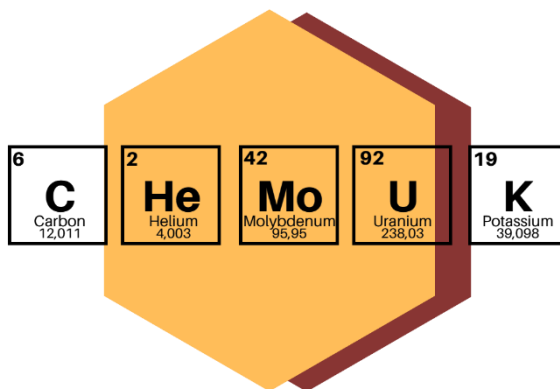


Korešpondenčný seminár z chémie
pre stredné školy



2022/2023

1. kolo



Problém 1

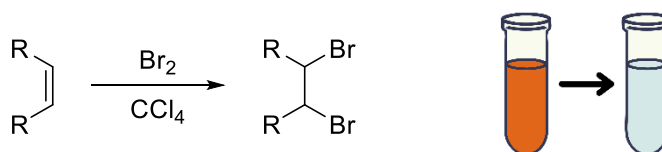
Čo to v tej fľaši je?

Karin Schniererová (schniererova1@uniba.sk)

Každý dobrý chemik vie, aké dôležité je mať všetky chemikálie a vzorky v laboratóriu správne označené. Občas však každý nájde v skrini zahrabanú nádobu so zodratým nápisom. Cenným pomocníkom v takýchto situáciách sú charakteristické (skúmovkové) dôkazové reakcie. Ich výhodou je, že sú ľahko uskutočniteľné, rýchle a ich priebeh môžeme sledovať voľným okom, keďže sú sprevádzané vizuálnymi zmenami. Organickému chemikovi dobre poslúžia na jednoduché a okamžité identifikovanie funkčných skupín v neznámej zlúčenine. Na určenie presnej štruktúry sa používajú spektrálne metódy, najčastejšie NMR (nukleárna magnetická rezonancia) a IČ (infračervená spektroskopia).

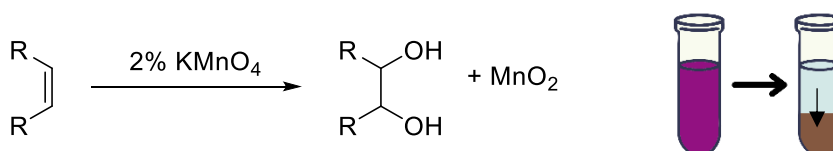
Nenasýtené uhľovodíky

- Násobnú väzbu môžeme dokázať elektrofilnou adíciou brómu. Červenohnedý roztok Br_2 v nepolárnom rozpúšťadle (typicky CHCl_3 alebo CCl_4) sa po pridaní ku alkénu odfarbí, vzniká bezfarebný dibrómderivát.



Pokiaľ pri odfarbovaní roztoku brómu pozorujeme vývoj HBr , je to znakom toho, že nedošlo k adícii, ale substitúcii vodíka za bróm. Takto reagujú napr. fenoly, amíny alebo enolizovateľné zlúčeniny.

- Ďalší spôsob, ktorým dokážeme rýchlo identifikovať násobnú väzbu je jej oxidácia. Reakciou alkénov so zriedeným roztokom KMnO_4 (fialový) vzniká bezfarebný diol a tmavohnedá zrazenina MnO_2 .

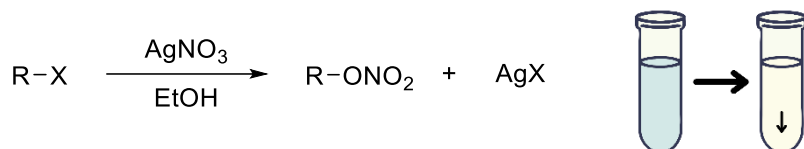


Bayerova reakcia nie je jednoznačným dôkazom násobnej väzby. Pozitívnu reakciu poskytujú aj ďalšie ľahko sa oxidujúce zlúčeniny napr. alkoholy, aldehydy alebo tioly.

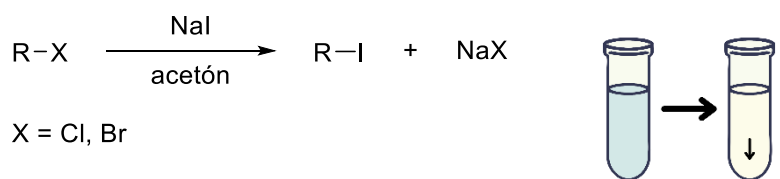
Halogénderiváty

Dôkazové reakcie halogénderivátov sú založené na nukleofilných substitučných reakciách, v ktorých reaktivita halogénderivátov klesá podľa štruktúry v rade: terciárne > sekundárne > primárne a podľa naviazaného halogénu v rade: RI > RBr > RCl > RF. Pokiaľ je halogén naviazaný priamo na aromatické jadro alebo uhlík s dvojitou väzbou, nukleofilná substitúcia neprebieha.

- Prvou skúškou je prídanie etanolového roztoku AgNO₃ ku etanolovému roztoku testovanej látky. Ak nepozorujeme žiadnu zmenu pri laboratórnej teplote, zmes zahrejeme na 50°C. Pozitívna reakcia sa prejaví vylúčením zrazeniny AgX. Či ide skutočne o halogenid strieborný je možné overiť pridaním pár kvapiek 5% HNO₃. Zrazenina sa nesmie v zriedenej kyseline dusičnej rozpustiť.

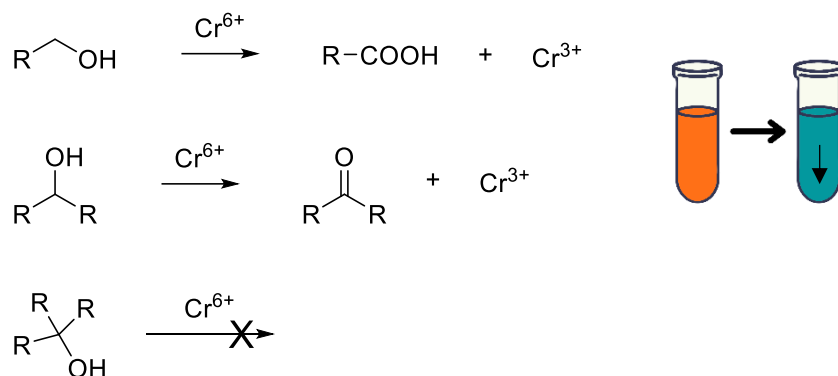


- Druhým analytickým testom je reakcia chlórderivátov a brómderivátov s NaI v acetóne (Finkelsteinova reakcia). Substitúcia chlóru resp. brómu za jód je sprevádzaná vznikom bielej zrazeniny chloridu sodného resp. bromidu sodného. Tieto soli sú, na rozdiel od jodidu sodného, v acetóne nerozpustné. Unikajúci I₂ môže sfarbovať reakčnú zmes na oranžovo. Aj v tomto prípade je možné priebeh reakcie pri menej reaktívnych derivátoch urýchliť zahriatím na 50°C.

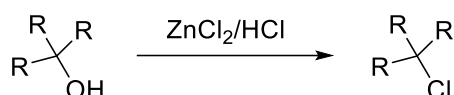


Alkoholy

- Pri oxidácii primárnych a sekundárnych alkoholov s kyselinou chrómovou dochádza k zmene farby červenooranžového činidla, pripraveného rozpustením CrO₃ v koncentrovanej kyseline sírovej, na modrozelenú suspenziu vznikajúcej chromitej soli. Terciárne alkoholy sa neoxidujú. Pozitívnu reakciu poskytujú aj ďalšie ľahko sa oxidujúce zlúčeniny napr. aldehydy.



