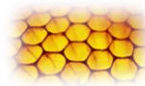
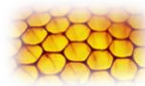


Areny

Cholevová Jana
Masarykova univerzita

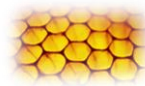
**OBSAH**

ÚVOD	5
OBEČNÁ CHERAKTERISTIKA	5
Objev struktury benzenu	5
Struktura benzenu	7
Řešené příklady k procvičení	9
Úkoly k samostatnému řešení	10
KLASIFIKACE ARENŮ	10
NÁZVOSLOVÍ ARENŮ	11
Triviální názvosloví	11
Názvosloví substituovaných arenů	12
Řešené příklady k procvičení	13
Úkoly k samostatnému řešení	16
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ARENŮ	16
ZDROJE A VÝROBA ARENŮ	17
NEJDŮLEŽITĚJŠÍ ARENY	17
Benzen	17
Toluen	17
Styren	17
Xyleny	18
Polycyklické areny	18
REAKCE ARENŮ – Elektrofílní aromtická substituce (S_EAr)	18
Halogenace	20
Nitrace	21
Sulfonace	21
Alkylace	22
Acylace	23
S _E Ar u substituovaných arenů	24
Řešené příklady k procvičení	26
Úkoly k samostatnému řešení	28
Substituční reakce naftalenu	28
Řešené úkoly k procvičení	29



Areny

Úlohy k samostatnému řešení.....	30
REAKCE ARENŮ – Adiční reakce.....	31
Hydrogenace.....	31
Adice chloru.....	32
Reakce na bočním řetězci arenů.....	32
REAKCE ARENŮ – Oxidace.....	33
Oxidace postranních řetězců.....	33
Oxidace na benzenovém jádře.....	33
SHRNUTÍ.....	34
ODPOVĚDI NA OTÁZKY PRO ZVÝDAVÉ CHEMIKY.....	36
PROCVIČUJ.....	37
Názvosloví.....	37
Vlastnosti arenů.....	38
Reakce arenů.....	39
ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ.....	42
Názvosloví.....	42
Vlastnosti arenů.....	43
Reakce arenů.....	44



Vysvětlivky



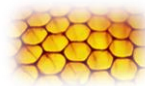
Řešené úkoly k procvičení – úkoly, které jsou umístěny bezprostředně za probranou látkou. Úlohy obsahují postup i správné řešení.



Úkoly k samostatnému řešení – úkoly, jejichž správné výsledky jsou zobrazeny na konci daného cvičení.



Otázka pro zvědavé chemiky – úloha na zamyšlení, jejímž řešením si lze prohloubit znalosti chemie. Znalost odpovědi není bezprostředně nutná pro zvládnutí základní probírané látky.



ÚVOD

Aromatické uhlovodíky (areny) jsou látky, které nás běžně obklopují, a proto se s nimi může setkat každý z nás. Používáme je například jako rozpouštědla (především toluen), jiné slouží k výrobě dalších důležitých organických sloučenin, barviv, plastů, detergentů nebo třeba léčiv.

Některé aromáty jsou však běžné i v prostředí kolem nás, jsou nebezpečné, hlavně kvůli svým toxickým, mutagenním a karcinogenním vlastnostem. Skupina látek s těmito nebezpečnými vlastnostmi zahrnuje především polycyklické aromatické uhlovodíky, které se do ovzduší dostávají při nedokonalém spalování organických látek. Člověk může tyto látky přijmout do těla z ovzduší nebo potravou.

Polycyklické aromatické uhlovodíky byly jedny z prvních látek, u kterých byl prokázán jejich podíl na vzniku rakoviny. Ta se vyskytovala ve zvýšené míře například u pracovníků s dehtem nebo u kominíků, dehet a saze jsou totiž bohaté na polyaromatické uhlovodíky (PAHs).

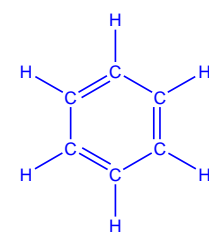
Přítomnost těchto karcinogenních látek byla dokázána i v cigaretovém kouři. O nebezpečnosti a účincích zmiňovaných látek na lidský organismus bychom se měli zajímat a dozvídat víc, abychom mohli lidem, kteří se například snaží tvrdit, že kouření nezpůsobuje rakovinu říct, jak moc jsou naivní.

PAHs – z anglického polycyclic aromatic hydrocarbons

OBEČNÁ CHERAKTERISTIKA

Co to vlastně aromatické uhlovodíky neboli areny jsou? Můžeme říct, že se jedná o nenasycené uhlovodíky, které v molekule obsahují alespoň jeden aromatický kruh. Název aromatický se dříve pojil s charakteristickou vůní některých derivátů benzenu (např. benzaldehydu, toluenu). Dnes se tímto označením vyjadřuje přítomnost definovaného strukturního uspořádání (zmiňovaného aromatického kruhu) v molekulách těchto látek.

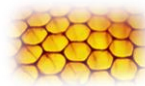
Základním a nejjednodušším představitelem arenů je benzen C_6H_6 . Proto se můžeme setkat i s tím, že aromatický kruh je ztotožňován s benzenovým kruhem nebo častěji benzenovým jádrem. Další areny se pak odvozují od benzenu nahrazením jednoho nebo několika vodíkových atomů uhlovodíkovými zbytky nebo připojením dalších cyklů. Později v kapitole se dozvíme, že aromatickým nemusí být pouze benzenový kruh, tedy že existují aromatické uhlovodíky nebo i jiné aromatické sloučeniny, které benzenové jádro neobsahují.



Strukturní vzorec benzenu

Objev struktury benzenu

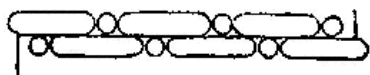
Co se vám vybaví, když se řekne slovo benzen? Asi máte před očima obrázek s jeho strukturním vzorcem, který je tvořen pravidelným šestiúhelníkem.



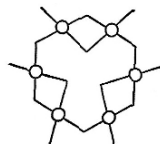
Díky svému vzhledu se stává jakýmsi prototypem chemického vzorce a inspiruje k různým srovnáním, např. polycyklických aromatických uhlovodíků s včelími plástvemi. Zjistit skutečnou strukturu benzenu však nebylo vůbec snadné. V historii se snažila strukturu benzenu popsat řada chemiků.

Největší podíl na objevu cyklické struktury benzenu patří Augustu Kekulému, který je také jedním z otců moderní strukturní teorie organických sloučenin. Jeho první návrh struktury benzenu z roku 1865 však vůbec neměl podobu šestiúhelníku a ani zdaleka se nepodobal dnešnímu zobrazení. Až o něco později dal Kekulé struktuře benzenu šestiúhelníkový tvar.

August Kekulé
(1829–1896) byl německý chemik s českými kořeny.

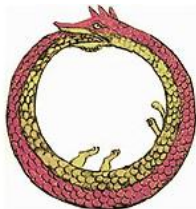


první Kekulého struktura benzenu
struktura benzenu



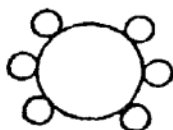
opravená šestiúhelníková

Kekulého návrh struktury benzenu je opředen mnoha pověstmi. Na jedné ze svých přednášek Kekulé tvrdil, že ve snu spatřil hada, který se zakusoval do vlastního ocasu a díky tomu si prý uvědomil cyklickou strukturu benzenu. Další ze snových legend tvrdí, že spatřil šest opic v kruhu. Každá z nich údajně držela v jedné prave banán a třemi dalšími prackami se držela s dvěma dalšími opicemi. Pak stačilo nahradit čtyřnohé (či čtyřruké) opice čtyřvazným uhlíkem, každý banán vodíkem a tak dostal „klasický“ vzorec benzenu.

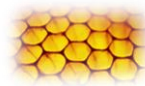


Kekulé však nebyl jediný, kdo se tímto problémem zabýval. Josef Loschmidt v jedné z jeho knih, ještě dříve než Kekulé, navrhuje strukturní uspořádání několika aromatických látek, včetně benzenu. Loschmidt v této práci používá k zobrazení atomů kruhy, které když se překrývají, tvoří vazbu mezi těmito atomy. Na jeho vzorci benzenu vidíme, že ještě před Kekulém správně odhadl cyklickou strukturu benzenu.

Josef Loschmidt
(1821–1895) byl našim rodákem z Počeran u Karlových Varů a je znám spíše díky svým objevům v oblasti fyziky.



Dnes už víme, že ani jeden z těchto dvou vědců nevystihl strukturu benzenu zcela přesně. Oba však z části vystihli podstatu problému a jejich práce se stala základem moderních představ o struktuře molekul organických látek.



Struktura benzenu

Aromatické uhlovodíky se svými vlastnostmi velmi odlišují od jiných nenasycených uhlovodíků. Benzen je díky svému vnitřnímu uspořádání neobyčejně stálá molekula, která nepodléhá snadno adičním reakcím. Tato výjimečnost mezi nenasycenými uhlovodíky byla dlouho nevysvětlenou záhadou. Zkusme si tedy vysvětlit, jaké jsou vazebné poměry v této molekule a jak vlastně vzniká aromatický systém, který tyto odlišnosti způsobuje.

Vazebné poměry v molekule benzenu

Reálná molekula benzenu se skládá z 6 atomů uhlíku, je planární a má tvar pravidelného šestiúhelníku. Tady se dostáváme do konfliktu s Kekulého představami o lokalizovaných dvojných vazbách, Kekulého benzen by byl šišatý, protože dvojná vazba je kratší než vazba jednoduchá. Experimentálně se můžeme přesvědčit, že vazby mezi jednotlivými atomy uhlíku nejsou ani jednoduché ani dvojně. Dokazuje to například zjištění, že tyto vazby jsou stejně dlouhé a jsou delší než u dvojných vazeb, ale kratší než u vazeb jednoduchých. Na všech šesti vazbách uhlík-uhlík je stejná hodnota elektronové hustoty a všechny vazebné úhly C–C–C mají velikost 120° .

Neobvyklé vazebné poměry v molekule benzenu a s tím spojené vlastnosti, které jsou netypické pro nenasycené uhlovodíky, vysvětlil až v roce 1931 německý fyzik Erich Hückel.

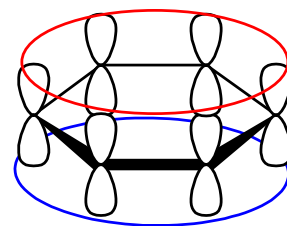
Každý atom uhlíku v benzenu má 3 sp^2 hybridní orbitály a jeden volný p orbital. Hybridní sp^2 orbitály atomu uhlíku se podílejí na vazbách ke dvěma sousedním atomům uhlíku a atomu vodíku. Zbývající p orbitály atomů uhlíku jsou kolmé k rovině molekuly. Všechny tyto p orbitály jsou si rovnocenné, každý z nich se překrývá stejně dobře s oběma sousedními p orbitály.

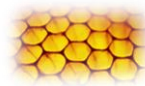
Tímto způsobem vznikají dva kruhové oblaky delokalizovaných π -elektronu nad i pod rovinou cyklu. Tvar každého z těchto oblaků můžeme přirovnat ke tvaru americké koblihy. Každý z p orbitalů nese jeden elektron, vzniklý π -systém jich tedy obsahuje celkem 6. A Erich Hückel pak kvantově-chemickými výpočty dokázal, že konjugovaný cyklický π -systém obsazený $4n + 2$ (v případě benzenu je $n = 1$) elektrony je velmi stabilní (a tím pádem málo reaktivní).

Delokalizace cyklického π -elektronového systému má za následek vysokou stabilitu arenů a jejich chemické vlastnosti, které se výrazně liší od chemických vlastností nenasycených uhlovodíků.

Délka vazby uhlík-uhlík v molekule benzenu je 139 pm, což je hodnota přibližně mezi délkou jednoduché vazby (154 pm) a délkou dvojně vazby (134 pm).

Erich Hückel v roce 1930 také postuloval, že jednoduchá vazba je totožná se σ vazbou a že dvojná vazba je tvořena kombinací σ a π vazby.





Areny

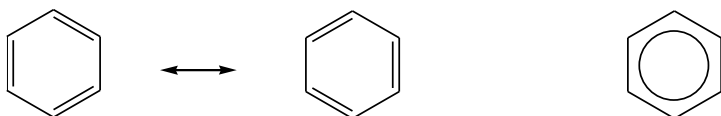
Aromaticita

Abychom mohli říct, že sloučenina je aromatická, musí splňovat několik podmínek. Podmínkou aromaticity je existence planárního cyklu s cyklickým konjugovaným π -systémem. Kromě toho musí tento konjugovaný π -systém obsahovat právě $4n + 2$ elektronů, kde n je celé kladné číslo.

Hückelovo pravidlo $4n + 2$: Molekula je aromatická jen tehdy, když má planární monocyklický systém konjugovaných vazeb, který obsahuje celkem $4n + 2$ elektronů π , kde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

*Hückelovo
pravidlo $4n + 2$*

Vzorec benzenu můžeme zapsat různými způsoby.



*Možnosti zápisu
vzorce benzenu*

Dokázali byste říct, který z těchto zápisů je nevhodnější? Žádný z těchto vzorců přesně nevystihuje vnitřní uspořádání molekuly benzenu. Podle teorie rezonance je benzen váženým průměrem dvou rovnocenných struktur, ani jedna však není skutečnost vystihující.

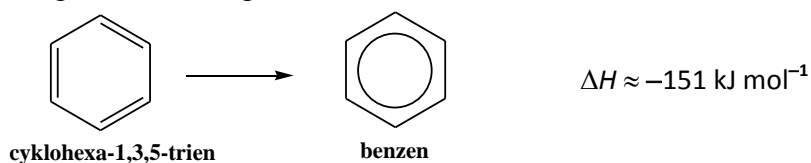
Reálná struktura je někde mezi těmito dvěma formami, což znamená, že v kruhu nedochází ke střídání jednoduché a dvojně vazby, ale elektrony π -vazeb jsou rovnoměrně rozprostřeny a každá z vazeb uhlík-uhlík má charakter jedenapůlnásobné vazby, což odpovídá našim poznatkům o vazebných poměrech a tvaru molekuly benzenu.

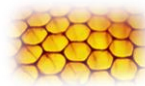
Abychom naznačili rozprostření elektronové hustoty π -vazeb a rovnocennost vazeb uhlík-uhlík, nahrazujeme někdy obě rezonanční struktury jedinou strukturou s použitím šestiúhelníku a kroužku, který značí delokalizovaný systém. Tato struktura však neznázorňuje počet π -elektronů v kruhu a proto se s ní musí pracovat opatrně.

Delokalizační energie

Jedná se o energii spojenou se vznikem delokalizovaného π -elektronového systému. Tato energie udává rozdíl energii molekul, které obsahují π -elektrony lokalizované ve dvojných vazbách a energie molekul, které mají π -elektrony delokalizovány.

