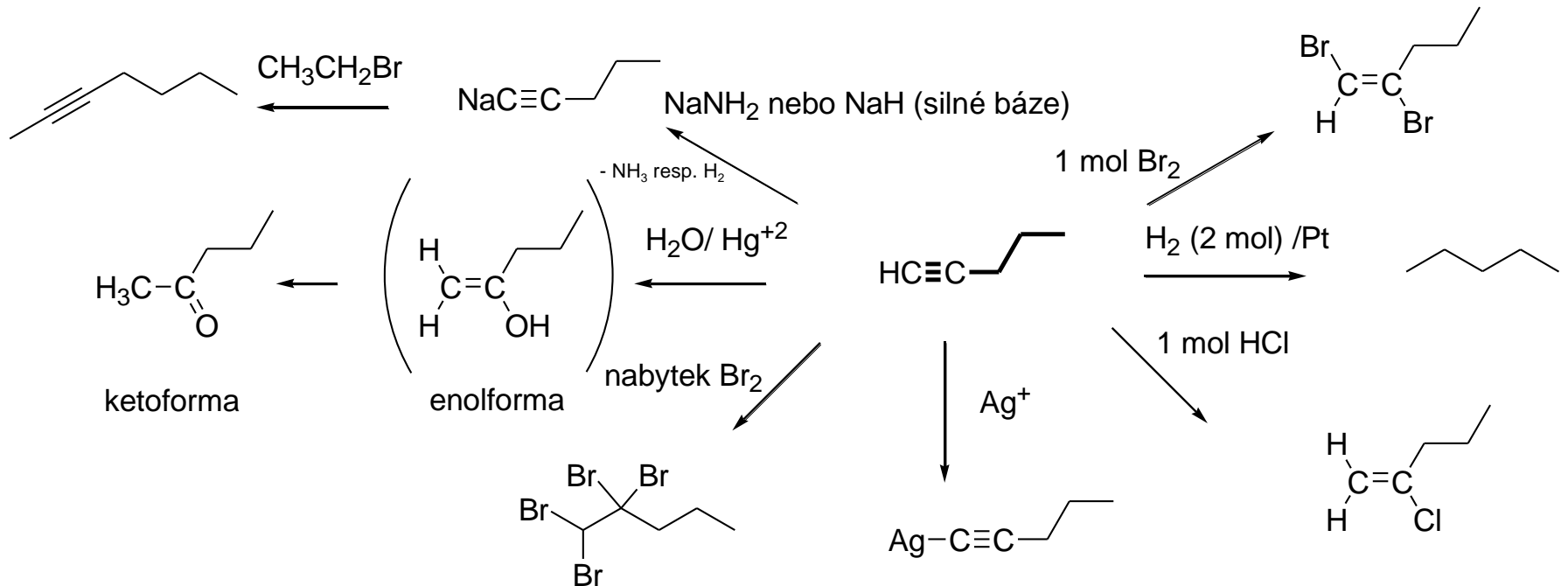
Naftalén – barvářský průmysl

Řešené úlohy a schémata