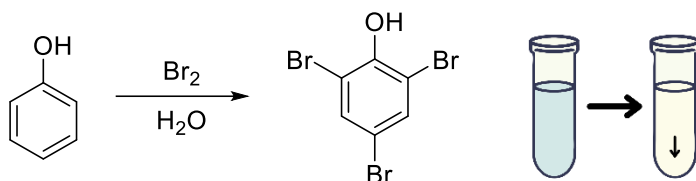
- Lucasovo činidlo (ZnCl_2 v HCl) sa používa na rozlíšenie primárnych, sekundárnych a terciárnych alkoholov. Princípom je nukleofilná substitúcia hydroxyskupiny za vzniku chlórderivátu nemiešateľného s vodou. Pri terciárnych alkoholoch pozorujeme už po pár minútach oddelenie dvoch fáz, pri sekundárnych alkoholoch pozorujeme zakalenie roztoku a s primárnymi alkoholmi reakcia neprebieha, roztok zostáva číry.



Fenoly

Na dokázanie fenolov sa využívajú elektrofilné substitučné reakcie alebo acidobázické reakcie. Fenoly sa na rozdiel od alkoholov dobre rozpúšťajú v roztoku NaOH , sú málo rozpustné v roztoku NaHCO_3 (výnimkou sú fenoly substituované silne elektrónakceptornými substituentami, napríklad kyselina pikrová).

- Prítomnosť fenolu je možné dokázať reakciou s brómovou vodou. Experiment sa uskutočňuje prikvapkaním brómovej vody ku kvapke fenolu v malom množstve vody za stáleho miešania. Prejavom prebehnutia reakcie je vylúčenie bielej zrazeniny 2,4,6-tribrómfenolu. Unikajúci bromovodík vieme dokázať navlhčeným univerzálnym pH papierikom, ktorý sa sfarbí do červenofialova.



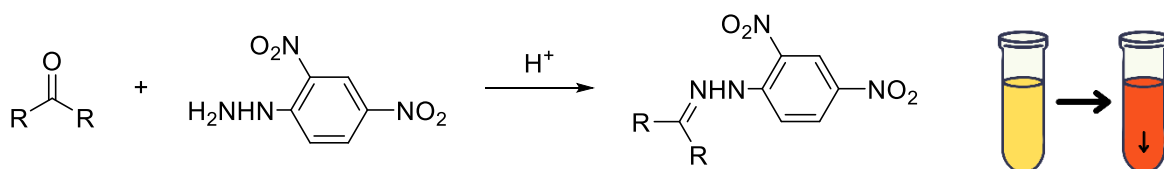
- Ako charakteristická reakcia s vizuálnym prejavom sa využíva aj schopnosť fenolátov tvoriť komplexy so železom. Tie môžu mať podľa charakteru fenolu rôzne farby od

zelenej, cez modrú, po červenú až fialovú. Reakcia sa uskutočňuje pridaním roztoku FeCl_3 s bázou ku vzorke fenolu.

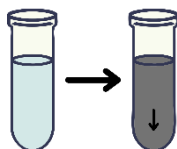
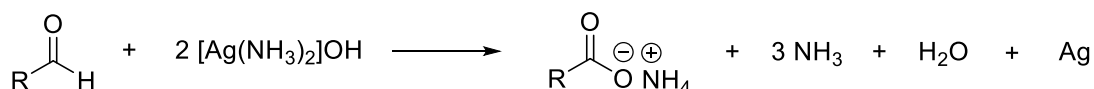


Karbonylové zlúčeniny

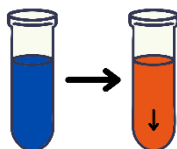
- Bradyho činidlo slúži na odlíšenie karbonylových zlúčenín od iných derivátov, pozitívnu reakciu poskytujú aldehydy aj ketóny. Skúmaná vzorka sa dobre pretrepe s kyslým roztokom 2,4-dinitrofenylhydrazínu a v prípade pozitívnej reakcie pozorujeme vznik farebného málo rozpustného arylhydrazónu (žltá alebo oranžová zrazenina).



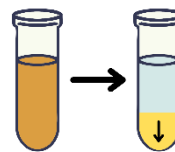
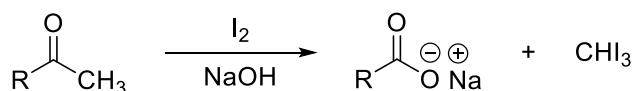
- Alifatické aj aromatické aldehydy, vrátane sacharidov, poskytujú pozitívnu reakciu s Tollensovým činidlom. Z amoniakálneho roztoku hydroxidu strieborného redukujú kovové striebro, čo sa prejaví ako vylúčenie šedočiernej zrazeniny alebo pokrytie stien skúmavky kovovým zrkadlom. Tollensovo činidlo je potrebné pripravovať vždy čerstvé, aby sme zamedzili vzniku traskavého striebra.



- Fehlingovo činidlo, ktoré sa pripravuje tesne pred použitím zmiešaním vodného roztoku modrej skalice s vodným roztokom vínanu sodnodraselného a NaOH reaguje s alifatickými aldehydmi, sacharidmi, kyselinou mravčou a α -hydroxyketónmi. Pri zahratí reakčnej zmesi sa modrý roztok meďnatej soli zakalí a začne sa vylučovať červený oxid meďný.

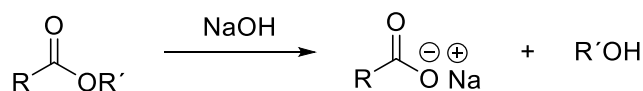


- Pre metylketóny je charakteristická haloformová reakcia, konkrétne jodoformová reakcia sa využíva ako dôkazová pre tento typ zlúčenín. Pri ich reakcii s Lugolovým činidlom (vodný roztok KI, jódu a NaOH) sa hnedý roztok odfarbí a vypadáva žltá zrazenina s charakteristickým zápachom – jodoform. Pozitívnu reakciu môžeme pozorovať aj pri ďalších zlúčeninách, ktorých oxidáciou vznikajú metylketóny ako napr. sekundárne alkoholy s metylovou skupinou, etanol, acetaldehyd, kyselina jablčná alebo kyselina citrónová.

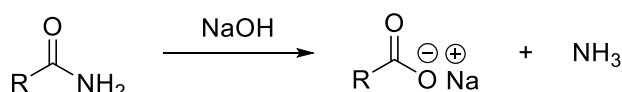


Funkčné deriváty karboxylových kyselín

- Estery karboxylových kyselín sa v bázičkom prostredí hydrolyzujú na soľ karboxylovej kyseliny a alkohol. Pozitívny priebeh reakcie sa prejaví zánikom dvoch fáz.



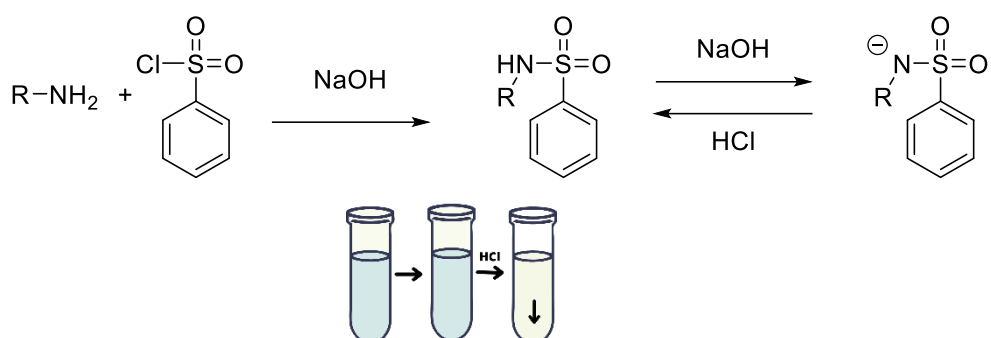
- Jednoduché amidy sa v bázičkom prostredí hydrolyzujú na soľ karboxylovej kyseliny a amoniak. Práve zápach unikajúceho amoniaku indikuje pozitívnu reakciu. Unikajúci amoniak vieme dokázať navlhčeným univerzálnym pH papierikom, ktorý sa sfarbí do modra.