Pokud by tedy v nějaké reakci vznikl cyklohexa-1,3,5-trien, okamžitě by se přeměnil na energeticky chudší benzen. Zároveň by se nám uvolnila delokalizační energie o velikosti přibližně 151 kJ mol^{-1} .

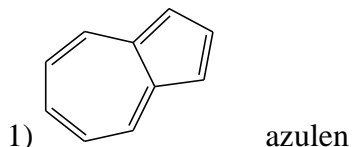




Řešené příklady k procvičení



Určete, zda je následující sloučenina aromatická či ne:

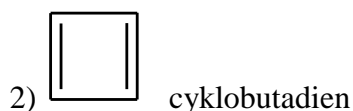


Řešení:

- Vrátíme se k pravidlům aromaticity a rozhodneme, zda tato molekula splňuje všechny podmínky.
- Molekula je planární a posunem π -elektronů po uhlíkatém cyklu můžeme dostat i jinou rezonanční strukturu.
- Nyní už nám jen zbývá zjistit, zda molekula vyhovuje Hückelovu pravidlu:



Azulen má 10 elektronů π , když tuto hodnotu dosadíme do Hücklova pravidla $4n + 2$, dostaneme celé kladné číslo 2 ($4n + 2 = 10, n = 2$),
je to aromatická sloučenina.

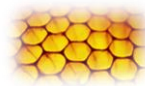


Řešení:

- Molekula má 4 elektrony π , které jsou ve dvou dvojných vazbách. Molekula obsahuje cyklický konjugovaný π -systém.
- Zjistíme, zda molekula vyhovuje Hückelovu pravidlu:



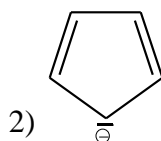
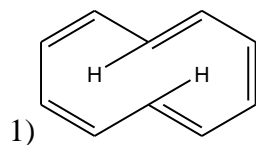
Cyklobutadien má čtyři elektrony π , když tuto hodnotu dosadíme do Hücklova pravidla $4n + 2$, dostaneme hodnotu $n = 0,5$ ($4n + 2 = 4$), hodnota n tedy není celé kladné číslo ani nula a proto to **není aromatická sloučenina, dokonce je antiaromatická!**



Areny

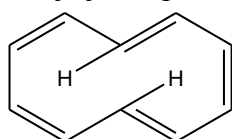
Úkoly k samostatnému řešení

Určete, zda je následující sloučenina aromatická či ne:



Řešení:

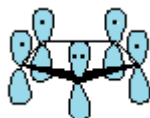
- 1) **Není.** Molekula sice splňuje Hücklovo pravidlo ($4n + 2 = 10$, $n = 2$), ale porušuje jinou podmínku aromaticity. Není totiž planární.



Sterické interakce mezi „vnitřními“ atomy vodíků planaritu neumožňují, deformují molekulu.

- 2) **Ano je.** Volný elektronový pár se zde zapojuje do konjugace. Hückelovo pravidlo ($4n + 2 = 6$, $n = 1$) je tedy splněno.

Orbitalové znázornění cyklopentadienylového aniontu ukazuje cyklickou konjugaci a šest elektronů π v pěti p-orbitalech.



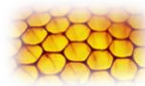
Otázka pro zvědavé chemiky č. 1

Jak byste na příkladu *o*-xylenu (1,2-dimethylbenzenu) jednoduše dokázali, že elektrony nejsou v rámci benzenového jádra lokalizovány a nejedná se tedy o střídání jednoduché a dvojně vazby?



KLASIFIKACE ARENŮ

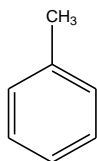
Zatím jsme mluvili jen o základním arenu, který známe, o benzenu. Aromatických uhlovodíků je však spousta. Tyto uhlovodíky jsou často od benzenu odvozené a můžeme je dělit podle počtu benzenových jader a podle způsobu vzájemného propojení těchto jader.



Areny

1) Monocyklické

K monocyklickým arenům řadíme takové, které mají pouze jedno benzenové jádro. Příkladem monocyklických arenů může být samotný benzen nebo třeba toluen.

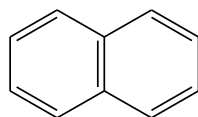


toluen

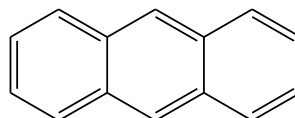
2) Polycyklické

Pokud aromatické uhlovodíky obsahují více benzenových jader, nazýváme je polycyklické. Tyto areny mohou vzájemně sdílet hranu šestiúhelníkového skeletu a tím vytvořit strukturu s kondenzovanými jádry. Nebo mohou být jednoduchou vazbou spojeny vrcholy dvou šestiúhelníků.

a) s kondenzovanými benzenovými jádry

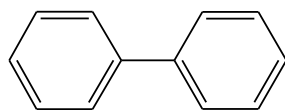


naftalen



anthracen

b) s izolovanými benzenovými jádry



bifenyl

NÁZVOSLOVÍ ARENŮ

Triviální názvosloví

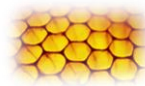
Názvy arenů se většinou netvoří pomocí systematického názvosloví. Většina arenů si stále udržuje své **nesystematické (= triviální) názvy**.

Triviální názvy sloučenin mají vždy svůj původ. Pár vám jich pro zajímavost objasním.

Benzen nese název podle kyseliny benzoové, ze které byl připravován.

Toluen byl pojmenován podle kolumbijského města Santiago de Tolu, odkud se kdysi exportoval do Evropy toluánský balzám, z něhož se připravoval toluen.

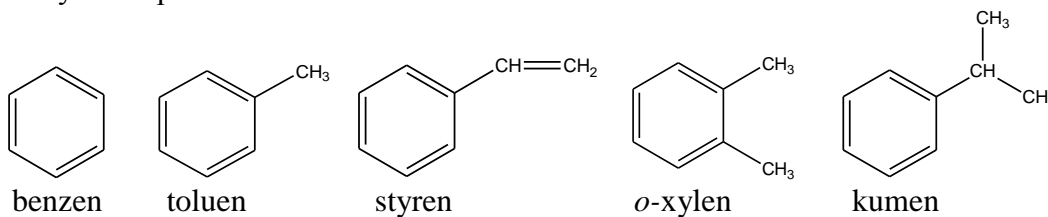
Používání triviálních názvů u těchto sloučenin dovolují pravidla IUPAC.



Areny

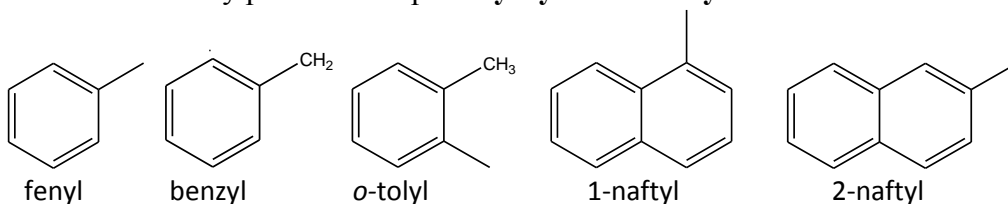
Název **naftalen** je odvozen z perského slova nafta = ropa a název vyjadřuje skutečnost, že naftalen je jednou ze součástí ropy.

Název **anthracen** je řeckého původu (řec. anthrax = žhavý uhel). Název zřejmě vyjadřuje přítomnost anthracenu v černouhelném dehtu získávaném vysokotepeelnou karbonizací uhlí.



Vybrané deriváty benzenu a jejich triviální názvy.

Triviální názvy používáme i pro **zbytky aromatických uhlovodíků**.



*Nesplet'te se!
Benzyl není zbytek benzenu, ale toluenu.
Zbytku benzenu říkáme fenyl.*

Zbytek od benzenu se nazývá fenyl. Slovo je odvozeno z řeckého *pheno* (nesu světlo), připomínající skutečnost, že benzen objevil v roce 1825 Michael Faraday v olejovém zbytku, který zanechal svítivý plyn používaný v londýnských pouličních lampách.

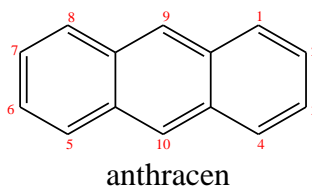
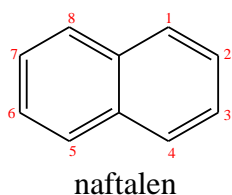
Názvosloví substituovaných arenů

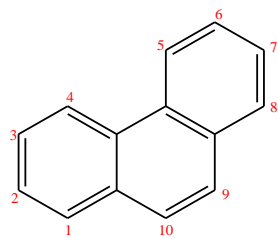
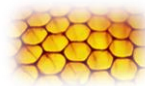
Při sestavování názvu sloučeniny v substitučním názvosloví postupujeme tak, že nejprve vyhledáme funkční skupiny, nalezneme skupinu s nejvyšší prioritou, kterou vyjádříme příponou, ostatní vyjádříme předponami, případně funkční skupiny vyjádříme jen předponami.

Počet substituentů se vyjadřuje násobícími předponami (mono-, di-, tri-, ...). Názvy těchto skupin se pak uvádějí v abecedním pořadí jako předpony před názvem cyklu. Násobící předpony se do abecedního pořadí nezahrnují. Pokud název substituentu začíná na písmeno ch, řadíme jej, jako by začínal písmenem c.

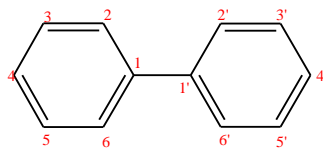
Základem je (často) triviální název uhlovodíku. Jak očíslováme základní uhlovodík? Uhlíkové atomy benzenového jádra očíslováme tak, aby poloha substituentů (s nejvyšší prioritou) byla vyjádřena nejmenšími možnými čísly.

Jediná zrada v číslování je v tom, že mnoho polycyklických aromatických uhlovodíků má číslování už stanovené.





fenanthren



bifenyl

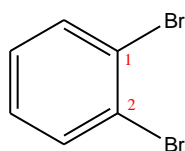
Pro vzájemné vyjádření polohy dvou substituentů na benzenovém jádře používáme předpony:

ortho- (dva substituenty ve vzájemné poloze 1 a 2)

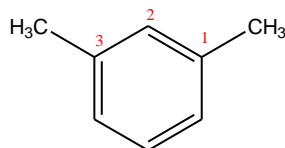
meta- (dva substituenty ve vzájemné poloze 1 a 3)

para- (dva substituenty ve vzájemné poloze 1 a 4)

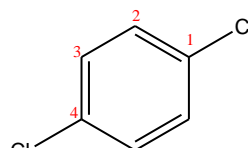
Tyto předpony jsou výhodné při vyjadřování regioselektivity reakcí.



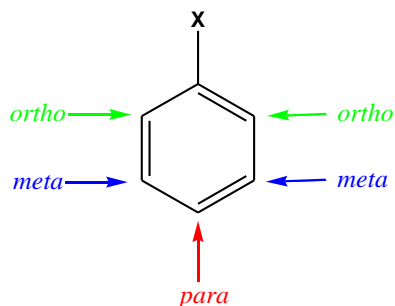
ortho-dibrombenzen



meta-xylen



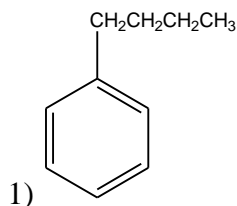
para-dichlorbenzen

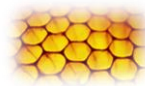


Obecné schéma ortho-, meta- a para-poloh

Řešené příklady k procvičení

Pojmenujte následující sloučeniny:

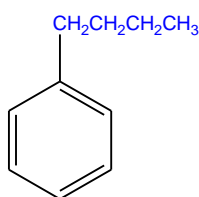




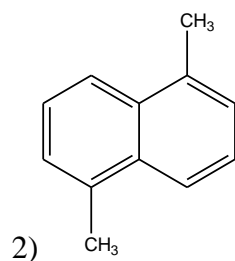
Areny

Řešení:

- Vidíme, že se jedná o derivát benzenu, který nese uhlovodíkový zbytek, jehož přítomnost vyjadřujeme pouze předponou. Základem názvu této sloučeniny bude benzen.
- Substituent pojmenujeme podle pravidel systematického substitučního názvosloví. Uhlovodíkový zbytek obsahuje čtyři atomy uhlíku a jedná se tedy o zbytek butanu, butyl.
- Protože benzen nese pouze jeden substituent, nemusíme před název psát násobící a předponu ani lokant.

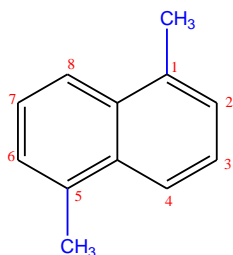


butylbenzen

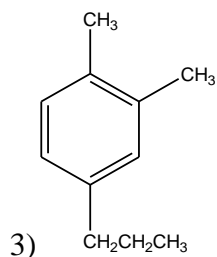
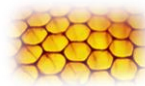


Řešení:

- Základ názvu této sloučeniny tvoří triviální název aromatického uhlovodíku, naftalenu.
- Molekulu si nejprve správně očíslováme (víme, že naftalen patří k polycyklickým aromatickým uhlovodíkům, které mají stanovené číslování atomů).
- Z toho vyplývá, že molekula obsahuje dva substituenty v pozicích 1 a 5.
- Teď už nám jen zbývá určit, o jaké typy uhlovodíkových zbytků se jedná. Je zřejmé, že jde o dva methylové zbytky, v názvu nesmíme zapomenout použít lokanty a násobící předponu di-.

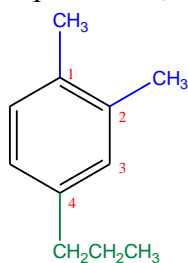


1,5-dimethylnaftalen

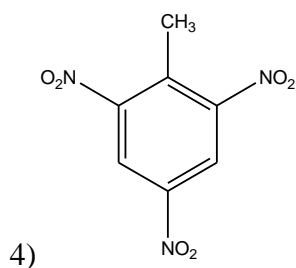


Řešení:

- (a) Základ názvu tvoří triviální název aromatického uhlovodíku – benzenu.
 (b) Na benzenu máme navázány 3 substituenty. Identifikujeme, že se jedná o dva methyly a propyl.
 (c) Cyklus očíslováme tak, abychom dostali co nejmenší soubor lokantů.
 (d) Substituenty pak v názvu uvádíme v abecedním pořadí (nesmíme zapomenout, že násobící předpony se do abecedního pořadí nepočítají).