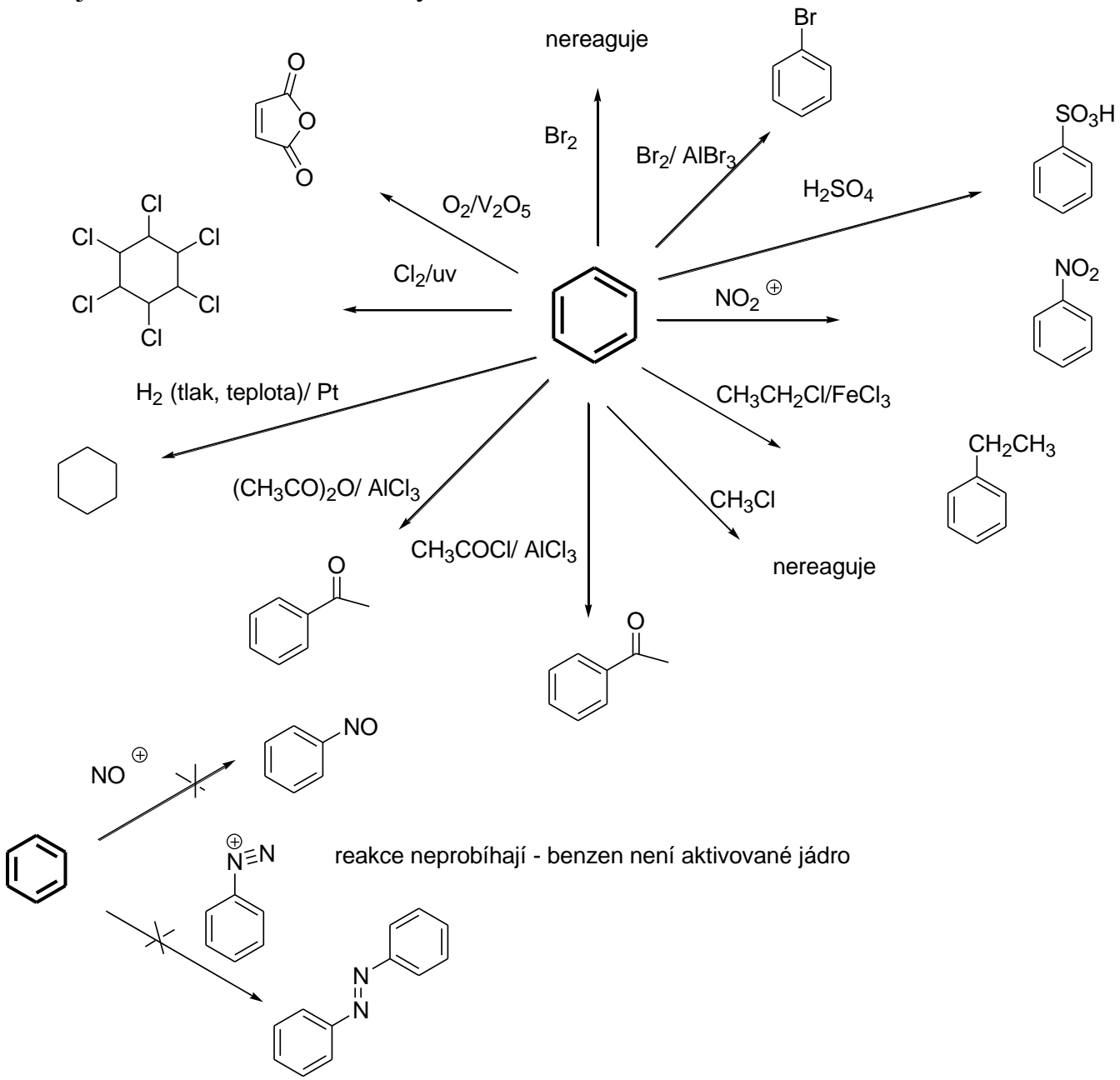
1. Doplňte reakční schéma:



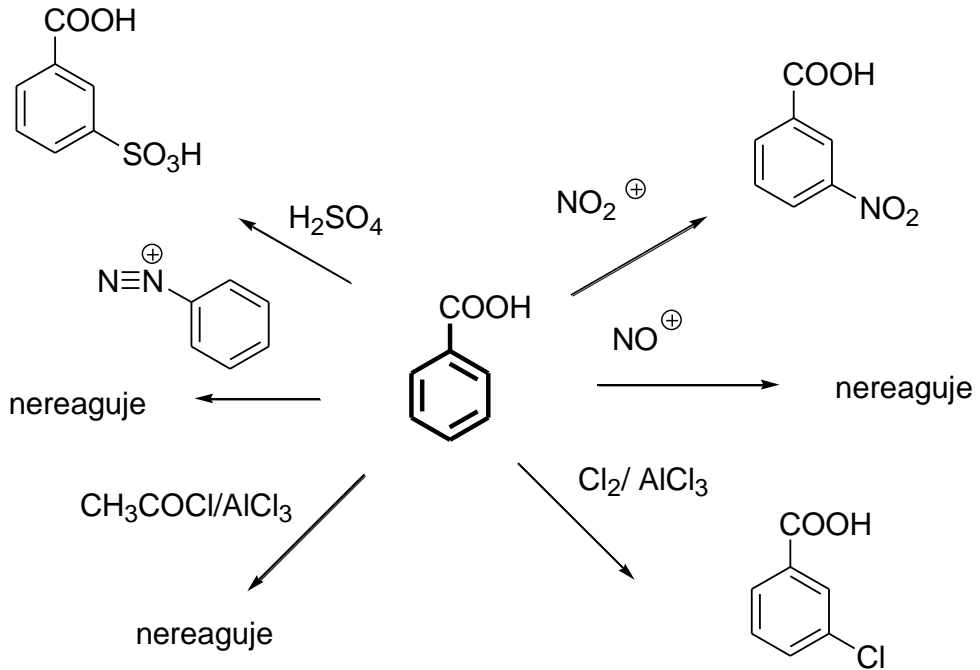
Řešení:



2. Na benzenu demonstруйте hlavní reakce aromatických uhlovodíků

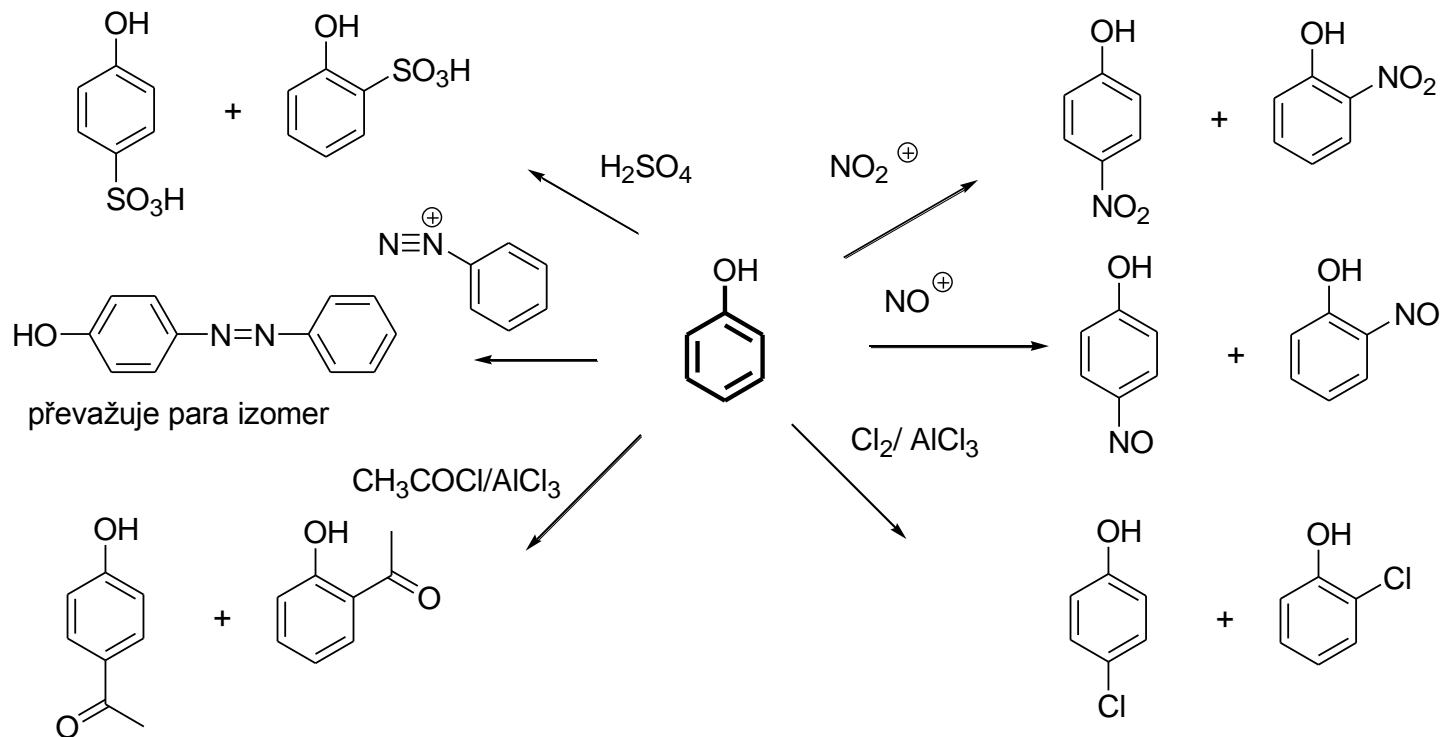


3. Nakreslete produkty reakce příslušných elektrofilů s aromatickým jádrem kyseliny benzoové



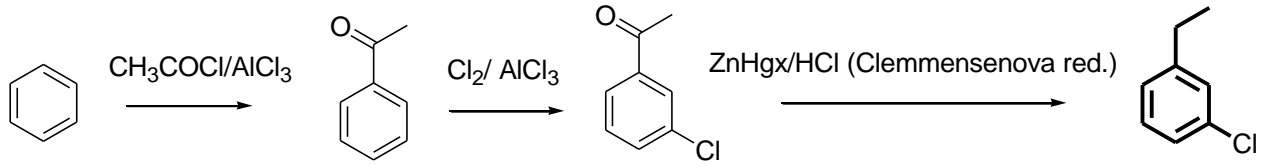
-COOH skupina působí –M efektem na aromatické jádro a způsobuje jeho deaktivaci