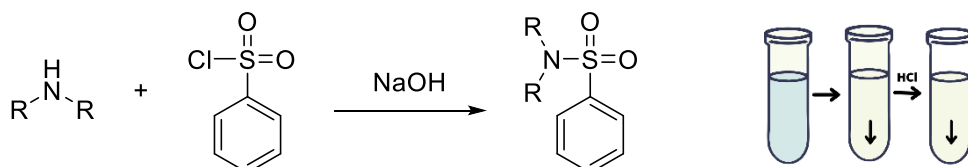
Amíny

- Primárne, sekundárne a terciárne amíny môžeme rozlíšiť Hinsbergovým testom. Skúmaná vzorka sa dobre pretrepe s benzénsulfonylchloridom v bázičkom prostredí (NaOH alebo KOH). Amín reaguje ako nukleofil za vzniku amidu kyseliny benzénsulfónovej.

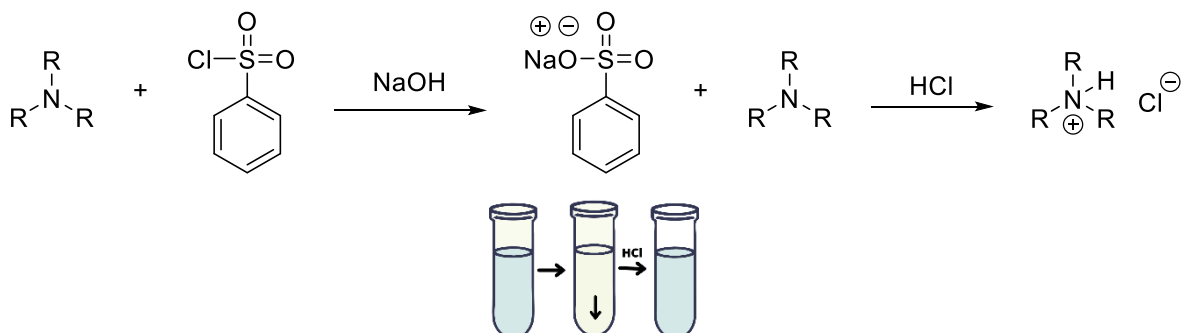
- a) Reakciou s primárnym amínom vzniká amid, ktorý má na dusíku jeden kyslý vodík a teda v prostredí silnej alkalickéj zásady tvorí rozpustnú soľ. Po neutralizácii roztokom HCl sa vyzráža biely nerozpustný amid.



- b) Reakciou so sekundárnym amínom vzniká nerozpustná biela zrazenina amidu. Po neutralizácii s roztokom HCl nedochádza ku žiadnej zmene.



- c) Terciárny amín s činidlom nereaguje. Po pridaní činidla vzniká soľ benzénsulfónovej kyseliny a terciárny amín sa vylúči ako biela zrazenina, ktorá sa však po pridaní roztoku HCl rozpustí, vzniká kvartérna amóniová soľ.



Literatúra:

[1] Zahradník, P.; Mečiarová, M.; Magdolen, P. *Organická chémia*, Vydavateľstvo UK, Bratislava **2015**.

[2] Magdolen, P.; Mečiarová, M.; Poláčková, V.; Veverková, E. *Laboratórne cvičenia z organickej chémie pre nechemické odbory*, Omega Info, Bratislava.

Úloha 1

V teoretickej časti sme nespomínali žiadne dôkazové reakcie, ktoré by boli charakteristické pre alkány. Tie vieme identifikovať len na základe charakteristických posunov v NMR alebo IČ spektre. Zamyslite sa a skúste odôvodniť prečo.

Úloha 2

Halogenderiváty je možné dokázať aj Beilsteinovou skúškou. Aký je jej princíp a vizuálny prejav?

Úloha 3

Ktorá z vyššie uvedených dôkazových reakcií sa využíva v praxi pri dychovej skúške na alkohol?

Úloha 4

Navrhните jednoduchý test, ktorým by ste rozlíšili nasledujúce zlúčeniny. Zapíšte v rovniciach a uveďte aj očakávaný vizuálny prejav.

- a) cyklohexán a cyklohexén
- b) etylamín, dietylamín a trietylamín
- c) hexanol, cyklohexanol a fenol
- d) pentán-2-ón a pentán-3-ón
- e) chlórbenzén a benzylochlorid

Úloha 5

Chemik Emil si chcel v laboratóriu pripraviť dibenzylidénacetón. Keď si chcel zo skrine s chemikáliami zobrať reaktanty (benzaldehyd a acetón), zistil, že sa mu zo 4 fľaštičiek s bezfarebnými kvapalinami odlepili etikety (izopropanol, cyklopentanón, benzaldehyd, acetón). Fľaštičky si preto označil písmenami **A-D**. NMR spektrá látok bez etikiet si nemohol namerať, lebo nemal k dispozícii spektrometer.

Na policičke s anorganickými látkami našiel KMnO_4 , kyselinu sírovú, jód, jodid draselný, hydroxid sodný, amoniak, dusičnan strieborný a na policičke s organickými látkami oranžový 2,4-dinitrofenylhydrazín, etanol. Z nich si pripravil 4 činidlá a zo svojich vzoriek A-D si odobral z každej 4 x 0,1 ml do skúmaviek (spolu mal 16 skúmaviek). Vzorky si otestoval reakciami s činidlami a výsledok každej reakcie (negatívny aj pozitívny) si zapísal to tabuľky. Po vyhodnotení výsledkov už vedel, čo má v ktorej fľaštičke. Aké etikety nalepil na fľaštičky s označením **A-D**? Pozitívne reakcie zapíšte v reakčných schémach.

Vzorka/Činidlo	KMnO_4	Lugolovo činidlo	Bradyho činidlo	Tollensovo činidlo
A	hnedá zrazenina	-	oranžová zrazenina	sivočierna zrazenina
B	-	-	oranžová zrazenina	-
C	hnedá zrazenina	žltá zrazenina	-	-
D	-	žltá zrazenina	oranžová zrazenina	-

Úloha 6

Nakreslite štruktúru izomérov **A** a **B** so sumárnym vzorcom $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, keď viete, že oba izoméry vo svojej štruktúre obsahujú fenylové jadro a reagujú s Bradyho činidlom. Izomér **A** reaguje aj s Lugolovým činidlom, ale izomér **B** nie.

Úloha 7

Zlúčenina **A** ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$) poskytuje pozitívnu reakciu s Bradyho činidlom. Redukciou zlúčeniny **A** s LiAlH_4 , vzniká zlúčenina **B** ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), ktorá poskytuje pozitívnu reakciu s kyselinou chrómovou a pri reakcii s Lucasovým činidlom pozorujeme zákal. Zahriatím zlúčeniny **B** s kyselinou sírovou, vzniká zlúčenina **C** (C_5H_8). Zlúčenina **C** odfarbuje roztok brómu v CCl_4 a jej ozonolýzou vzniká dikarboxylová kyselina **D** ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$). Určte štruktúru zlúčenín **A**, **B**, **C**, **D**.