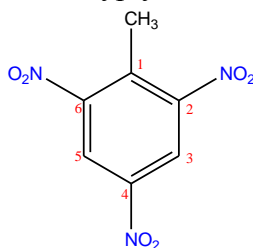
1,2-dimethyl-4-propylbenzen



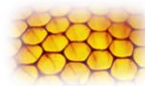
Řešení:

- (a) Základ názvu tvoří triviální název aromatického uhlovodíku – toluen.
 (b) Na základní uhlovodík máme navázány tři nitro skupiny.
 (c) Cyklus očíslováme tak, aby měl jedničku ten z atomu uhlíku, který nese methylovou skupinu.
 (d) Z toho vyplývá, že nitro skupiny jsou v pozicích 2, 4 a 6.

*U vzorce
2,4,6-trinitrotoluen
jsme jako kmen názvu
použili toluen místo
methylbenzen.*

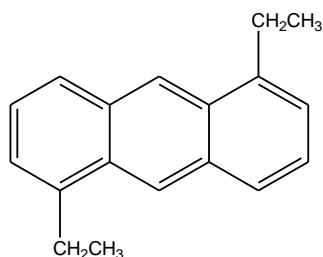


2,4,6-trinitrotoluen



Úkoly k samostatnému řešení

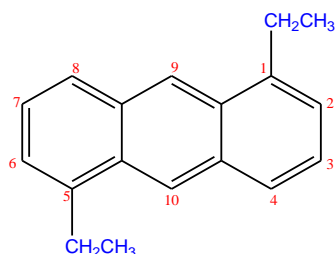
1. Pojmenuj následující molekulu a očíslej její základní uhlovodík:



2. Nakresli vzorec sloučeniny, která má název 2-brom-1,4-dinitrobenzen:

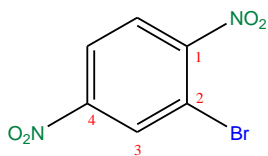
Řešení:

1)



1,5-diethylantracen

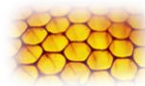
2)



2-brom-1,4-dinitrobenzen

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ARENŮ

Jednoduché areny jako benzen nebo toluen jsou kapaliny. Zato polycyklické areny jsou většinou pevné látky. Areny jsou málo polární sloučeniny, a tudíž jsou málo rozpustné ve vodě. Dobře se však mísí s organickými rozpouštědly, jako je např. aceton, a kapalné areny (benzen, toluen, xyleny) se samy používají jako rozpouštědla, protože rozpouštějí nepolární (organické) látky. Jedná se většinou o silně hořlavé látky. Těkavé uhlovodíky jako benzen nebo toluen mají narkotické účinky.



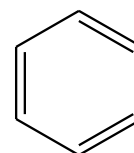
ZDROJE A VÝROBA ARENŮ

Hlavním zdrojem aromatických uhlovodíků je ropa a uhlí, nebo lépe řečeno černouhelný dehet. Benzen, toluen, xyleny, naftalen a mnoho dalších aromatických sloučenin se získávají frakční destilací právě černouhelného dehtu. Aromatické sloučeniny se také získávají z alkanů reformováním ropných frakcí při teplotách okolo 500 °C za vysokého tlaku a s použitím katalyzátoru.

NEJDŮLEŽITĚJŠÍ ARENY

Benzen

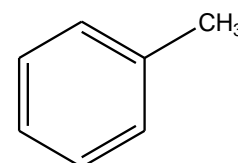
Jak už jste mohli dočíst v úvodu, benzen je základní aromatický uhlovodík. Je to bezbarvá, hořlavá kapalina s charakteristickým zápachem. Teplota varu benzenu je 80 °C, teplota tání je 5,5 °C. Můžeme ho získat z produktů karbonizace uhlí nebo dehydrogenací cyklohexanu. Používá se jako rozpouštědlo, průmyslové ředidlo a jako surovina pro výrobu barviv a léčiv. S benzenem se však musí zacházet opatrně, protože je silně toxický a karcinogenní. Poškozuje krevtvorbu a je schopen po delší expozici vyvolat leukemii.



benzen

Toluen

Toluen neboli methylbenzen je monocyklický aren. Je to bezbarvá kapalina podobná benzenu. Používá se jako běžné rozpouštědlo. V porovnání s benzenem je méně jedovatý, proto ho v mnoha případech nahrazuje. Toluen je významnou sloučeninou v chemickém průmyslu. Používá se pro výrobu dalších organických látek např. umělého sladidla sacharinu nebo výbušniny TNT. Toluen má svůj charakteristický zápach a je zneužíván jako čichací droga, kdy narkomani úmyslně vdechují jeho páry. Jeho čichání může způsobit trvalé poškození mozku, jater a při větším zasažení i smrt.

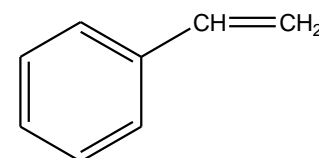


toluen

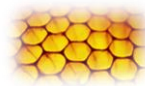
TNT je
2,4,6-trinitrotoluen.

Styren

Styren nebo také vinylbenzen či fenylethylen je bezbarvá olejovitá kapalina. Má charakteristický sladký zápach. Získává se katalytickou dehydrogenací etylbenzenu. Používá se jako surovina pro výrobu dalších důležitých organických sloučenin. Například polymerací z něj vyrobíme polystyren. Styren je látka, která je pro lidské zdraví škodlivá. Nebezpečné jsou pro nás i styrenové plasty, které se v prostředí pomalu rozkládají, a uvolňuje se z nich čistý nebezpečný styren.



styren



Areny

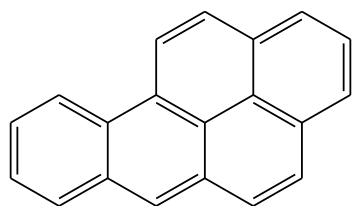
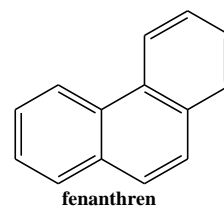
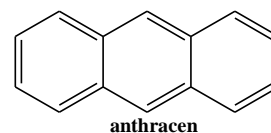
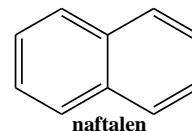
Xyleny

Jedná se o dimethylbenzeny. Existují tři isomerní xyleny (*o*-, *p*-, *m*-xylen). Dříve se získávaly z černouhelného dehtu, ale protože je jejich obsah v dehtu malý, dnes se vyrábějí především alkylací benzenu nebo toluenu. Oxidací *p*-xyleny se vyrábí kyselina tetraftalová a oxidací *o*-xyleny kyselina ftalová. Obě tyto kyseliny se pak používají k výrobě plastů.

Polycyklické areny

Hlavními zástupci polycyklických arenů jsou **naftalen**, **anthracen** a **fenanthren**. Jedná se o bílé, krystalické látky. Všechny jsou jedovaté a zdraví škodlivé. Používají se pro výrobu barviv, plastů a některých léčiv. Naftalen je hlavní přísadou v naftalínových kuličkách proti molům.

Dalším zajímavým zástupcem polycyklických arenů je **benzo[*a*]pyren**. Vzniká podobně jako i jiné polycyklické aromatické uhlovodíky při hoření látek obsahujících uhlík, najdeme jej proto v kouři a sazích. Je obsažen v kouři ze spalování uhlí, v automobilových výfukových plynech a jeho přítomnost byla dokázána i v cigaretovém kouři. Jeho obsah v ovzduší je dnes sledován, protože jeho metabolit je toxický a silně karcinogenní.

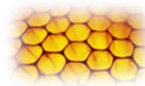


benzo[*a*]pyren

REAKCE ARENŮ – Elektrofilní aromatická substituce (S_EAr)

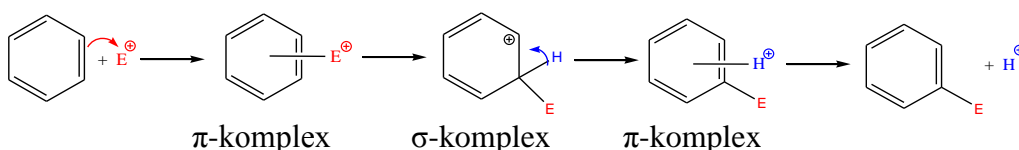
Teď již víme, že aromatické uhlovodíky jsou zvláštní skupinou látek. Svými chemickými vlastnostmi se velmi výrazně liší od ostatních nenasycených uhlovodíků. Charakteristickými reakcemi nenasycených uhlovodíků jsou nejrůznější adiční reakce.

Při adičních reakcích aromatických uhlovodíků by docházelo k zániku aromatického kruhu a to je pro molekulu velmi nevýhodné. Proto aromáty raději podstupují substituční reakce, kde nedochází k narušení aromatického jádra, ale pouze k výměně atomů nebo skupin atomů poutaných k atomům uhlíku benzenového jádra.



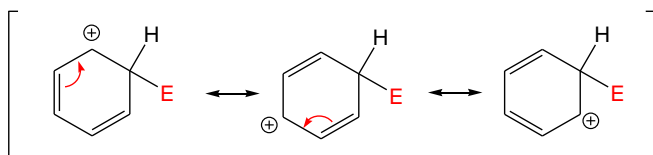
Elektrofilní aromatická substituce je nejdůležitější reakcí aromatických uhlovodíků. Tato reakce je zahajována příchodem elektrofilu (E^+), který poté reaguje s benzenovým jádrem.

Nyní se na elektrofilní substituci podíváme pěkně od začátku. Prvním krokem reakce je napadení aromatického kruhu elektrofilem a vznik π -komplexu (komplex π -elektronů s kladně nabitou částicí). Poté dochází k adici elektrofilu na jednu z dvojných vazeb a vzniká tzv. σ -komplex. Tento krok reakce provází narušení aromaticity benzenového jádra a proto je v celé reakci obvykle nejobtížnější a nejpomalejší. Následující ztráta protonu H^+ z atomu uhlíku, na který si přisedl elektrofil a obnovení aromaticity kruhu už probíhá velmi rychle (při odchodu H^+ se opět vytvoří π -komplex).



Mechanismus elektrofilní aromatické substituce

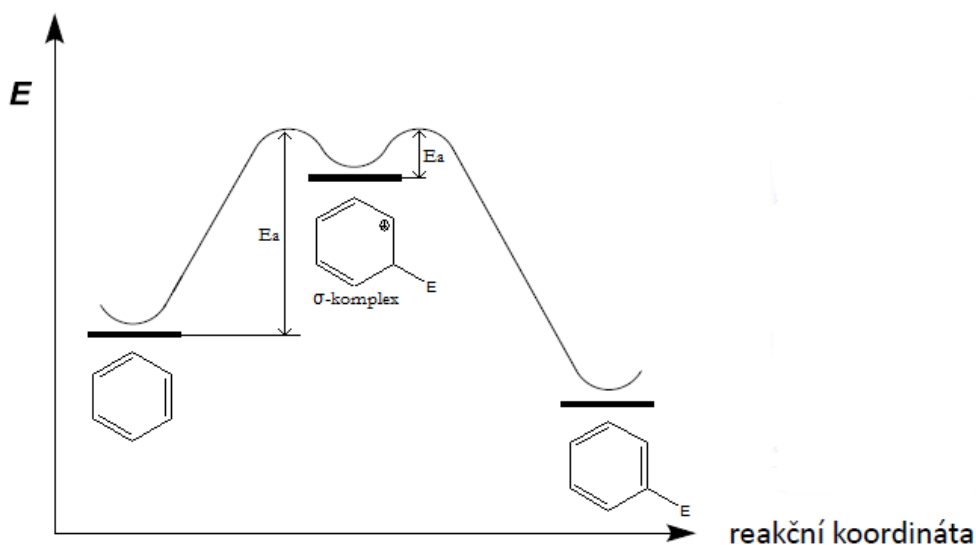
σ -Komplex můžeme vyjádřit pomocí více rezonančních struktur, což naznačuje rozložení kladného náboje mezi více atomů (nejde ale o rovnoměrné rozložení mezi všechny atomy uhlíku).



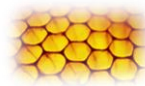
Rezonanční struktury σ -komplexu

Z reakční koordináty vidíme, že ke vzniku σ -komplexu musí být dodána velká aktivační energie a tato část reakce probíhá proto relativně pomalu. Poté dojde k substituci, stabilní aromatický kruh zůstane zachován.

Energetický profil reakce



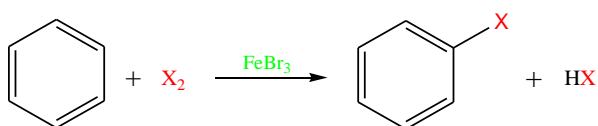
Čím elektronově bohatší bude aren, tím bude reakce rychlejší.



Areny

Volbou vhodných činidel a reakčních podmínek je možné aromatické jádro podrobit různým typům substitučních reakcí. Na aromatickém jádře může za určitých podmínek probíhat např. **halogenace, nitrace, sulfonace, alkylace a acylace.**

Halogenace

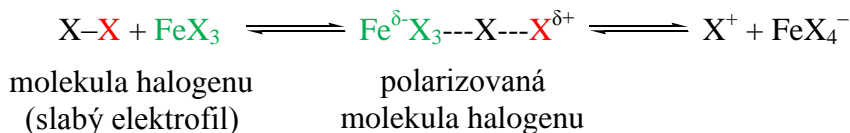


Halogenace

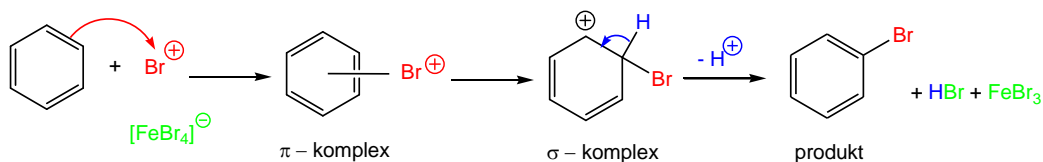
Halogenace je reakce, při které reaguje aren s halogenem za katalýzy Lewisovou kyselinou za vzniku aromatického halogenderivátu.

Nejběžnějšími halogenačními reakcemi jsou bromace a chlorace. Jodace jsou problematické, je potřeba posouvat reakci oxidací jodovodíku. Halogenace by však neprobíhaly bez vhodného katalyzátoru. Nejvhodnějšími katalyzátory jsou bezvodé halogenidy železité nebo hlinité (FeX_3 , AlX_3). Prvním krokem halogenace je vždy reakce halogenu X_2 s katalyzátorem. Katalyzátor zvýší elektrofilitu molekuly X_2 , tím, že polarizuje vazbu $\text{X}-\text{X}$. Dochází k vytvoření komplexu $\text{Fe}^{\delta-}\text{X}_3-\text{X}-\text{X}^{\delta+}$, který je zdrojem elektrofilu X^+ .

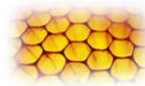
FeX_3 , AlX_3 jsou Lewisovými kyselinami, které dokáží aktivovat molekulu X_2 .