4. Nakreslete produkty reakce příslušných elektrofilů s fenolem

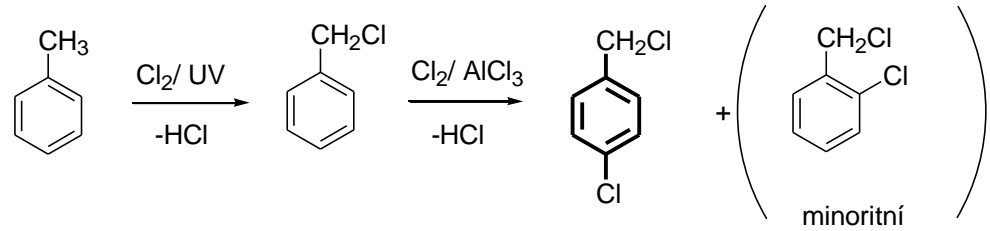


-OH skupina působí **+M efektem** na aromatické jádro a způsobuje jeho **aktivaci**

5. Naznačte syntézu 1-chlor-3-ethylbenzenu z benzenu:

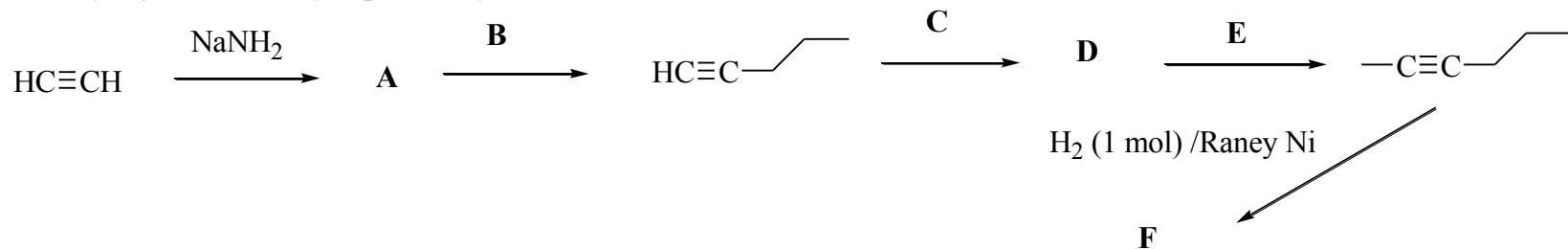


6. Naznačte syntézu 4-chlorbenzylchloridu z toluenu:

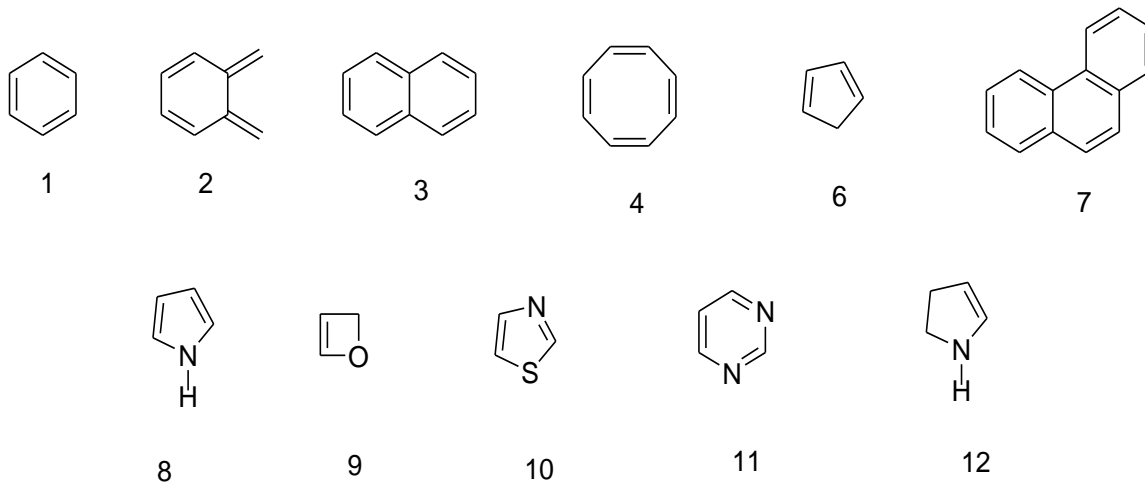


Seminární úkoly

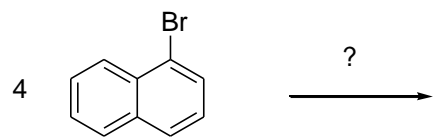
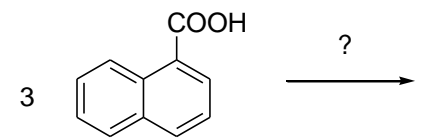
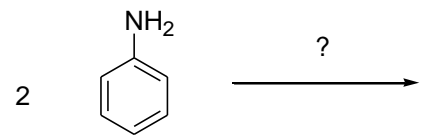
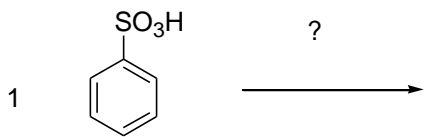
1. Za použití eliminační metody připravte a) pent-2-yn z 2,3-dibrompentanu b) butyn z 1-chlorbutanu c) cyklohexyn z cyklohexenu