Problém 2

Termochémia (nielen) pre časy energetickej krízy

Táňa Sebechlebská (tana.sebechlebska@uniba.sk)



V Európe je energie len tak tak na pokrytie potrieb a aj tie už mnohí výrazne obmedzujeme. Výpadky dodávok plynu sa európske krajiny snažia vynahradiť dodávkami skvapalneného plynu LNG (*liquefied natural gas*) alebo inými zdrojmi – ekologickejšími fotovoltickými panelmi, ale aj tými menej ekologickými - čiernym alebo hnedým uhlím. No ak chceme plyn nahradiť, potrebujeme v prvom rade vedieť, koľko energie (resp. tepla Q) spálením plynu získame. Spaľovanie z termodynamického hľadiska zaraďujeme medzi exotermické reakcie, pretože sa počas reakcie uvoľňuje teplo Q . Celkové množstvo tepla uvoľneného do okolia je spalnej entalpii ΔH_c :

$$Q = -n\Delta H_c$$

Preto sa v tejto úlohe budeme venovať tomu, koľko tankerov s LNG by Slovensko potrebovalo, koľko energie spotrebujeme spálením plynu, koľko CO_2 jeho spálením vytvoríme ale ja o koľko viac ho vyprodukuje spálením uhlia. Pri výpočtoch budeme vychádzať z reálnych dát spotreby zemného plynu, ktorá bola na Slovensku v roku 2021 5 miliárd m^3 plynu. Jeho molárne zloženie a ďalšie vlastnosti pravidelne zverejňuje SPP. Potrebne dáta nájdete na stránke https://www.spp-distribucia.sk/wp-content/uploads/2021/01/Kvalita_ZP_emisny_faktor_sk_2020.pdf. [1] Ďalšie potrebné údaje, ktoré nie sú uvedené je potrebné vyhľadať (napr. hustotu, molárne zlomky atď.).

Úloha 1.

Za predpokladu, že zloženie skvapalneného plynu je rovnaké ako plynu, vypočítajte koľko tankerov LNG musí na Slovensko prísť, aby sme pokryli ročnú spotrebu. Počítajte s kapacitou tankera $137\,500\,\text{m}^3$.

Úloha 2.

Vypočítajte koľko tepla Q vzniklo spálením plynu v roku 2021. Pre zjednodušenie počítajte len energiu, ktorá vznikne spálením metánu a etánu. Tiež určite hmotnosť CO_2 vzniknutého spálením zemného plynu pripadajúcu na 1kWh energie (tzv. emisný faktor). Môžete využiť vlastný postup alebo si pomôžte nasledovnými krokmi.

- A. Napíšte reakcie spaľovania metánu a etánu vrátane spalného tepla (entalpie ΔH_c). Hodnotu vyhľadajte.
- B. Dáta SPP [1] uvádzajú zloženie plynu v molových zlomkoch [mol. %]. Podobne ako hmotnostný zlomok určuje pomer hmotnosti látky k celkovej hmotnosti, molový zlomok x je pomerom látkového množstva istej látky n_i k celkovému látkovému množstvu látok n_{celkove}

$$x = \frac{n_i}{n_{\text{celkove}}}.$$

Keďže uvažujeme len energiu z metánu a etánu počítajte s molárnym zlomkom metánu $x(\text{CH}_4) = 96\%$ a etánu $x(\text{CH}_3\text{CH}_3) = 4\%$. Na základe známych molových zlomkov určite pomer hmotnosti metánu a etánu $\frac{m(\text{CH}_4)}{m(\text{CH}_3\text{CH}_3)}$ v zemnom plyne.

(Poznámka: Ak hodnotu neviete vypočítať, použite v nasledovných výpočtoch hodnotu $\frac{m(\text{CH}_4)}{m(\text{CH}_3\text{CH}_3)} = 13$).

- C. Vypočítajte celkovú energiu, ktorá vznikne spálením plynu (teda metánu a etánu). Hodnotu energie prepočítajte aj na kWh.
- D. Vypočítajte koľko gramov vzniknutého oxidu uhličitého pripadá na 1kWh získanú spálením zemného plynu.

Úloha 3.

Vypočítajte hmotnosť čierneho uhlia, ktoré by musela spáliť priemerná rodina X žijúca v energeticky úspornom rodinnom dome s plochou 100 m^2 , ale doteraz využívajúcou plyn. Rodina X dostala ročné vyúčtovanie spotreby plynu 65 kWh m^{-2} . Prechod z plynového kotla na kotol na tuhé palivo je spojený aj so zmenou účinnosti η . Účinnosť η je pomerom využitého tepla Q_{vyuzite} k celkovému spálnému teplu Q_{spalene} .

$$\eta = \frac{Q_{\text{vyuzite}}}{Q_{\text{spalene}}}$$

V tomto prípade predpokladajte, že účinnosť plynového kotla je 94,5% a kotla na uhlie 90%. Obsah uhlíka v čiernom uhlí, ktorý je hlavným zdrojom energie, je 80% (jedná sa o hmotnostný

zlomok). (Poznámka: ak budete mať problém s výpočtami s využitím účinností, predpokladajte, že účinnosť oboch kotlov je 100%)

- A. Napíšte reakciu spaľovania uhlíka vrátane spalného tepla (entalpie).
- B. Vypočítajte hmotnosť potrebného čierneho uhlia.
- C. Vypočítajte, koľkokrát viac CO_2 sa vyprodukuje spálením uhlíka z uhlia ako zemného plynu na 1kWh energie.

Literatúra:

[1] Hodnoty vážených priemerov kvalitatívnych parametrov zemného plynu, ktorý na území Slovenskej republiky distribuuje spoločnosť SPP - distribúcia, a. s. https://www.spp-distribucia.sk/wp-content/uploads/2021/01/Kvalita_ZP_emisny_faktor_sk_2020.pdf

Problém 3

Všetko ku benzénu

Martin Puffler (puffler2@uniba.sk)

V tejto úlohe sa pozrieme na reakcie slávnej zlúčeniny – benzénu. Určite ste sa s ňou niekedy už stretli. Najznámejšie reakcie benzénu ako aromatickej zlúčeniny sú samozrejme elektrofilné aromatické substitúcie. Podstatou týchto reakcií je nahradenie jedného vodíka na benzéne nejakým iným atómom, alebo skupinou atómov. Všeobecnú reakciu benzénu s nejakým elektrofilom E^+ máme znázornenú na nasledujúcej schéme. V prvom kroku benzén ako nukleofil atakuje elektrofil E^+ pričom sa vytvorí prechodný kladne nabitý intermediát, z ktorého sa následne odštiepi protón, čím sa obnoví aromatický charakter benzénu.

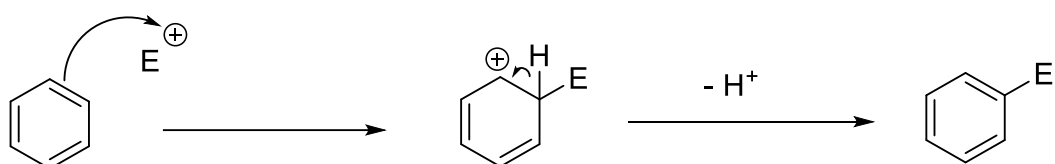


Schéma 1. Reakcia benzénu so všeobecným elektrofilom E^+ .

Podľa toho, aký konkrétny elektrofil v reakcii máme, sa daná reakcia volá. Ak máme Cl^+ , reakcia sa volá chlorácia, ak NO_2^+ , ide o nitráciu, ak RCO^+ , tak potom o Friedelovu-Craftsovu acyláciu atď. Činidlá pre tieto reakcie sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke.