Dále už reakce probíhá obvyklým mechanismem elektrofilní aromatické substituce. Vytvoří se π -komplex, následuje adice elektrofilu X^+ , narušení aromatického kruhu a přeměna π -komplexu na σ -komplex. Vzniklý σ -komplex ztrácí proton reakcí s aniontem FeX_4^- a dochází k rearomatizaci a vzniku produktů reakce. Druhým produktem reakce je příslušný halogenvodík.

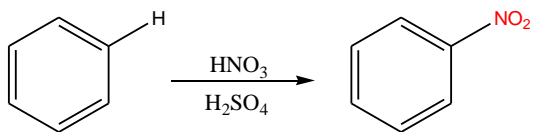


Mechanismus bromace aromatického kruhu



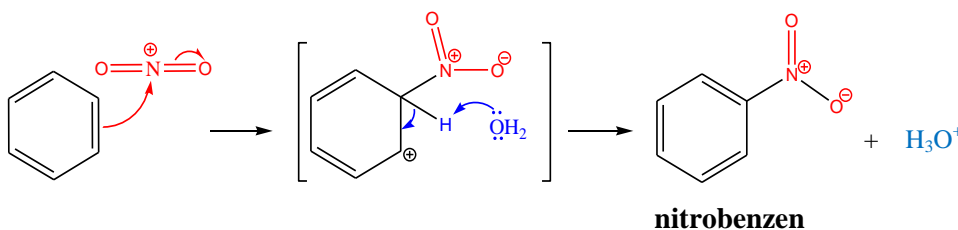
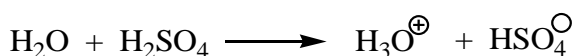
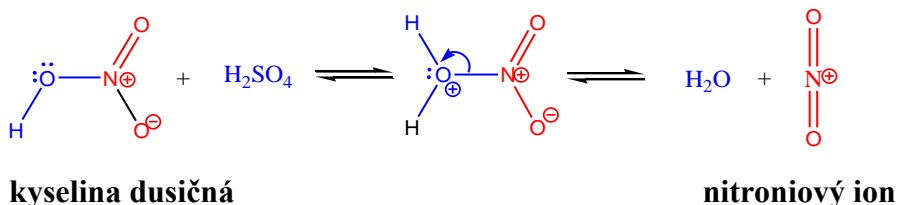
Areny

Nitrace



Při **nitraci** reaguje aren s nitrační směsí za vzniku nitrosloučeniny.

Pokud chceme na aromatické jádro zavést nitro skupinu, využíváme k tomu reakci, která se nazývá nitrace. Nitrace se provádí působením tzv. nitrační směsi, což je směs koncentrované kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové. V případě reaktivnějších aromátů postačí i samotná kyselina dusičná. Účinkem kyseliny sírové dochází k protonaci kyseliny dusičné, která se následně štěpí za vzniku molekuly vody a nitroniového kationtu NO_2^+ . Vzniklý kationt NO_2^+ je elektrofilem, který vstupuje do reakce.



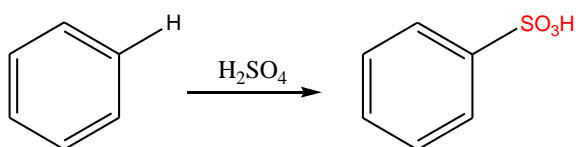
Nitrace

Nitrace je velmi důležitou reakcí, protože redukcí vznikajících nitroderivátů vznikají aromatické aminy, arylaminy.

Vznik kationtu NO_2^+

Mechanismus nitrace aromatického kruhu

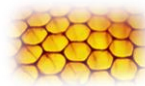
Sulfonace



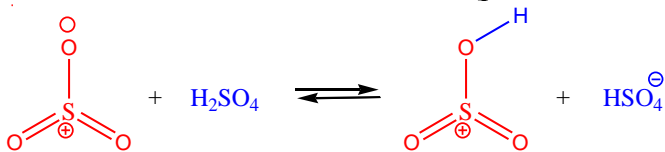
Sulfonace je reakce, kdy s areny reaguje koncentrovaná kyselina sírová nebo oleum (roztok SO_3 v H_2SO_4) za vzniku sulfonové kyseliny.

Elektrofilem při sulfonaci může být v závislosti na podmínkách buď neutrální SO_3 nebo ion HSO_3^+ .

Sulfonace

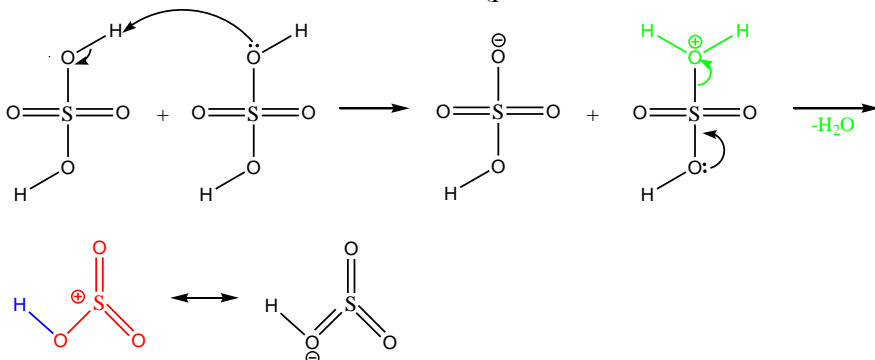


První možnost vzniku elektrofilu (protonace SO_3):



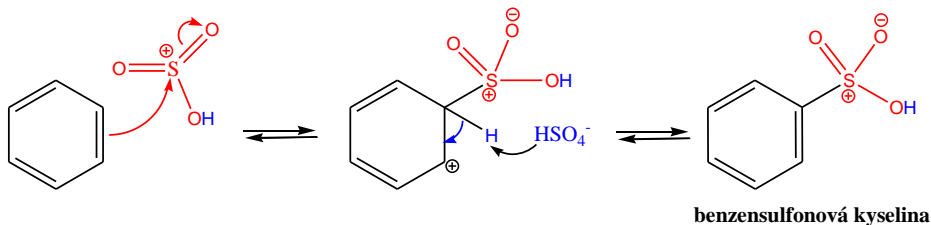
Vznik elektrofilu

Druhá možnost vzniku elektrofilu (protonací H_2SO_4 a eliminací H_2O):



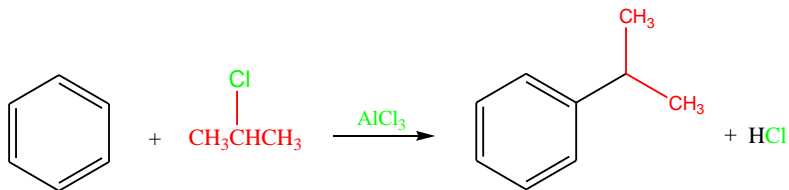
Mechanismus sulfonace je obdobný jako u halogenace a nitrace. Produktem reakce jsou aromatické sulfonové kyseliny. Druhým produktem reakce je molekula vody. Sulfonace se však odlišuje od předchozích reakcí. Na rozdíl od halogenace a nitrace je sulfonace vratná, což znamená, že působením zředěné kyseliny sírové (přebytek protonů) posuneme rovnováhu zpět.

Vzniklé sulfonové kyseliny jsou důležitými meziprodukty při výrobě některých barviv, léčiv a detergentů.



Mechanismus elektrofilní sulfonace

Alkylace

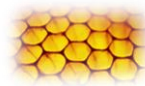


Friedelova-Craftsova alkylace

Charles Friedel a James Crafts v roce 1877 oznámili, že benzenové jádro se alkyluje reakcí s chloralkany v přítomnosti AlCl_3 jako katalyzátoru. Reakce se proto podle nich nazývá Friedelova-Craftsova alkylace.

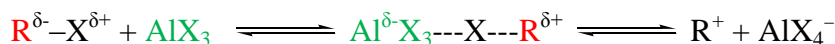
Alkylace je reakce, kdy s areny reagují alkylhalogenidy, zakatalýzy AlX_3 nebo jiné Lewisovy kyseliny a vznikou alkylareny.

K zavádění alkylových skupin na aromatické jádro slouží reakce, která se nazývá alkylace. K alkylaci aromatických sloučenin se obvykle používají alkylhalogenidy v přítomnosti bezvodého chloridu hlinitého nebo jiných Lewisových kyselin jako katalyzátoru.

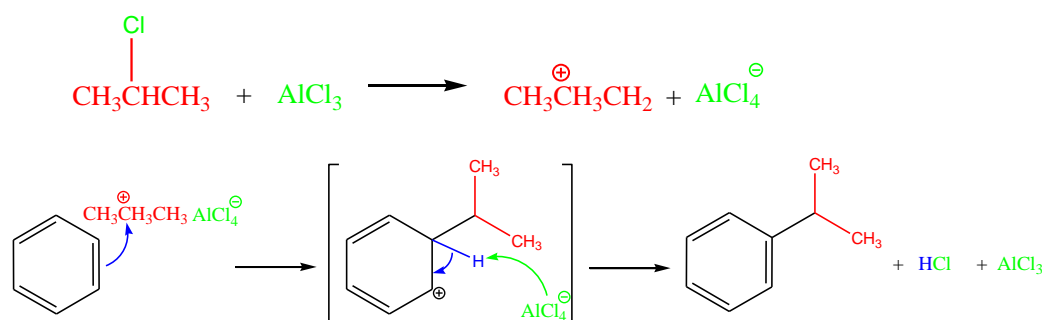


Areny

V první fázi reakce se vytváří komplex alkylhalogenidu s katalyzátorem (nejčastěji halogenidy hlinité), ve kterém dochází ke zvýšení polarizace vazby C–X.

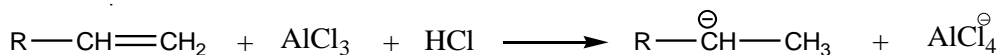
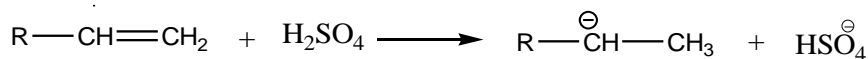


Dále dochází k heterolýze vazby C–X a vzniká alkylation R^+ , který je elektrofilem. Reakcí aromatického jádra s R^+ vzniká π -komplex, který se mění na σ -komplex. V posledním kroku alkylace vzniklý σ -komplex ztrácí proton reakcí s aniontem AlX_4^- , čímž získáme produkt reakce. Druhým produktem reakce je příslušný halogenhydrid.



Mechanismus alkylace aromatických sloučenin

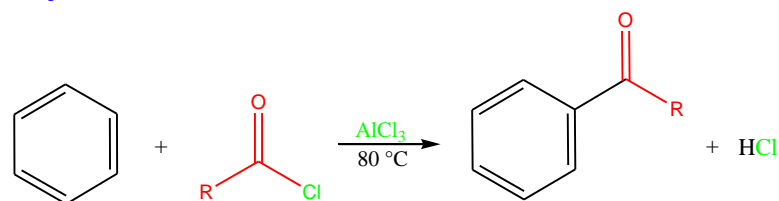
Alkylačními činidly mohou být i alkeny, liší se však způsob, jakým jsou z nich generovány karbokationty – není to odtržení halogenidového aniontu, ale adice H^+ na alken. Katalyzátorem těchto reakcí musí být buď silná zředěná kyselina (H_2SO_4) nebo Lewisova kyselina. Jedná se o adici, tudíž při reakci nevzniká další vedlejší produkt.



Komplikací alkylačních reakcí je, že vzniklé alkylderiváty jsou v S_EAr reaktivnější než výchozí látky, proto je problémem zabránit vícenásobným alkylacím.

Při protonaci alkenů podle Markovnikova pravidla vzniká přednostně kation $R-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$, který je stabilnější než $R-\overset{\oplus}{C}H_2-CH_2$

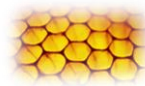
Acylace



Acylace je reakce, kdy areny reagují s halogenidy kyselin (acylhalogenidy) nebo anhydridy kyselin v přítomnosti Lewisovy kyseliny za vzniku ketonu.

Friedelova-Craftsova acylace

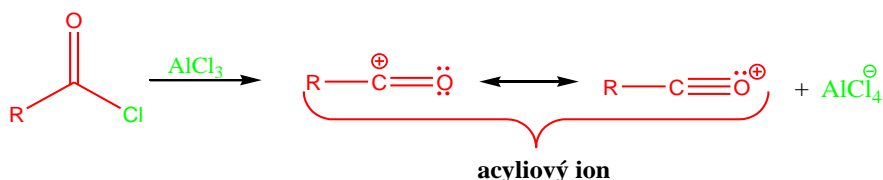
Objev této reakce si připisují Charles Friedel a James Crafts, a proto ji v literatuře najdeme pod názvem Friedelova-Craftsova acylace.



Areny

Tentokrát nezavádíme alkylovou skupinu, ale k aromatickému kruhu připojujeme acylovou skupinu (zbytek karboxylové kyseliny) – COR. Pro reakci je nutná přítomnost AlCl_3 . Mechanismus acylace je podobný mechanismu alkylace aromatických sloučenin.

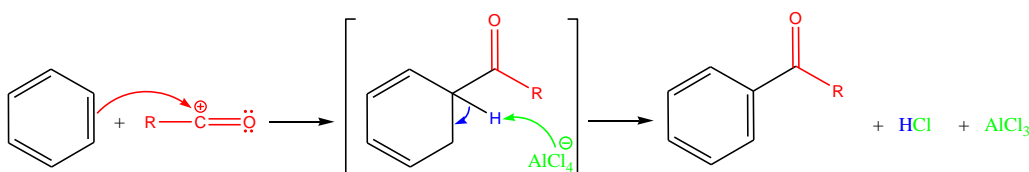
Můžeme si představit, že reakci vyvolává acyliový kation RCO^+ , který vzniká prvotní reakcí acylhalogenidu (anhydridu) s AlCl_3 .



Vznik kationtu RCO^+

V případě anhydridů kyselin je účinkem Lewisovy kyseliny odštěpen aniont příslušné karboxylové kyseliny a opět vzniká acyliový kation. Druhým produktem reakce je příslušný halogenvodík (v případě acylhalogenidů) nebo karboxylová kyselina (v případě anhydridů).

Samotnou reakcí aromatického jádra s RCO^+ , vzniká π -komplex, který se mění na σ -komplex. V posledním kroku reakce ztrácí σ -komplex proton reakcí s aniontem AlCl_4^- a tím získáváme produkt reakce.



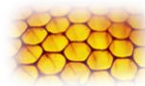
Mechanismus acylace aromatických sloučenin

Na rozdíl od alkyací musí být u acylace Lewisovy kyseliny přítomno větší než stechiometrické množství, neboť po skončení acylace se uvolňuje volná Lewisova kyselina, která však vzápětí tvoří stabilní komplex se vzniklým ketonem. Lewisova kyselina tedy nefunguje jako katalyzátor, ale jako reagent.