2. Pomocí alkylační metody znázorněte z ethynu přípravu a) butynu b) hex-3-ynu
3. Co vznikne reakcí ethynylmagnezium-bromidu s vodou?
4. Doplňte chybějící reaktanty a produkty:



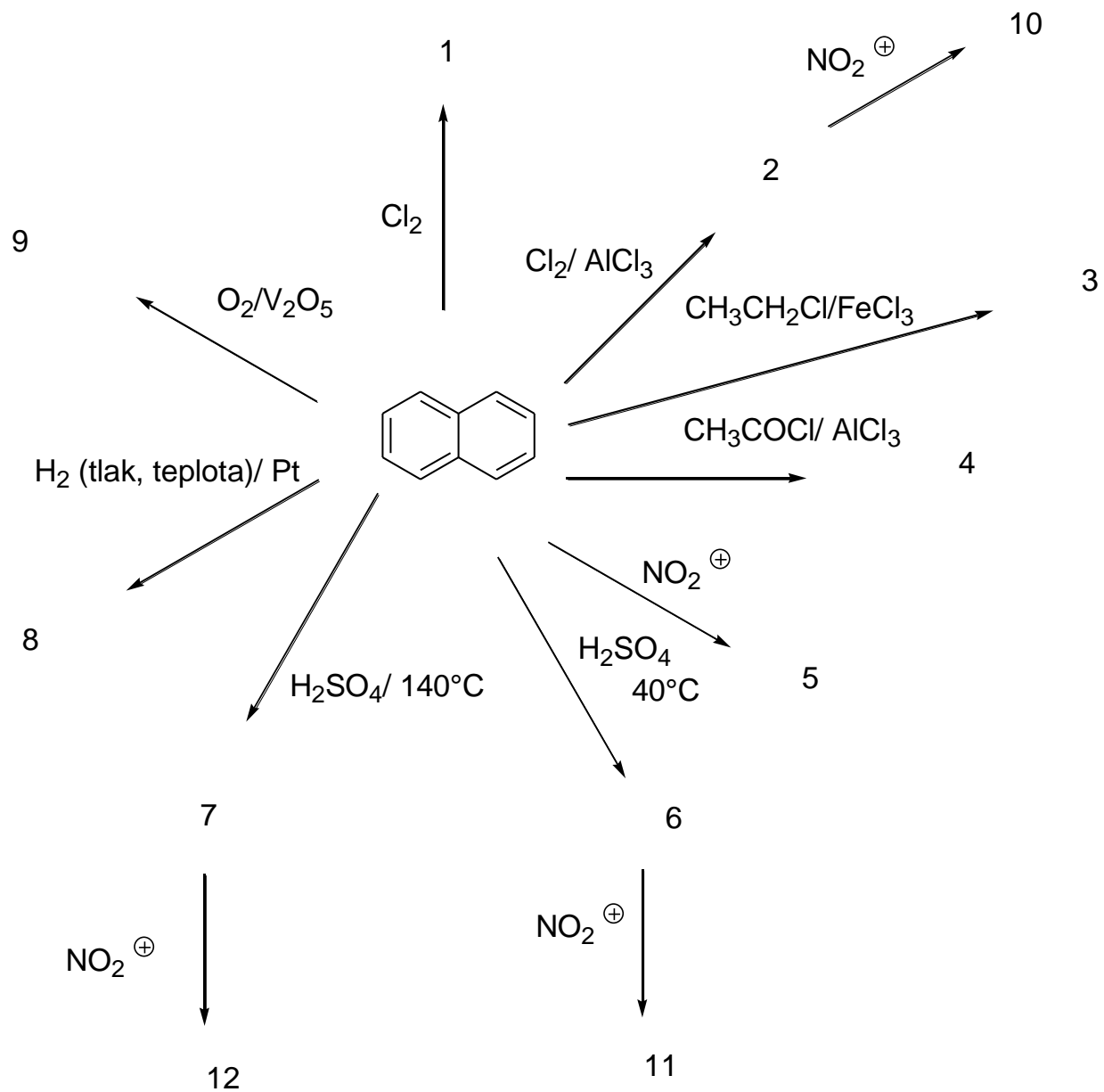
5. V laboratoři jsou 3 plyny v neoznačených tlakových lahvích: ethan, ethen a ethyn. Jak byste je jednoznačně odlišili od sebe?
6. Na principu Reppeho ethynylace znázorněte reakci butynu s formaldehydem za přítomnosti báze.
7. Co vznikne hydratací (adice vody) na trojnou vazbu vinylacetylénu (systematicky: but-1-en-3-yn)
8. Na co se používá produkt adice HCl na ethyn.
9. Určete, které z následujících molekul splňují podmínku aromaticity podle Hückelova pravidla:



10. Z příslušných aromatických derivátů připravte **nesubstituovaný** aromatický uhlovodík, doplňte reaktanty.



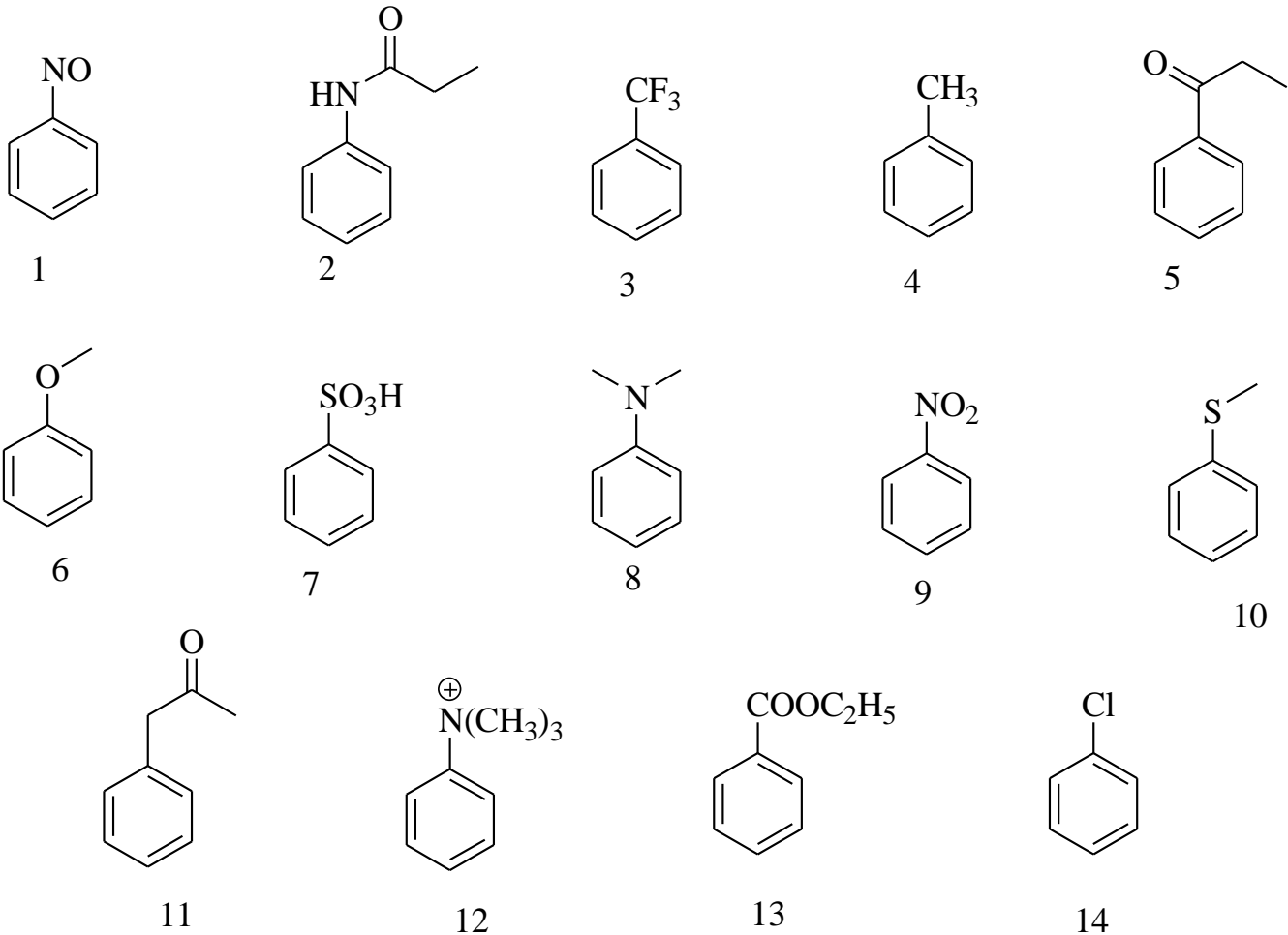
11. Doplňte produkty aromatické elektrofilní substituce naftalenu.