Reakcia	Činidlo
Chlorácia	$Cl_2/AlCl_3$
Bromácia	$Br_2/FeBr_3$
Iodácia	I_2/HNO_3 alebo ICl (chlorid jódny)
Fluorácia	10% F_2 v N_2 alebo XeF_2
Nitrácia	HNO_3/H_2SO_4
Alkylácia	$R-Cl/AlCl_3$
Acylácia	$RCOCl/AlCl_3$
Sulfonácia	SO_3/H_2SO_4
Formylácia	$DMF/POCl_3$ alebo $CO/HCl/AlCl_3$
Aminácia	$HN_3/AlCl_3$ alebo $(CH_3)_3SiN_3/CF_3COOH$

Pozn. 1 – Formylácie fungujú len na veľmi „aktivovaných“ derivátoch benzénu (pojem aktivovaný je vysvetlený nižšie).

Pozn. 2 – Alkylácie fungujú spoľahlivo len s chlórétanom a chlórmetanom. Pri dlhších primárnych halogénderivátoch vznikajú v dôsledku prešmyku zmesi rôznych produktov.

Ak nám ale do reakcie vstupuje substituovaný benzén, potom tu máme otázku kde sa elektrofil naviaže. Všetko závisí of povahy substituenta, ktorý je už na benzéne prítomný a od jeho mezomérneho efektu. Ak má substituent kladný mezomérny efekt, potom tento substituent zvyšuje elektrónovú hustotu (vytvára čiastkový záporný náboj) v polohách orto a para k tomuto substituentovi. Takýmito substituentami sú: -O^- , -NR_2 , -NHR , -NH_2 , -OH , -OR , -NHCOR , -OCOR ,

-SR , -F , -Cl , -Br , -I , ale aj -N=O , -CH=CH-NO_2 a alkyly¹.

Pekné vysvetlenie prečo substituenty s kladným mezomérnym efektom orientujú vstup elektrofilu do polôh orto a para prinášajú rezonančné štruktúry. V nich vidíme práve na týchto pozíciách záporný náboj.

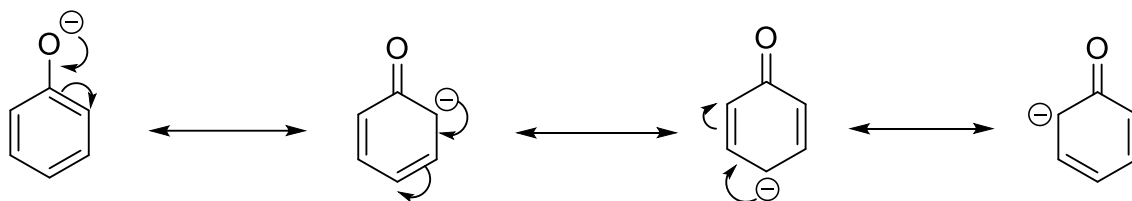


Schéma 2. Rezonančné štruktúry fenoxidového aniónu.

Ak na benzéne máme nejaký substituent so záporným mezomérnym efektom, tak tento substituent znižuje elektrónovú hustotu v polohách orto a para, čím orientuje vstup elektrofilu do polohy *meta*². Takýmito substituentami sú:

¹ Orientácia, ktorú spôsobujú alkyly býva často nesprávne pripisovaná ich slabému kladnému indukčnému efektu. Indukčný efekt je posun elektrónovej hustoty cez σ väzby, avšak napr. v toluéne vidíme zvýšenie π elektrónovej hustoty (čiastkový záporný náboj spôsobený nadbytkom π elektrónov), keďže elektrofil sa orientuje do polôh orto a para a nukleofilom sú práve π elektróny benzénového kruhu. Alkyly síce nemajú ani kladný mezomérny efekt, avšak u nich sa σ väzba C–H prekrýva s elektrónovým oblakom benzénu, čo má za následok podobné ovplyvnenie elektrónovej hustoty na benzéne ako pri slabom kladnom mezomérnom efekte. Tento efekt sa nazýva hyperkonjugácia, alebo aj σ konjugácia.

² Častou miskoncepciou študentov je to, že substituent so záporným mezomérnym efektom zvyšuje elektrónovú hustotu v polohe meta a preto elektrofil reaguje tam. To ale nie je pravda. Substituenty so záporným mezomérnym efektom odčerpávajú elektrónovú hustotu zo všetkých polôh na benzénovom jadre, z orto a para polôh však podstatne viac ako z meta. Najvyššia hustota je teda v polohe meta, ale nie preto, lebo by sa tam oproti benzénu elektrónová hustota zvýšila, ale najmenej znížila.

$-\text{NR}_3^+$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONR}_2$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, $-\text{PR}_3^+$

Pre úplnosť tu máme aj zobrazené príslušné rezonančné štruktúry, na ktorých vidíme v orto a para polohách kladný náboj.

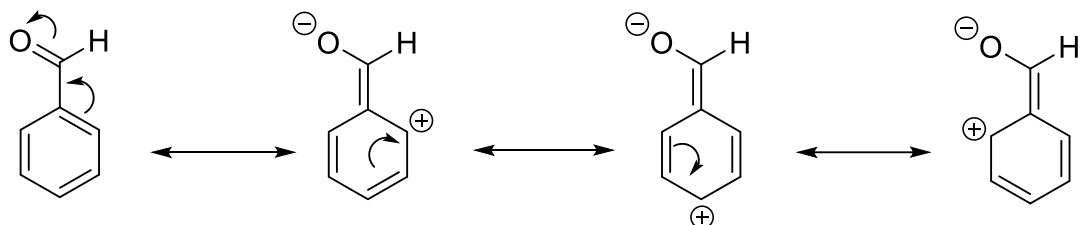
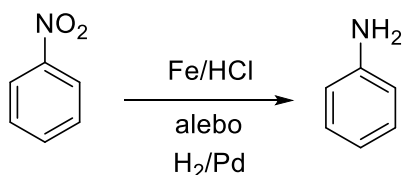


Schéma 3. Rezonančné štruktúry benzaldehydu.

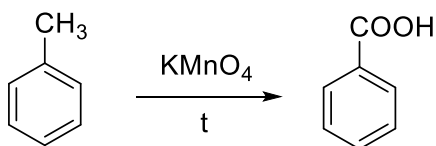
Všeobecne platí, že substituenty s kladným mezomérnym efektom aktivujú jadro (zvyšujú rýchlosť elektrofilnej substitúcie) a substituenty so záporným mezomérnym efektom ho deaktivujú (znižujú rýchlosť). Výnimkou sú halogény, ktoré aj keď síce majú kladný mezomérny efekt, tak jadro deaktivujú.