$\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ u substituovaných arenů

Při elektrofilní substituci benzenu vzniká vždy jen jeden monosubstituovaný produkt. Co se však stane, když bude elektrofilní substituce probíhat na aromátu, který již nějaké substituenty obsahuje? To, jak substituenty ovlivňují vlastnosti benzenového jádra a jeho reaktivitu, závisí na tom, jak ovlivňují rozložení elektronové hustoty na aromatickém jádře. Záleží tedy na jejich **indukčním** a **mezomerním** efektu.

Známe substituenty, které jsou schopny aktivovat benzenový kruh a tím se tyto deriváty stanou reaktivnějšími než benzen.



Areny

Jiné skupiny benzenový kruh deaktivují a tím jeho reaktivita v porovnání s benzenem klesne (budou reagovat pomaleji).

Substituenty mohou také určovat místo, kam bude přednostně probíhat další substituce. Některé skupiny vedou další elektrofilní substituci do poloh *ortho* a *para*, jiné do polohy *meta*.

Pokud zohledníme oba všechny efekty, můžeme substituenty rozdělit do 3 skupin:

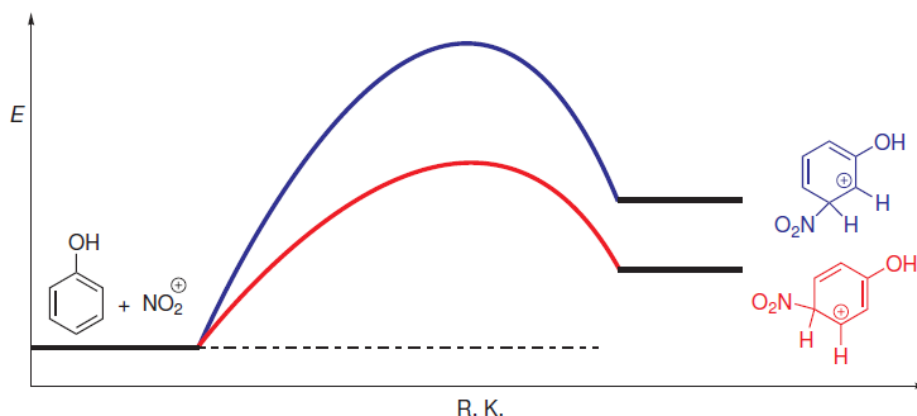
Deaktivující skupiny		Aktivující skupiny			
<i>meta</i> - orientující	<i>ortho</i> - a <i>para</i> - orientující	<i>ortho</i> - a <i>para</i> - orientující			
-NO ₂	-COOH	-F	- Br	-CH ₃	-OH, -OR
-CN	-COOR	- Cl	- I	-COCH ₃	-SH, -SR
-COR	-SO ₃ H			-NH ₂ ,	-Ph
				-NHR, -NR ₂	

Z rozdělení substituentů v tabulce 3 vidíme, že všechny aktivující skupiny řídí další substituci do poloh *ortho* a *para*, zato většina deaktivujících skupin vede reakci do pozice *meta*. Výjimkou jsou halogeny, které jsou sice deaktivující, ale řídí další substituci do poloh *ortho* a *para*.

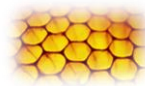
Při odhadu místa příchodu elektrofilu k vícenásobně substituovaným aromatickým cyklům musíme srovnat vlivy všech substituentů. Pokud dochází ke konfliktu, větší váhu při příchodu elektrofilu mají skupiny donorní (aktivující).

V případě substituovaného systému bude velikost aktivační energie pro vznik jednotlivých σ -komplexů určovat pozici, do které bude elektrofil přednostně vstupovat. Uvažujme nitraci fenolu do *meta* a *para* pozic. Z obrázku vidíme, že tranzitní stav nastává na reakční koordinátě blíže σ -komplexu než výchozím látkám, proto se mu bude také svou strukturou více podobat a uplatní se u něj podobné stabilizující (destabilizací) efekty substituentů.

Halogeny působí -I efektem, ale zároveň +M efektem

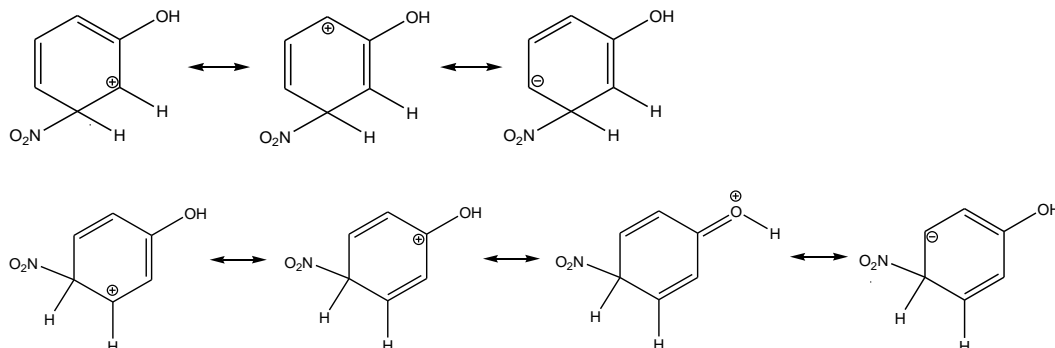


Energetický profil reakce



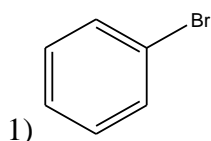
Areny

V případě příchodu elektrofilu do *para* pozice vzniká σ -komplex, v němž je kladný náboj konjugován s M+ hydroxylovou skupinou, v σ -komplexu vzniklého napadením *meta* pozice se tato stabilizující interakce neuplatní. Což vysvětluje proč je -OH skupina aktivující *ortho* a *para* dirigující.



Řešené příklady k procvičení

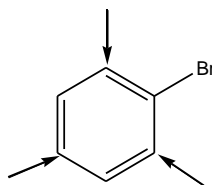
Označte, do které polohy bude přednostně probíhat další elektrofilní aromatická substituce. Také odhadněte, zda reakce bude probíhat snadněji nebo méně snadno ve srovnání s benzenem.

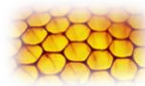


Řešení:

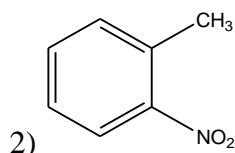
- Halogeny jsou substituenty se silným $-I$ efektem.
- Halogeny mají $+M$ efekt, kdy je volný elektronový pár halogenu vtahován do benzenového jádra (elektronový pár je v konjugaci s aromatickým systémem). Tím dojde k dalšímu posunu elektronů a zvýší se elektronová hustota v polohách *ortho* a *para* a tyto pozice jsou přístupnější k další substituci.
- Ještě zbývá odhadnout, zda bude reakce probíhat snadněji nebo méně snadno ve srovnání s benzenem.

Jedná se o deaktivující skupinu, tedy reakce bude ve srovnání s benzenem probíhat méně snadno (převládá $-I$ efekt).





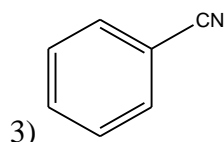
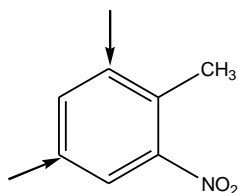
Areny



Řešení:

- (a) Na benzenu máme navázány dva různé substituenty. Nejprve tedy musíme zvážit jejich efekty.
- (b) Skupina $-\text{NO}_2$ je deaktivující, vede další elektrofilní substituci do polohy *meta*.
Skupina $-\text{CH}_3$ je aktivující, vede další elektrofilní substituci do poloh *ortho* a *para*.
- (c) V tom to případě nedochází ke konfliktu substituentů, obě skupiny se shodnou na pozici.
- (d) Ještě zbývá odhadnout, zda bude reakce probíhat snadněji nebo méně snadno ve srovnání s benzenem.

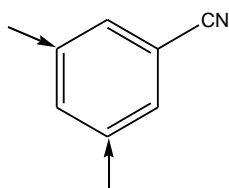
V tomto případě poběží reakce v porovnání s benzenem méně snadno.

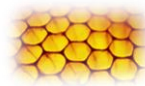


Řešení:

- (a) Skupina $-\text{CN}$ působí záporným indukčním efektem ($-I$) i záporným mezomerním efektem ($-M$).
- (b) Oba tyto efekty se sčítají, a proto je pro další substituci přístupnější poloha *meta*.
- (c) Ještě zbývá odhadnout, zda bude reakce probíhat snadněji nebo méně snadno ve srovnání s benzenem.

Jedná se o deaktivující skupinu, tedy reakce bude ve srovnání s benzenem probíhat méně snadno.



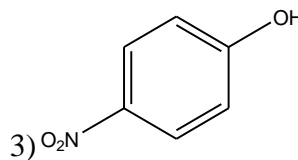
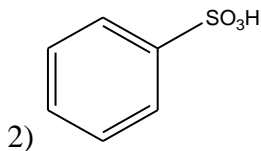
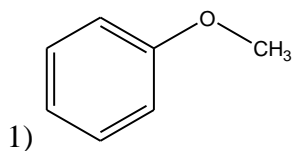


Areny

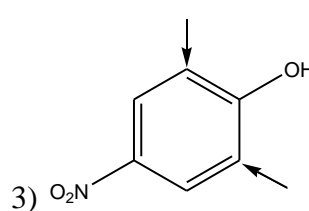
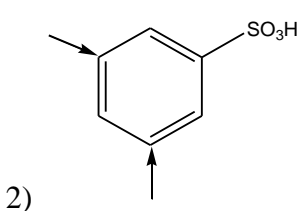
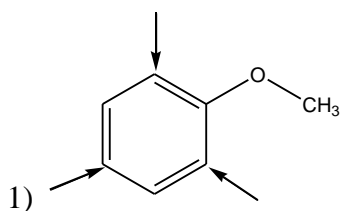


Úkoly k samostatnému řešení

Označte, do které polohy bude přednostně probíhat další elektrofilní aromatická substituce.



Řešení:



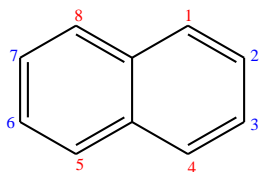
Otázka pro zvědavé chemiky č. 2.

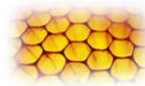
Bromací anilinu vzniká velmi rychle 2,4,6-tribromanilin. Reakce dokonce nevyžaduje Lewisovu kyselinu jako katalyzátor. Nitrace anilinu nitrační směsí však probíhá velmi pomalu a hlavním produktem je 3-nitroanilin. Pokuste vysvětlit, proč tomu tak je.



Substituční reakce naftalenu

V molekule naftalenu existují dvě čtveřice rovnocenných uhlíkových atomů (pozic). Rovněž π -elektronová hustota v naftalenu není rozložena rovnoměrně mezi atomy uhlíku. Polohy 1, 4, 5 a 8 mají vyšší elektronovou hustotu než polohy 2, 3, 6 a 7. Čtveřici 1, 4, 5 a 8 označujeme jako pozici α , druhou čtveřici jako pozici β .





Areny

Elektrofilní substituce v polohách α proto probíhají mnohem rychleji než v pozici β . Zvýšená π -elektronová hustota v polohách α , také způsobuje, že většina substitučních reakcí na naftalen běží za mírnějších reakčních podmínek ve srovnání s benzenem a často bez přítomnosti katalyzátoru.

Tato zvýšená reaktivita také souvisí s nižší delokalizační energií naftalenu vztáženou na jedno jádro, která je menší ve srovnání s benzenem.

Volbou vhodných podmínek můžeme naftalen podrobit různým typům reakcí.

Halogenace probíhá účinkem samotného halogenu bez přítomnosti katalyzátoru a to do polohy α .

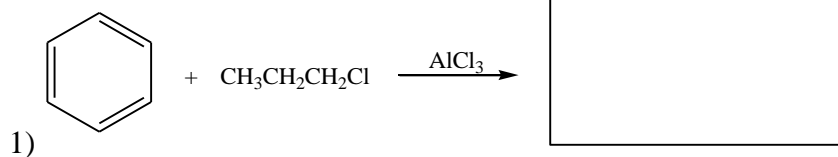
Nitrace naftalenu probíhá už i při působení zředěné kyseliny dusičné a to také do polohy α .

Sulfonace je reakcí vratnou a může probíhat i do polohy β . Substituce do polohy α probíhá rychleji. Změnou reakčních podmínek, především delší reakční dobou a zvýšenou teplotou, však můžeme dostat i naftalen-2-sulfonovou kyselinu.

*Substituční reakce
naftalen*

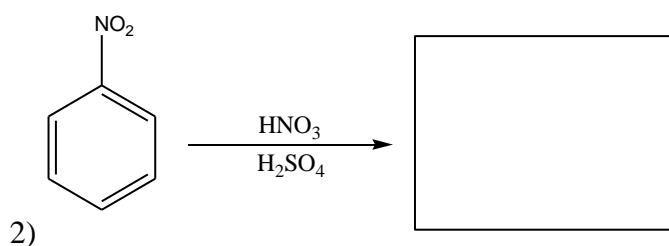
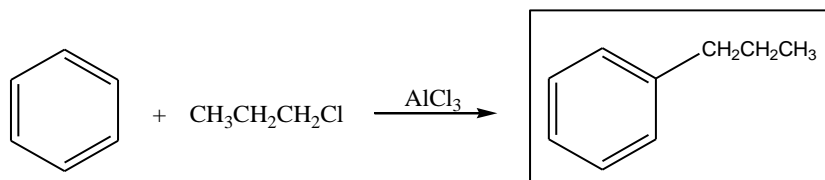
Řešené úkoly k procvičení

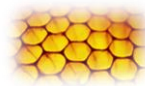
Pojmenujte daný typ reakce a napiš její produkt:



Řešení:

Tato reakce se nazývá **Friedelova-Craftsova alkylace**. Rozpoznáme ji, podle výchozích reaktantů a daného katalyzátoru. Nejprve reaguje chlorpropan s katalyzátorem za vzniku elektrofilu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$. Ten se poté aduje na benzen a po ztrátě H^+ vzniká produkt reakce.



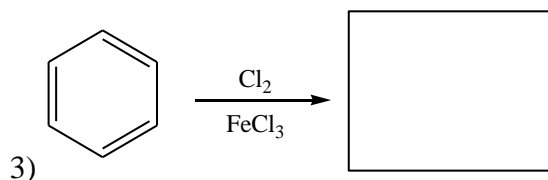
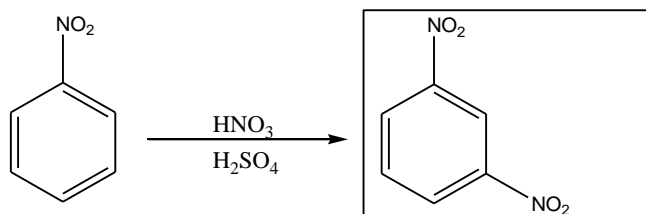


Areny

Řešení:

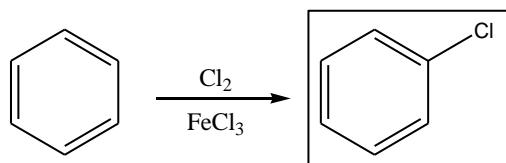
Podle reakčních činidel poznáme, že se jedná o **nitraci** a tudíž budeme na benzenové jádro zavádět další NO_2 skupinu.