12. Které z následujících molekul

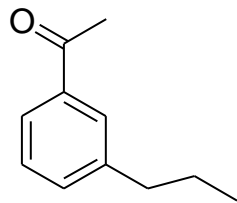
a) poskytují *meta* substituované deriváty při aromatické elektrofilní substituci (např. sulfonaci)

b) podléhají nitraci rychleji a snadněji než benzen

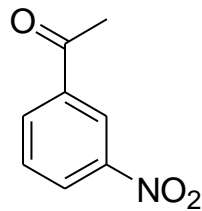


13. Z benzenu připravte isopropylbenzen, *tert*-butyl-4-chlorbenzen, m-dinitrobenzen, m-bromnitrobenzen
14. Napište produkty aromatické elektrofilní substituce těchto sloučenin s chlorem v přítomnosti AlCl_3 : methoxybenzen, benzoová kyselina, chlorbenzen.
15. Napište produkty reakce: a) toluen + kyselina sírová b) kyselina benzoová + nitrační směs c) fenol + acetylchlorid s chloridem hlinitým d) benzaldehyd + chlor s chloridem železitým e) 2-nitrotoluen + čistý brom (a ve tmě)
16. Z toluenu připravte: m-chlorbenzoovou kyselinu, vojenskou trhavinu TNT, (dichlormethyl)benzen, 4-chlorbenzylchlorid
17. Znázorněte reakčním schématem: Aromatickou elektrofilní substituci benzenu propionylchloridem v přítomnosti chloridu hlinitého vznikla sloučenina **1**, která byla podrobena Clemmensenově redukcí za vzniku látky **2**. Ta působením nitrační směsi poskytla dva příslušné nitro izomery **3** a **4**. Jeden z nich byl podroben další aromatickou elektrofilní substitucí činidlem **5** za vzniku 2-brom-4-nitro-1-propylbenzenu.
18. Naznačte syntézu a) n-butylbenzenu z příslušného acylhalogenidu a benzenu b) m-chlorethylbenzenu z benzenu
19. Co vznikne
- a) nitraci fenolu
 - b) sulfonaci nitrobenzenu
 - c) další nitraci p-nitrofenolu
 - d) sulfonaci 1,3-dichlorbenzenu
 - e) nitraci isoftalové kyseliny
 - f) nitraci 4-methylbenzoové kyseliny
 - g) Friedel-Craftsovou acylací 2-nitromethoxybenzenu acetylchloridem/ AlCl_3
20. Jaký produkt vznikne kopulací benzendiazoniové soli s takovým aktivovaným aromatickým jádrem jakým je *N,N*-dimethylanilin? Produkt pojmenujte.

21. Z benzenu připravte tyto sloučeniny:



1



2

21. Co vznikne Friedel-Craftsovou alkylací této sloučeniny bromethanem v prostředí AlBr_3 . Výsledný produkt pojmenujte.