Spomeňme ešte nejaké užitočné syntetické reakcie často využívané v syntetickej chémii benzénu:

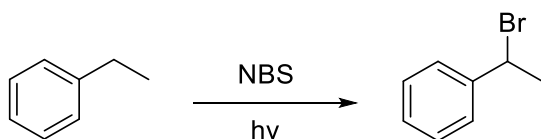
1. Redukcia nitroskupiny:



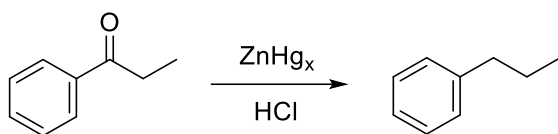
2. Oxidácia metylu:



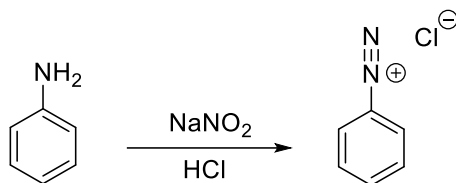
3. Radikálová halogenácia:



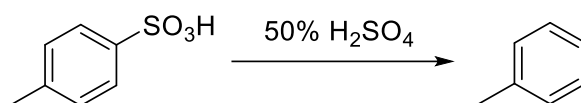
4. Clemensenova redukcia:



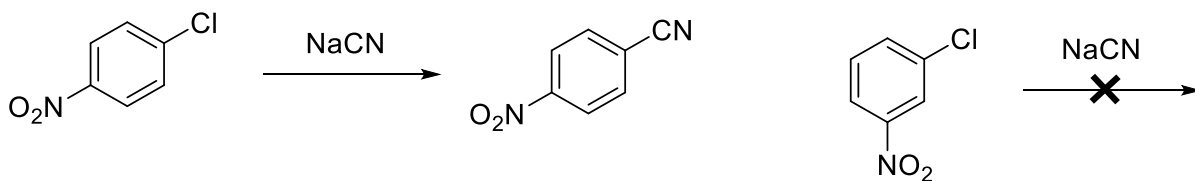
5. Diazotácia:



6. Odstránenie $-\text{SO}_3\text{H}$ skupiny

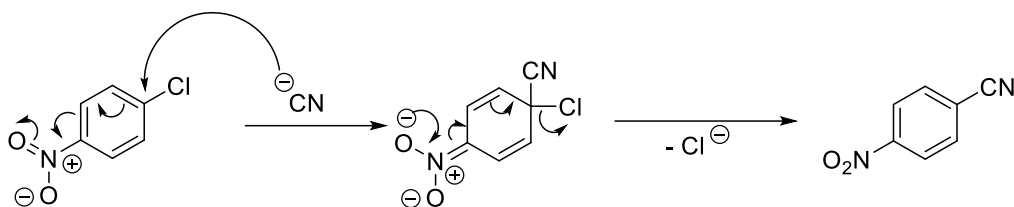


Čo sa týka reakcií na benzéne samotnom, mohlo by dôjsť k niečomu ako nukleofilná aromatická substitúcia? Štandardne sa zameriavame na elektrofilné substitúcie spomenuté vyššie, avšak nebolo by fajn pozrieť sa aj na niečo iné? Pravdou je, že existujú aj reakcie s názvom nukleofilné aromatické substitúcie, označené $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$. Ako ale môže nejaký nukleofil atakovať benzén? Žiadny nukleofil naozaj nebude atakovať obyčajný benzén, lebo on má „príveľa“ elektrónov nato, aby mohol nejaké prijať. Ak máme ale nejaký elektrónovo chudobný derivát benzénu, napr. nitrobenzén, tento už by nejaké elektróny aj prijať mohol. V nukleofilných aromatických substitúciách sa ale nesubstituuje vodík, ale nejaký halogén, ktorý sa už tiež na benzéne nachádza. Tento halogén musí byť navyše v polohe orto, alebo para voči elektrónakceptornej skupine, lebo práve v týchto miestach elektrónakceptorná skupina svojím záporným mezomérnym efektom odčerpáva elektróny. Napr. reakcia kyanidu sodného s 1-chlór-4-nitrobenzénom prebehne v poriadku, ale reakcia 1-chlór-3-nitrobenzénu s kyanidom sodným neprebehne vôbec.



V prvom prípade máme chlór v para polohe voči nitro skupine, v druhom prípade v polohe meta.

Nukleofilné aromatické substitúcie také, ako sme si tu teraz predstavili prebiehajú v dvoch krokoch. V prvom kroku sa nukleofil naviaže na uhlík, na ktorom je viazaný halogén a v druhom kroku dôjde k eliminácii halogénu. Zapísané pomocou okrúhlych šípok znázorňujúcich mechanizmus by to vyzeralo tak ako je na nasledujúcej strane.



Po ataku kyanidového iónu sa nadbytok elektrónov presunie cez konjugovaný systém na nitroskupinu, ktorá ich ochotne stabilizuje („veľa elektronegatívnych atómov“), pričom v ďalšom kroku sa tieto elektróny vrátia do benzénu a „vytlačia“ odtiaľ chlór, ktorý si tento nadbytok rád vezme so sebou. Keďže v prvom kroku tejto reakcie nastala adícia a v druhom kroku eliminácia, tento mechanizmus sa tiež zvykne nazývať adično-eliminačný. Na obrázku nižšie máme pre ilustráciu niekoľko takýchto reakcií.

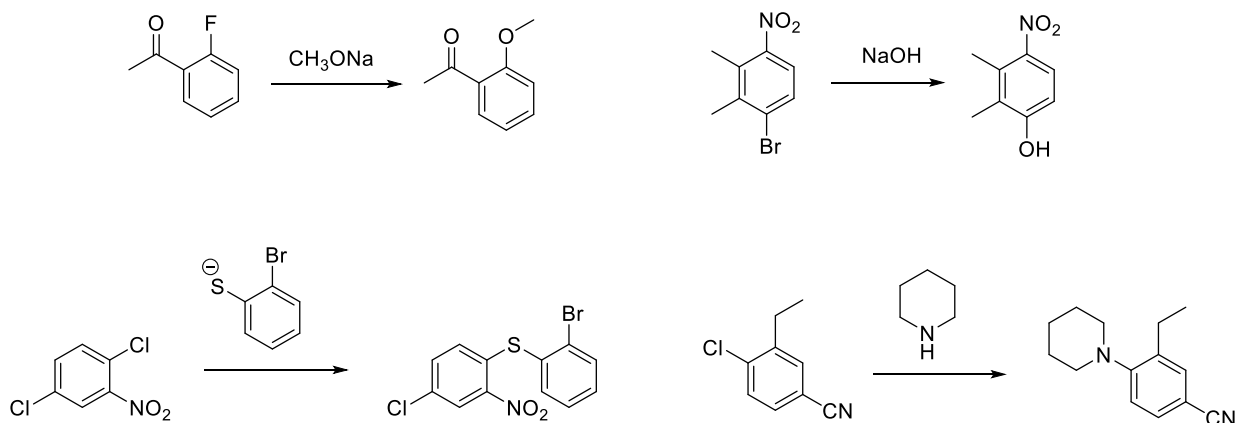
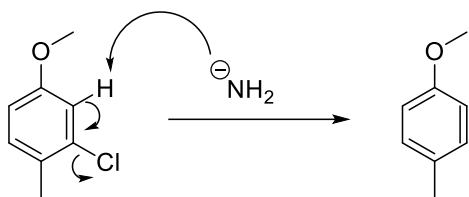
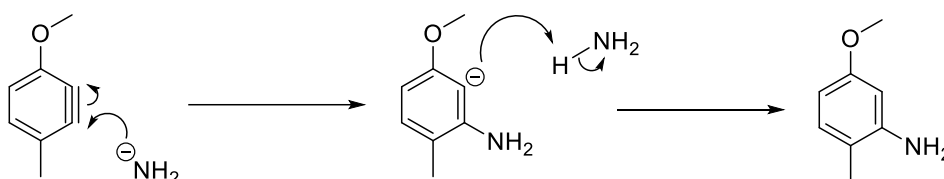


Schéma 4. Príklady adično-eliminačného mechanizmu nukleofilnej aromatickej substitúcie.