Výchozí látkou reakce je nitrobenzen. V tabulce 1 vidíme, že NO_2 skupin spadá pod *meta* orientující deaktivující substituenty a proto bude další substituce probíhat do polohy *meta* vůči navázanému substituentu.



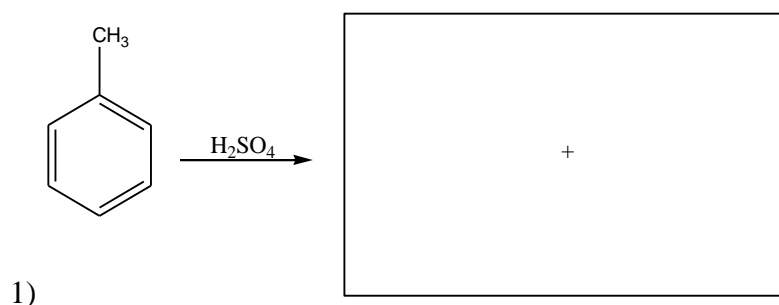
Řešení:

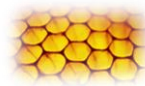
Reakčním činidlem této reakce je molekulární chlor, katalyzátorem je FeCl_3 . Z toho vyplývá, že se jedná o halogenaci, konkrétně **chloraci**, benzenu. Po reakci katalyzátoru s molekulou Cl_2 vzniká elektrofil Cl^+ . Ten se aduje na benzenové jádro a po ztrátě protonu H^+ vzniká produkt reakce.



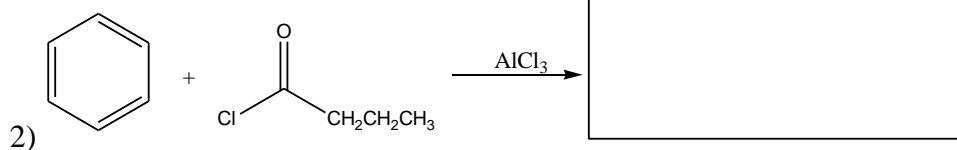
Úlohy k samostatnému řešení

Pojmenuj daný typ reakce a napiš její produkt:

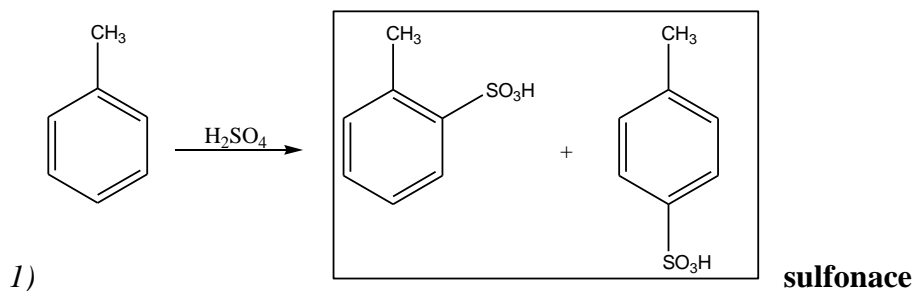




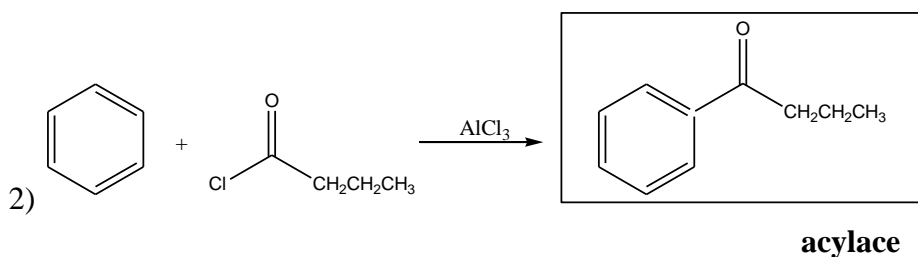
Areny



Řešení:



-CH₃ je ortho a para orientující aktivující skupinou a proto nám vznikají dva produkty.

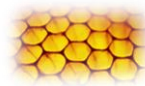


REAKCE ARENŮ – Adiční reakce

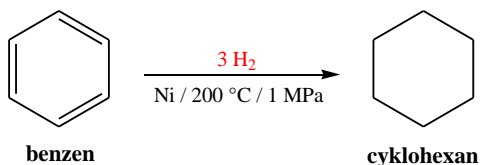
Adice u aromatických uhlovodíků probíhá neochotně, ale není nemožná. Probíhá však jen za vyšší teploty, tlaku a v přítomnosti katalyzátoru. Jejich mechanismus je často radikálový a vede k zániku aromatického systému. Někdy musí být reakce iniciovány UV zářením. K nejvýznamnějším adičním reakcím aromátů patří **hydrogenace** a **chlorace**.

Hydrogenace

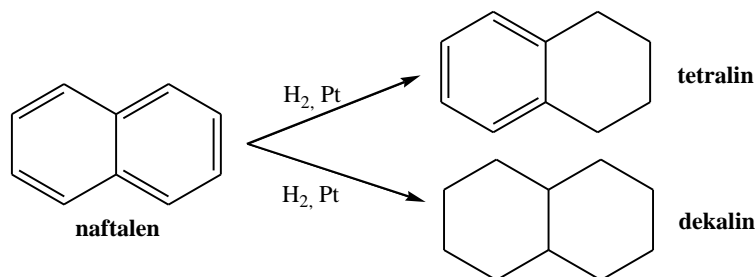
Hydrogenace benzenu na cyklohexan je nejběžnější hydrogenací aromatických sloučenin. Reakce je katalyzována nejčastěji palladiem, platinou nebo Raneyovým niklem. Nezbytné pro tuto reakci jsou zvýšená teplota (asi 200 °C) a tlak (asi 1 MPa).



Areny

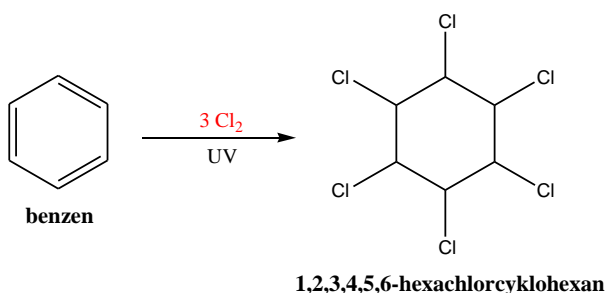


Benzen není jediný z aromatických sloučenin, který podléhá této adiční reakci. Hydrogenaci katalyzované platinou podléhá i naftalen. Podle toho, jaké reakční podmínky zvolíme, můžeme připravit buď tetralin (tetrahydronaftalen) nebo dekalin (dekahydronaftalen).



Adice chloru

Adicí chloru na benzen dojde k porušení aromatického jádra a navázání šesti atomů chloru na cyklus. Tato reakce však probíhá obtížně a musí být iniciovaná UV zářením. Produktem reakce je hexachlorcyklohexan (HCH).

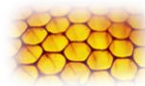


HCH byl používán jako insekticid pro ochranu dřeva, ovoce, zeleniny, brambor a dalších plodin a k moření osiva. Jeho použití v zemědělství je kvůli jeho toxickým vlastnostem již zakázáno.

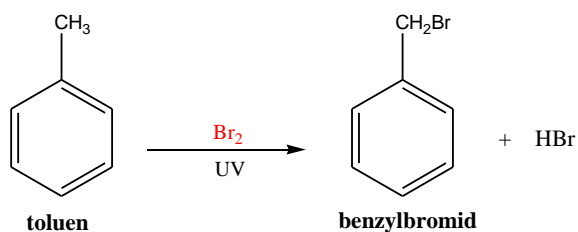
Reakce na bočním řetězci arenů

Pokud obsahuje aren boční uhlovodíkový řetězec, může v řadě reakcí reagovat právě tento řetězec bez toho, že by bylo jakkoliv dotčeno aromatické jádro. Tyto reakce probíhají často radikálovým mechanismem, například halogenace za iniciace UV zářením.

Mechanismus těchto radikálových halogenací je popsán v kapitole, ve které jste se učili o reaktivitě alkanů. Halogenace vždy probíhá na uhlíkovém atomu, který je bezprostředně vázán na benzenové jádro.



Areny

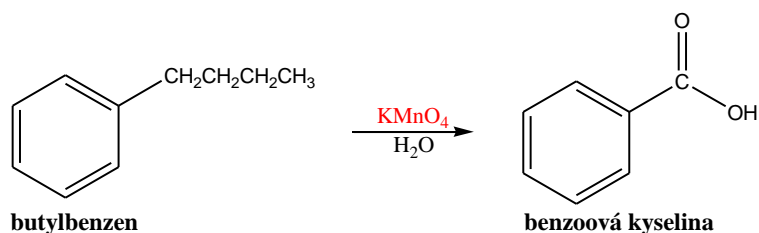
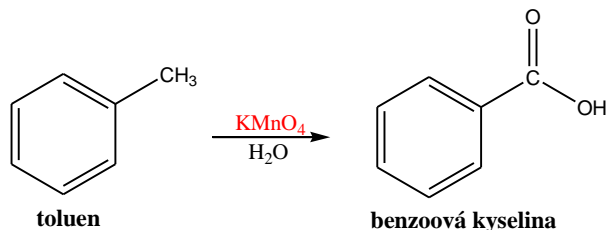


REAKCE ARENŮ – Oxidace

Oxidace může u těchto sloučenin probíhat přímo na aromatickém jádře nebo na postranním řetězci.

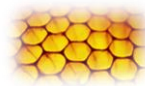
Oxidace postranních řetězců

Pokud se na aromatickém jádře nachází postranní řetězec, podléhá oxidaci mnohem snadněji než benzenové jádro. Alkylové skupiny postranních řetězců se bez ohledu na délku nebo svou strukturu vždy oxidují na karboxylovou skupinu, -COOH. Nejpoužívanějším oxidačním činidlem této reakce je KMnO_4 .

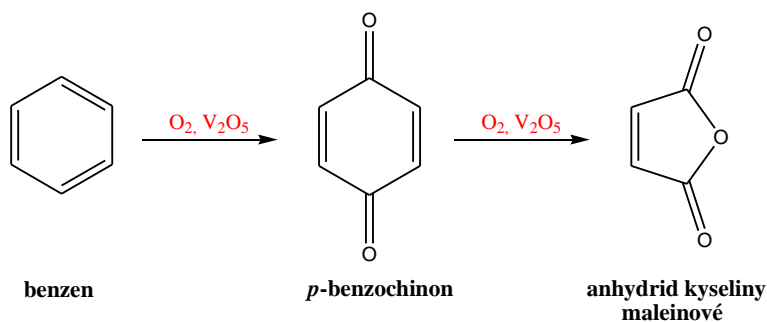


Oxidace na benzenovém jádře

Benzenové jádro je za běžných podmínek stálé a odolává i působení silných oxidačních činidel jako je KMnO_4 . Tuto oxidaci nejčastěji provádíme vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty a v přítomnosti katalyzátoru, kterým může být například oxid vanadičný.

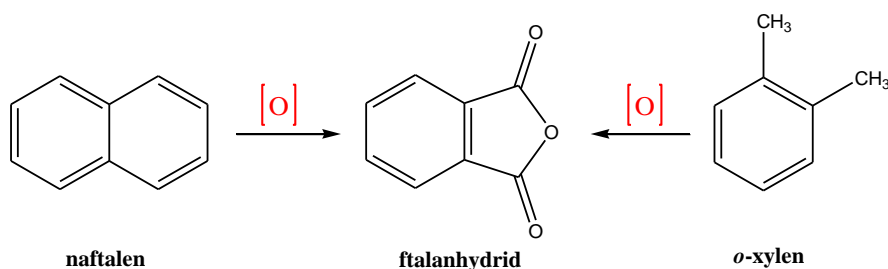


Areny



Prvním produktem reakce je benzochinon.

Oxidací naftalenu nebo *o*-xyleny jde získat anhydrid kyseliny ftalové.



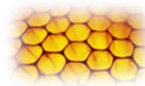
SHRNUTÍ

Areny jsou cyklické nenasycené uhlovodíky, které obsahují alespoň jeden **aromatický kruh**. Ten vzniká překryvem volných p-orbitalů do cyklického π -systému a **delokalizací $4n + 2$ elektronů v tomto π -systému**.

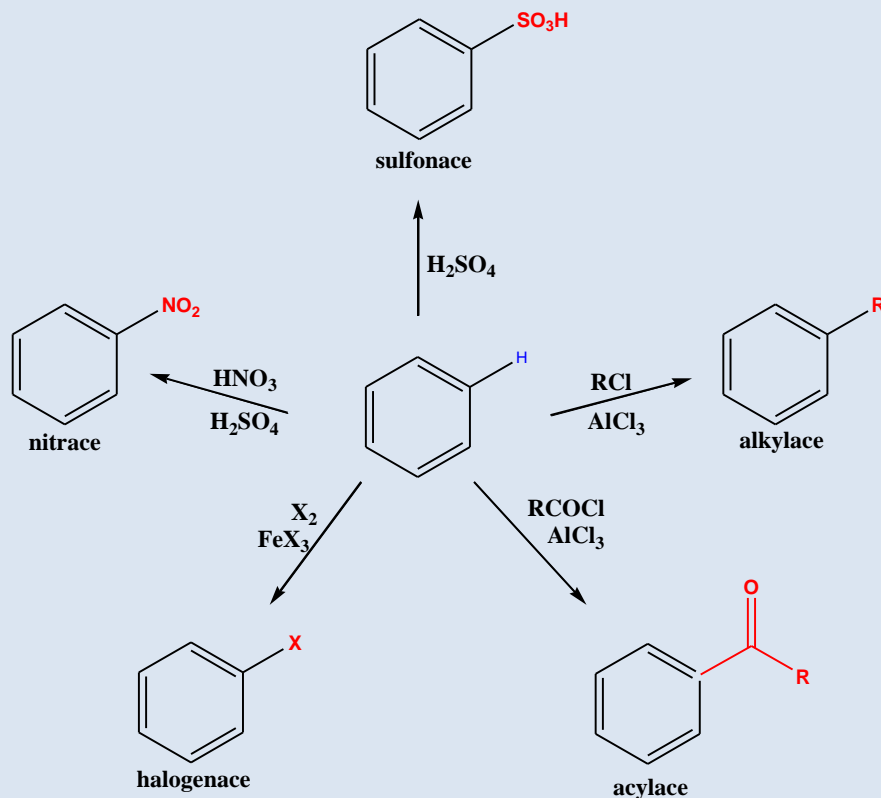
Podle počtu benzenových jader v molekule rozlišujeme **monocyklické a polycyklické** aromatické uhlovodíky. Většina arenů se pojmenovává triviálními názvy. Kromě toho lze areny pojmenovat polosystematickými názvy, kde základ názvu tvoří triviální název arenu.

Svémi fyzikálně-chemickými vlastnostmi se areny liší od ostatních nenasycených uhlovodíků. Jednoduší areny jsou kapaliny, polycyklické areny jsou většinou pevné látky. Hlavním zdrojem těchto sloučenin je ropa a černouhelný dehet. Vznikají také při reformování alifatických uhlovodíků. Základním představitelem aromatických uhlovodíků je **benzen**. Dalšími důležitými zástupci jsou **toluen, xyleny, styren a naftalen**.

Aromatické sloučeniny se vyznačují neochotou k adičním reakcím. Na rozdíl od nenasycených uhlovodíků preferují **substituční reakce (elektrofilní aromatické substituce)**, při kterých nedochází k zániku aromaticity u produktu. **Mechanismus** reakce zahrnuje několik kroků. Nejprve je napaden aromatický kruh elektrofilem a vzniká π -komplex. Poté dochází k adici elektrofilu na jednu z násobných vazeb a vzniká tzv. σ -komplex. Následuje ztráta protonu H^+ z atomu uhlíku, na který si přisedl elektrofil, opětovné vytvoření π -komplexu, obnovení aromaticity a vznik produktu.

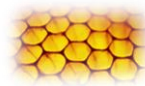


Typickými elektrofilními aromatickými substitucemi jsou **halogenace, nitrace, sulfonace, alkylace a acylace**.



U substituovaných arenů reaktivita v elektrofilní aromatické substituci a pozice, kde bude substituce probíhat, závisí na povaze již vázaného substituentu a jeho vlivu na rozložení elektronové hustoty (prostřednictvím mezomerního a indukčního efektu). **Substituenty dělíme do tří skupin:** *ortho*- a *para*- orientující aktivující skupiny, *ortho*- a *para*- orientující deaktivující skupiny a *meta*- orientující deaktivující skupiny.

Za vyšší teploty, tlaku a v přítomnosti katalyzátoru můžeme areny podrobit i **adičním reakcím**, především **hydrogenaci** a **adici chloru**. Možná je i **oxidace** aromátů, při které vzniká v případě oxidace benzenu anhydrid kyseliny maleinové, při oxidaci naftalenu nebo *o*-xylynu anhydrid kyseliny ftalové. Déle mohou chemické transformace podstupovat i postranní uhlovodíkové řetězce aromatických uhlovodíků, které například podléhají **halogenaci** nebo **oxidaci**.



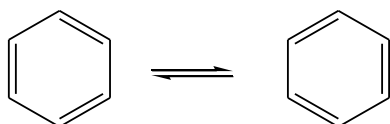
ODPOVĚDI NA OTÁZKY PRO ZVÝDAVÉ CHEMIKY

1. Jak byste na příkladu *o*-xylenu (1,2-dimethybenzenu) jednoduše dokázali, že elektrony nejsou v rámci benzenového jádra lokalizovány a nejedná se tedy o střídání jednoduché a dvojné vazby?

Kukulé předpokládal, že se v benzenu nacházejí lokalizované dvojné vazby (tedy vlastně struktura cyklohex-1,3,5-trienu). Tato skutečnost by však musela vést k existenci většího počtu isomerních derivátů benzenu, než jich bylo známo. Musely by například existovat dva 1,2-disubstituované benzeny, což neodpovídá skutečnosti.

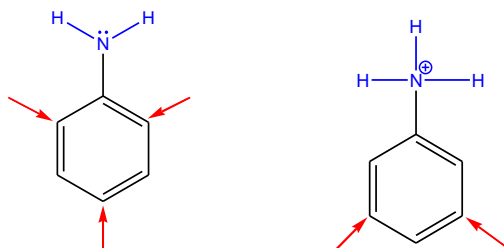


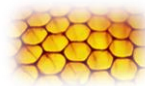
Tohoto nedostatku si byl vědom již Kekulé a navrhoval, že v benzenu velmi rychle dochází k přeskokování vazeb.



2. Bromací anilinu vzniká velmi rychle 2,4,6-tribromanilin. Nitrace anilinu nitrační směsí však probíhá velmi pomalu a hlavním produktem je 3-nitroanilin. Pokuste vysvětlit proč tomu tak je.

Reakce anilinu s bromem nevyžaduje přítomnost katalyzátoru díky přítomnosti elektrondonorní -NH_2 skupiny (má $+M$ a $-I$ efekt), která aromatické jádro dostatečně aktivuje a orientuje další substituci do poloh *ortho* a *meta*. Proto při bromaci anilinu vzniká 2,4,6-tribromanilin. Nitrace se však provádí nitrační směsí (směs konc. kyseliny dusičné a sírové), ve které dojde k úplné protonaci NH_2 skupiny anilinu. Vzniká amoniová skupina, která působí $-I$ efektem, čímž deaktivuje benzenové jádro a orientuje další substituci do polohy *meta*.

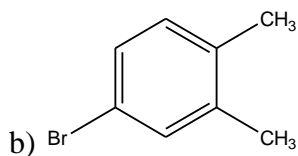
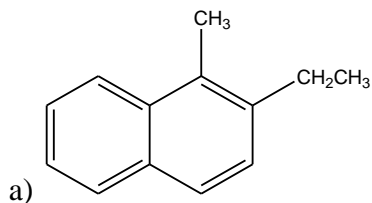




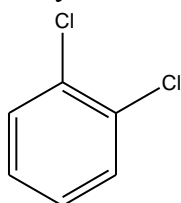
PROCVIČUJ

Názvosloví

1. Správně očísľujte atomy v těchto molekulách a sloučeniny pojmenujte:



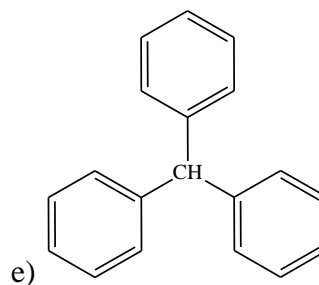
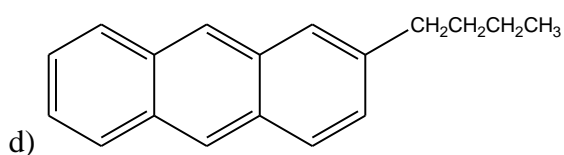
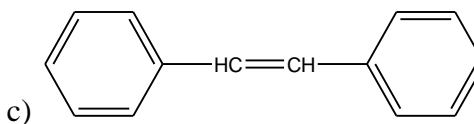
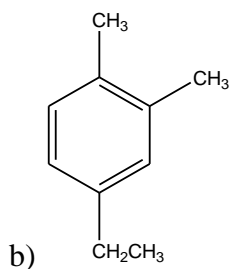
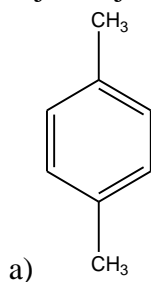
2. Který název dané sloučeniny je správný?



a) 1,2-chlorbenzen
b) dichlorbenzen

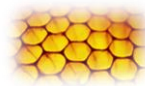
c) 1,2-dichlorbenzen
d) *meta*-dichlorbenzen

3. Pojmenujte následující sloučeniny:



4. Nakreslete vzorce následujících sloučenin:

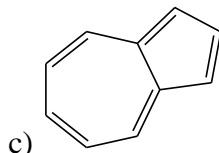
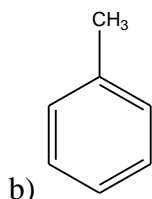
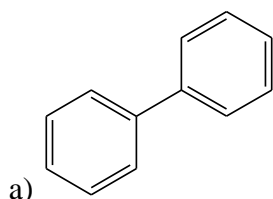
- 1,3,5-trimethylbenzen (mesitylen)
- 2-fenylpropan (isopropylbenzen)
- 1-butyl-4methylbenzen
- 1,2-dimethylantracen
- 1,3-dichlorbenzen



Areny

5. Přiřaďte uvedené triviální názvy ke sloučeninám zadaným systematickým názvem nebo vzorcem:

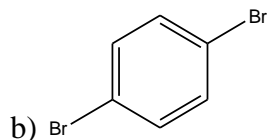
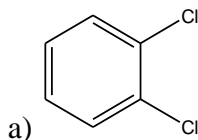
- fenol, bifenyl, azulen, styren, toluen



d) hydroxybenzen

e) vinylbenzen

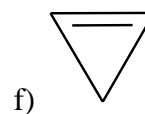
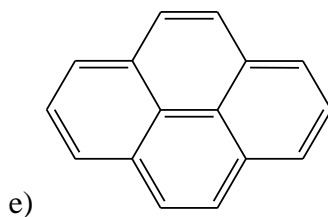
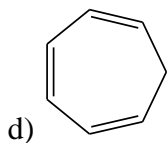
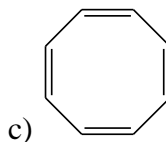
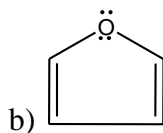
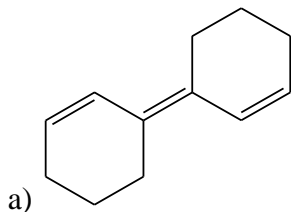
6. Která z uvedených sloučenin obsahuje substituenty v *para* uspořádání?



c) 1,3-dimethylbenzen d) nitrobenzen

Vlastnosti arenů

1. Které z následujících sloučenin jsou aromatické?



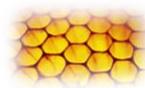
2. Při tvorbě delokalizovaného aromatického π -systému vzniká oblak delokalizovaných π -elektronů:

a) nad rovinu cyklu

c) nad i pod rovinou cyklu

b) pod rovinou cyklu

d) nevzniká žádný

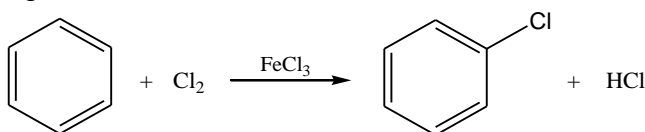


Areny

3. Kolik elektronů v cyklickém konjugovaném π -systému musí mít aromatická sloučenina podle Hückelova pravidla?
4. Která z uvedených sloučenin je za laboratorní teploty pevná látka?
 - a) toluen
 - b) styren
 - c) benzen
 - d) naftalen

Reakce arenů

1. Napište mechanismus elektrofilní chlorace benzenu.



2. Přiřaďte elektrofil k danému typu reakce:

E^+ : SO_3 , X^+ , R^+ , HSO_3^+ , RCO^+ , NO_2^+

typ reakce: halogenace, sulfonylace, nitrace, alkylace, acylace

3. Rozdělte tyto substituenty do následujících 3 skupin:

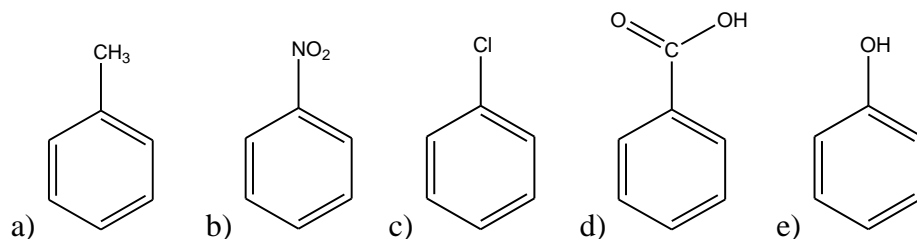
-NO₂, -NH₂, -Cl, -Ph, -COOH, -Br, -OH, -F, -CN, -COR, -CH₃, -I

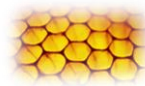
a) *ortho*- a *para*- orientující aktivující skupiny

b) *ortho*- a *para*- orientující deaktivující skupiny

c) *meta*- orientující deaktivující skupiny

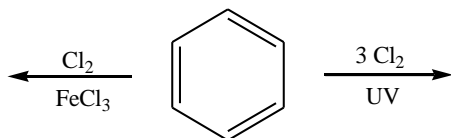
4. Označte, do které polohy bude přednostně probíhat další elektrofilní aromatická substituce.



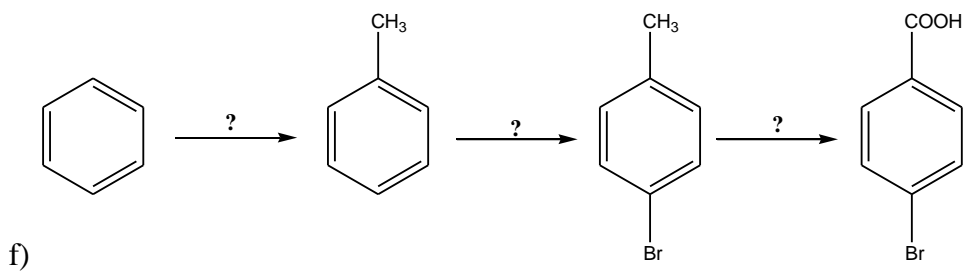
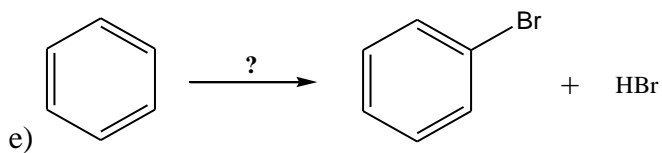
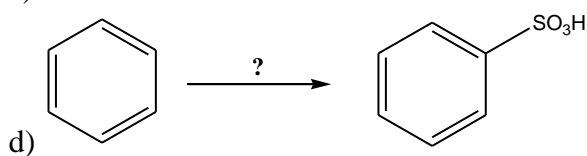
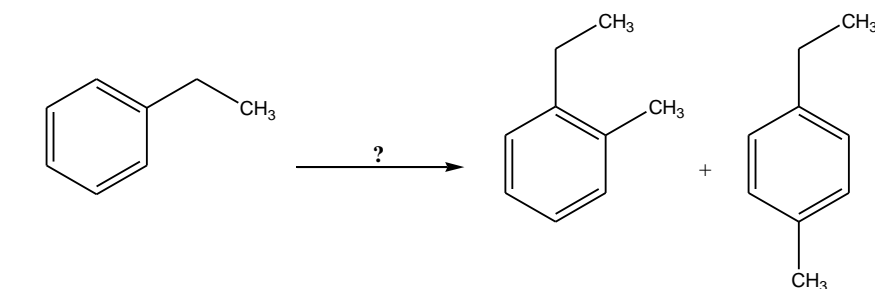
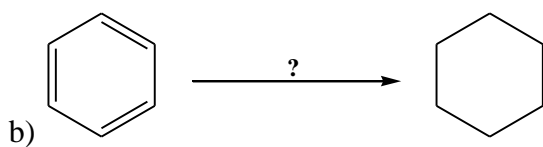
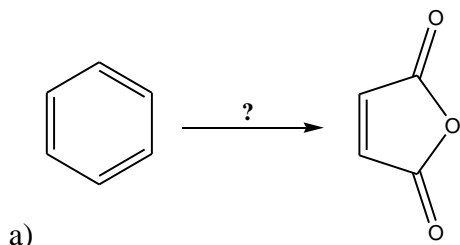