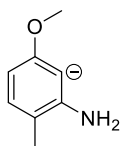
Posuňme sa teraz ďalej. Zaujímavým by mohlo byť, keby existoval typ nukleofilnej aromatickej substitúcie, kde dôjde najskôr k eliminácii a až potom k adícii nukleofilu. Podme preskúmať, čo sa stane, ak ku 2-chlór-4-metoxytoluénu pridáme nadbytok amidu sodného v kvapalnom amoniaku. Nukleofilná aromatická substitúcia nemôže prebehnúť adično-eliminačným mechanizmom, keďže sa v tejto molekule nenachádza elektrónakceptorná skupina, voči ktorej by bol v polohe orto, alebo para nejaký halogén. Prvé čo sa stane bude eliminácia HCl. Vodík bude odtrhnutý silnou bázou, amidovým aniónom. Elektróny z väzby C–H vytvoria trojitú väzbu a vytlačia chloridový anión.



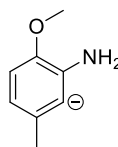
Vau! Máme trojitú väzbu v 6-článkovom kruhu?! Takýto intermediát sa volá dehydrobenzén, alebo aj benzýn. Je ale veľmi nestabilný, preto reakcia nekončí tu. V sústave máme nadbytok amidu sodného, ktorý okrem toho, že je silnou bázou, je aj nukleofilom. Tento anión sa následne aduje na trojitú väzbu na miesto, kde bol pôvodne chlór. Posledným krokom je len protonizácia vzniknutého aniónu rozpúšťadlom.



Celkovo teda došlo k nukleofilnej substitúcii chlóru za aminoskupinu. Tento mechanizmus je ale presne opačný k tomu, ktorý sme si predstavili ako posledný a preto sa nazýva eliminačno-adičný. Povedzme si ale ešte prečo amid nukleofilne atakoval práve to miesto, kde bol predtým chlór, veď on tam nezanechal žiadnu stopu, alebo niečo, čím by pritiahol nukleofil. Vysvetlenie musíme hľadať v štruktúre aniónu, ktorý vznikol adíciou amidového aniónu na dehydrobenzén. Tento anión je v rovine benzénu a nie je na ňu kolmý, pretože sa nachádza v orbitáli, ktorý slúžil na väzbu C-H. A keďže aj táto väzba je v rovine benzénu, aj tento anión je v rovine benzénu. Nie je teda destabilizovaný kladným mezomérnym efektom metoxidovej skupiny. Práve naopak, je stabilizovaný jej záporným indukčným efektom. Z druhej strany je tiež stabilizovaný $-I$ efektom NH_2 skupiny. Ak by prebehla opačná reakcia, teda amidový anión by sa naviazal na druhý koniec trojitej väzby, táto stabilizácia záporným indukčným efektom by bola podstatne menšia, keďže metoxidová skupina by sa nachádzala ďalej a jediná stabilizáciu by poskytovala aminoskupina.



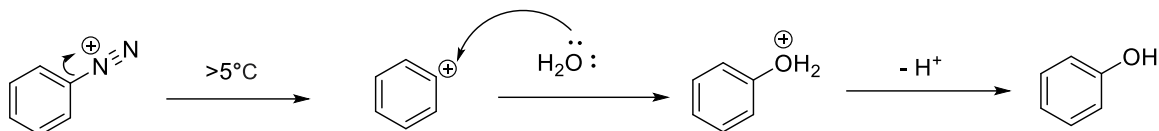
Stabilizácia metoxidovou skupinou
aj aminoskupinou



Stabilizácia iba aminoskupinou

Diazóniové soli tiež poskytujú rôzne nukleofilné substitúcie. Prečo to tak je? Vo svojej štruktúre totiž obsahujú excelentnú odstupujúcu skupinu – molekulový dusík. Keď tento dusík odíde, vznikne kation, na ktorý sa ochotne viaže mnoho nukleofilov. Takýmto nukleofilom

môže byť napr. voda, ktorý po naviazaní a odovzdaní jedného protónu poskytne fenol. Keďže táto reakcia prebieha v dvoch krokoch a jej mechanizmus je analogický ako S_N1 mechanizmus klasických nukleofilných substitúcií, zvykne sa tak označovať aj tento mechanizmus. Aby sa vyjadrilo, že ide o substitúciu na aromatickou skelete, skratkové označenie je S_N1Ar .



V nasledujúcej schéme môžeme vidieť celú plejádu reakcií, ktoré diazóniové soli poskytujú.

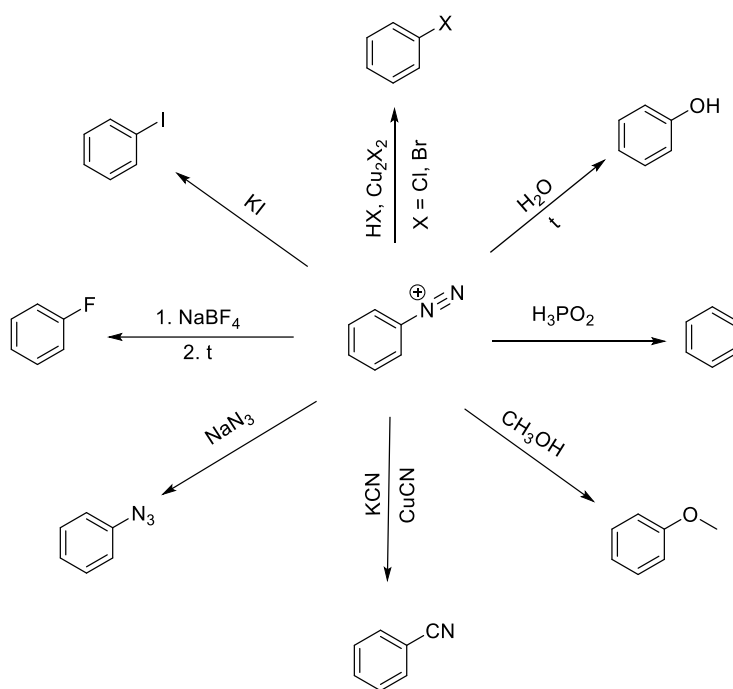
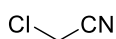
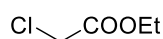


Schéma 5. Reakcie diazóniových solí.

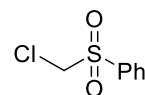
Posledná reakcia na ktorú sa pozrieme je tzv. sprostredkovaná (alebo vikariálna) nukleofilná substitúcia. Toto je špeciálny typ adično eliminačnej reakcie, kedy sa na benzéne skutočne substituie vodík. Podmienkou ale je, aby sa odstupujúca skupina (teda napr. chlór/brom) nachádzali na nukleofilnom atóme. Vhodnými nukleofilmi sú napr. α -chlór nitrily, estery α -chlórkarboxylovej kyseliny alebo α -chlóralkyl(fenyl)sulfóny.



α -chlórnitrid

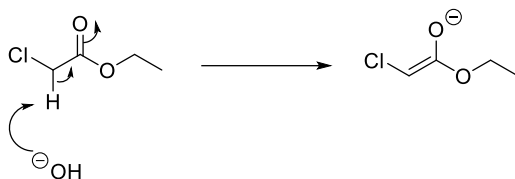


ester α -chlórkarboxylovej kyseliny

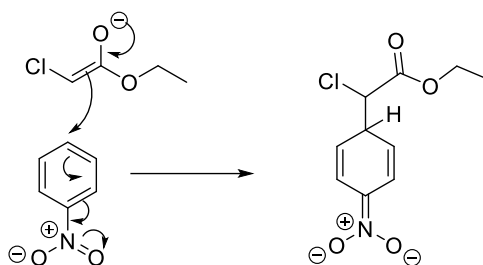


α -chlóralkyl(fenyl)sulfón

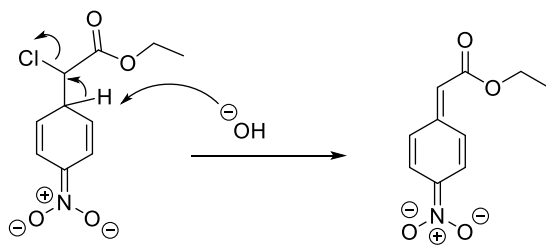
Pozrime sa teraz na reakciu nitrobenzénu s etylesterom kyseliny chlórctovej v prostredí KOH. Mechanizmus je trochu komplikovanejší, no rozoberieme si ho krok po kroku. Prvým krokom je deprotonácia kyslého α vodíka etylesteru.



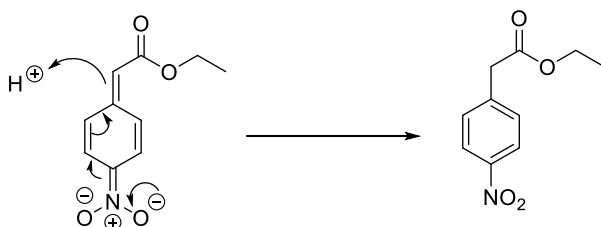
Vzniknutý anión následne atakuje nitrobenzén v polohe orto, alebo para voči nitroskupine. Samozrejme, dostaneme 2 produkty, no kvôli stérickým efektom bude pravdepodobne prevládať para produkt.



V ďalšom kroku dôjde ku kľúčovému kroku celej sprostredkovanej nukleofilnej substitúcie, ktorým je eliminácia halogenovodíka. Toto je klasická eliminácia a práve ona je dôvodom, pre ktorý musí byť na nukleofilnom atóme prítomná aj nejaká odstupujúca skupina³ (halogén). Elimináciu iniciuje prítomná báza.

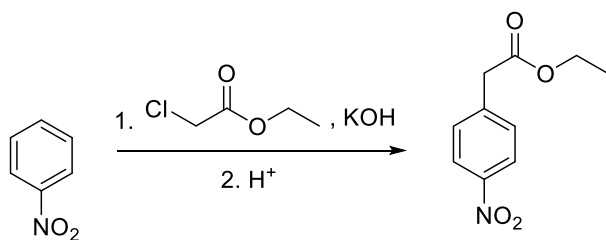


Posledným krokom je protonizácia, pri ktorej sa obnoví aromatický charakter.

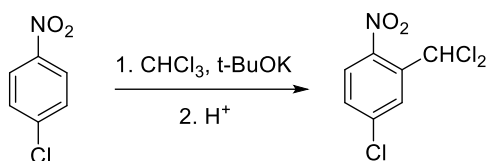


³ Odstupujúca skupina je atóm, alebo skupina atómov, ktorá tvorí stabilný anión. Dobrými odstupujúcimi skupinami sú halogenidové anióny, alebo aj anióny slabých organických kyselín, voda a iné.

Celkovo túto reakciu môžeme tiež znázorniť pomocou nasledujúcej schémy:

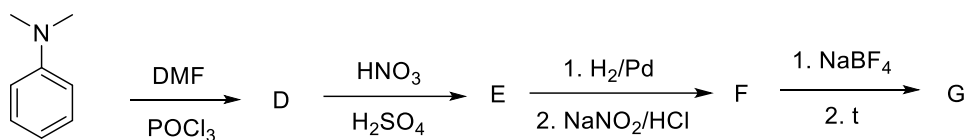
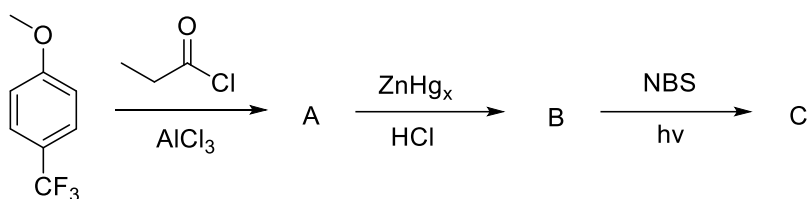


Podobnú reakciu poskytuje okrem vyššie uvedených typov nukleofilov aj chloroform:



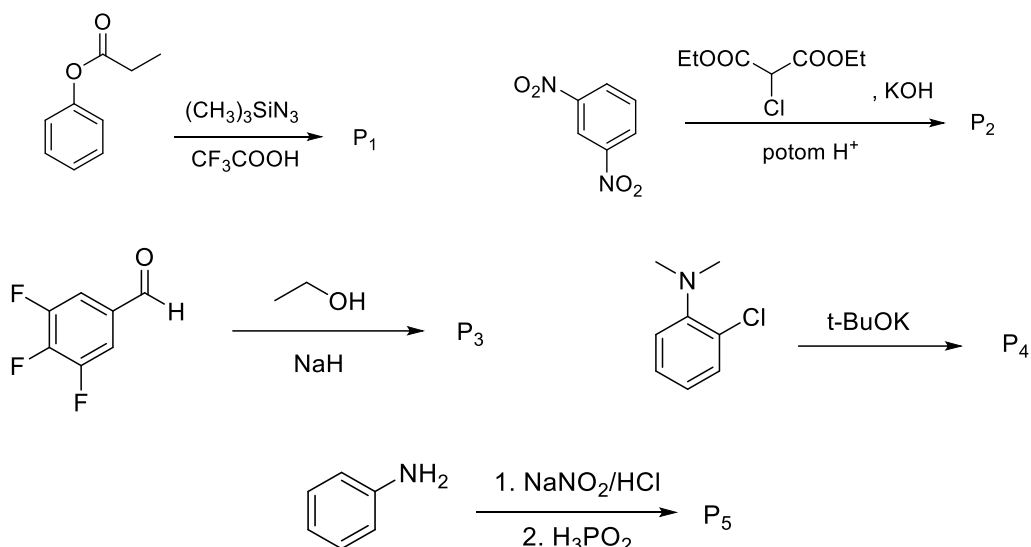
Úloha 1 (7b)

Nakreslite štruktúry hlavných produktov nasledujúcich reakcií.



Úloha 2 (8b)

Doplňte produkty nasledujúcich reakcií a rozhodnite, o aký typ mechanizmu substitúcie sa jedná. Môže ísť o elektrofilnú aromatickú substitúciu ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$), o adično-eliminačný mechanizmus nukleofilnej aromatickej substitúcie ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$), o eliminačno-adičný mechanizmus nukleofilnej aromatickej substitúcie (benzýnový mechanizmus), o $\text{S}_{\text{N}}1\text{Ar}$ mechanizmus, alebo o sprostredkovanú nukleofilnú substitúciu. Vždy je správna iba jedna možnosť.

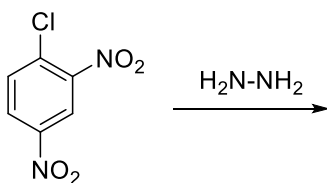


Úloha 3 (3b)

Z 1-chlór-4-nitrobenzénu navrhnete prípravu fenolu s využitím nukleofilnej aromatickej substitúcie.

Úloha 4 (4b)

Produktom nasledujúcej reakcie je činidlo, ktoré sa používa na kvalitatívny dôkaz karbonylovej skupiny. Napíšte jeho štruktúru, názov a vizuálny prejav keď reaguje s nejakou karbonylovou zlúčeninou. Napíšte tiež štruktúru produktu reakcie tohto činidla s benzaldehydom v kyslom prostredí.



Úloha 5 (3b)

Zoradte nasledujúce zlúčeniny podľa stúpajúcej reaktivity v elektrofilnej aromatickej substitúcii. (Najmenej reaktívna je prvá).