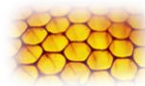
Areny

5. Doplňte produkty reakcí:



6. Doplňte reakční podmínky daných reakcí:



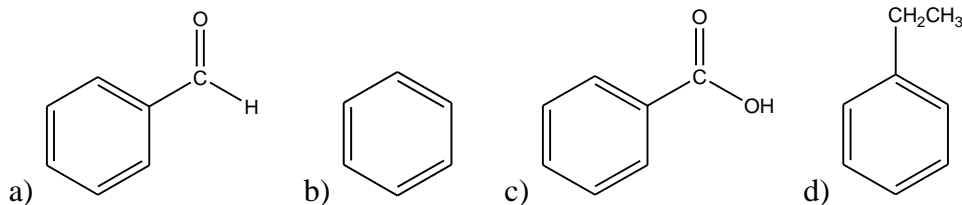


Areny

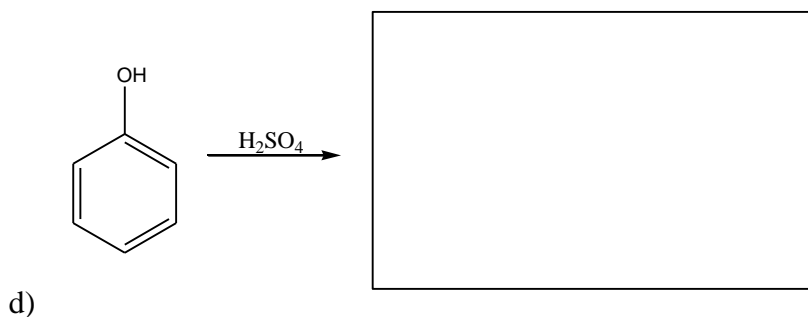
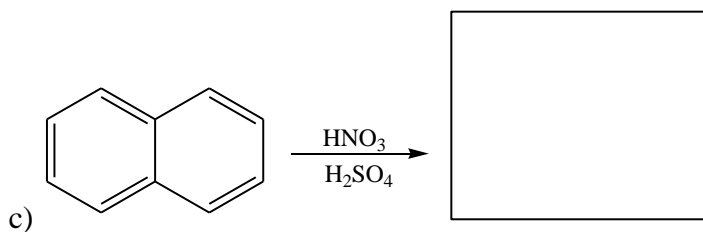
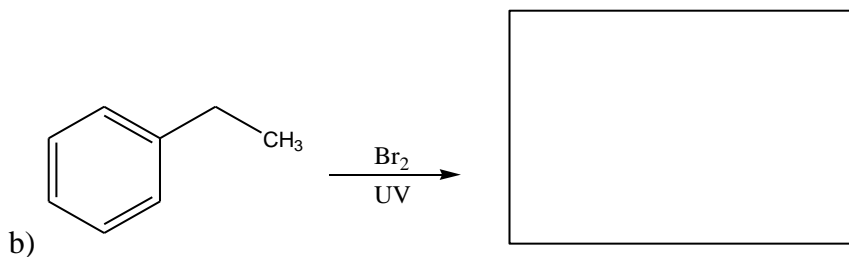
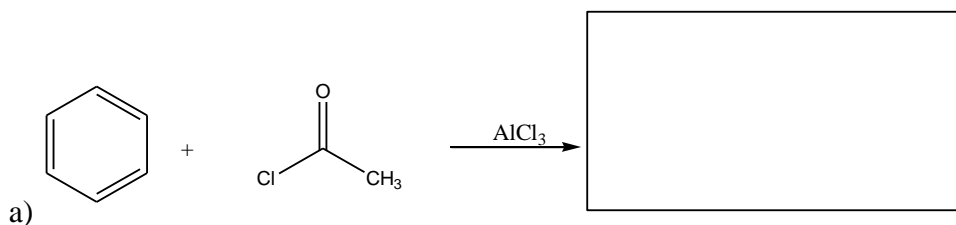
7. Reakce benzenu s chlorem v přítomnosti UV záření patří mezi:

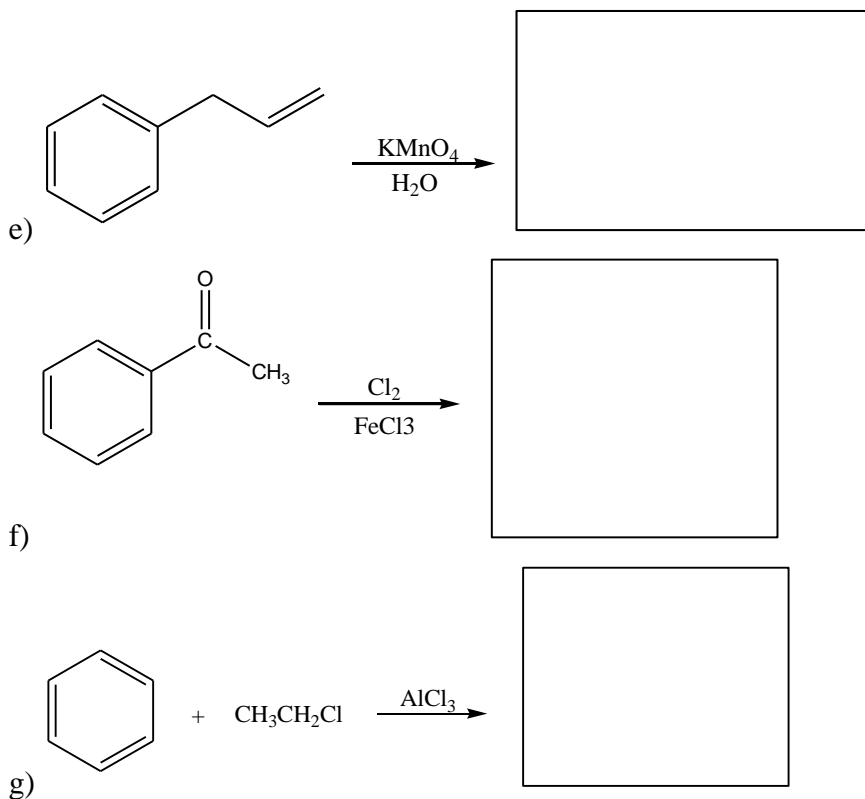
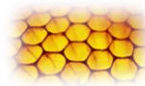
- a) substituce
- b) eliminace
- c) adice
- d) jiný typ reakce

8. Vyberte produkt reakce styrenu s manganistanem draselným za zvýšené teploty a následným okyslením reakční směsi:



9. Doplňte produkty následujících reakcí:

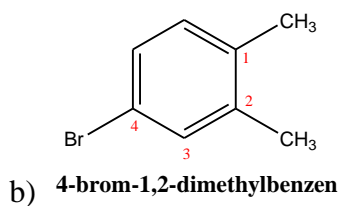
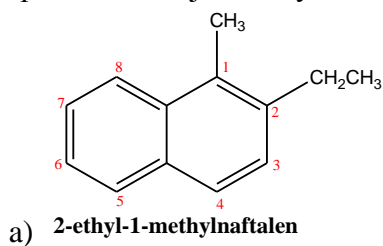




ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ

Názvosloví

1. Správně očísľujte atomy v těchto molekulách a sloučeniny pojmenujte:

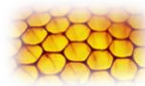


2. Který název dané sloučeniny je správný?

c) 1,2-dichlorbenzen

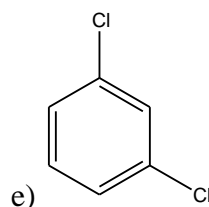
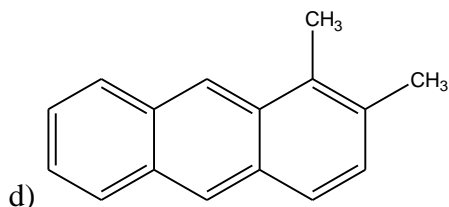
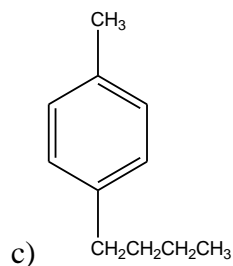
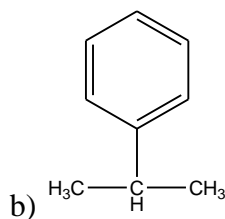
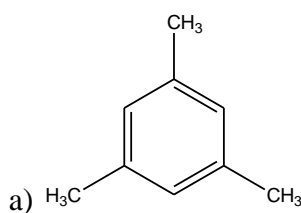
3. Pojmenujte následující sloučeniny:

- a) 1,4-dimethylbenzen (*p*-xylen)
- b) 1-ethyl-3,4-dimethylbenzen
- c) 1,2-difenylethen
- d) 2-butylantracen
- e) trifenylmethan

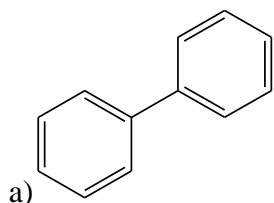


Areny

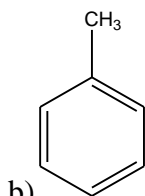
4. Nakreslete vzorce následujících sloučenin:



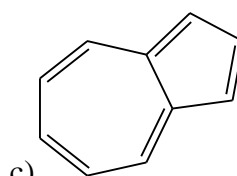
5. Přiřaďte uvedené triviální názvy ke sloučeninám zadaným systematickým názvem nebo vzorcem:



bifenyl



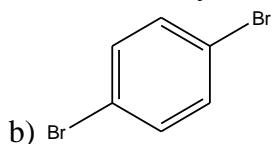
toluen



azulen

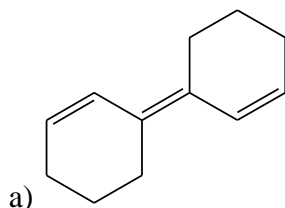
d) fenol = hydroxybenzen e) vinylbenzen = styren

6. Která z uvedených sloučenin obsahuje substituenty v *para* uspořádání?

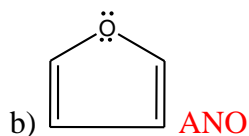


Vlastnosti arenů

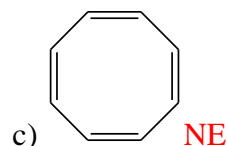
1. Které z následujících sloučenin jsou aromatické?



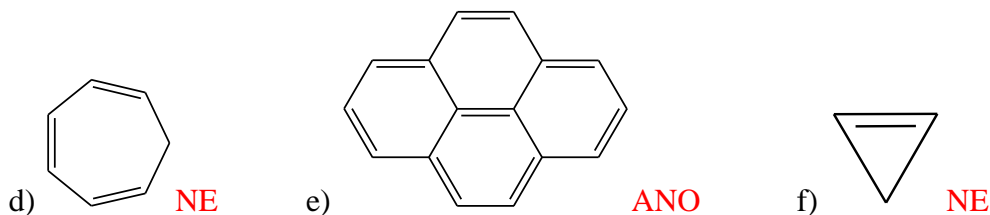
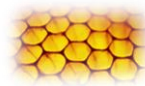
NE



ANO



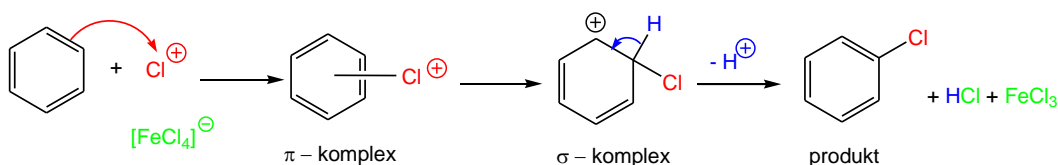
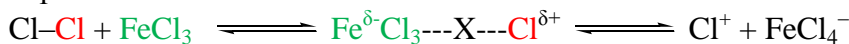
NE



- Při tvorbě delokalizovaného aromatického π -systému vzniká oblak delokalizovaných π -elektronů:
c) nad i pod rovinou cyklu
- Kolik π -elektronů musí mít aromatická sloučenina podle Hückelova pravidla?
($4n + 2$) π -elektronů
- Která z uvedených sloučenin je za laboratorní teploty pevná látka?
d) naftalen

Reakce arenů

- Napište mechanismus elektrofilní chlorace benzenu.



- Přiřaďte elektrofil k danému typu reakce:

halogenace – X^+

nitrace – NO_2^+

sulfonace – SO_3 , HSO_3^+

alkylace – R^+

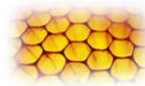
acylace – RCO^+

- Rozdělte substituenty do následujících 3 skupin:

a) *ortho*- a *para*- orientující aktivující skupiny: $-\text{NH}_2$, $-\text{Ph}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$,

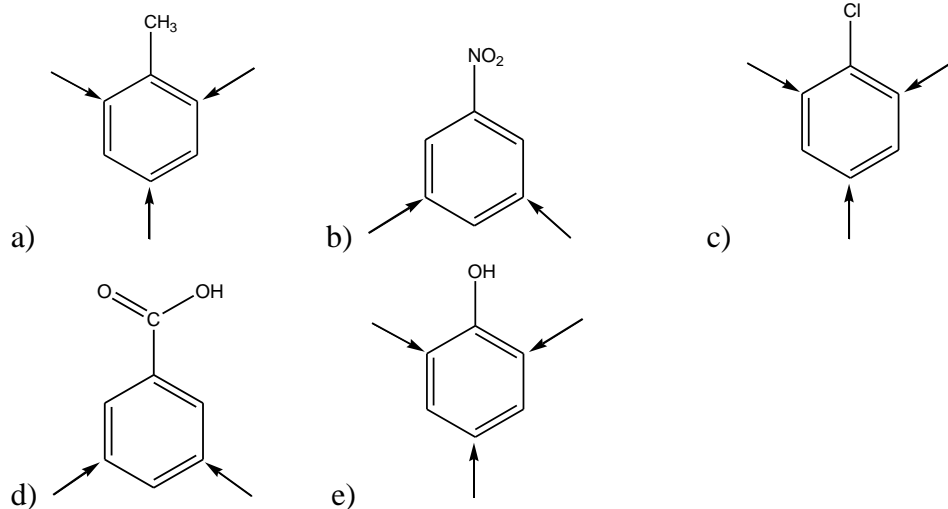
b) *ortho*- a *para*- orientující deaktivující skupiny: $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, $-\text{I}$

c) *meta*- orientující deaktivující skupiny: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COR}$

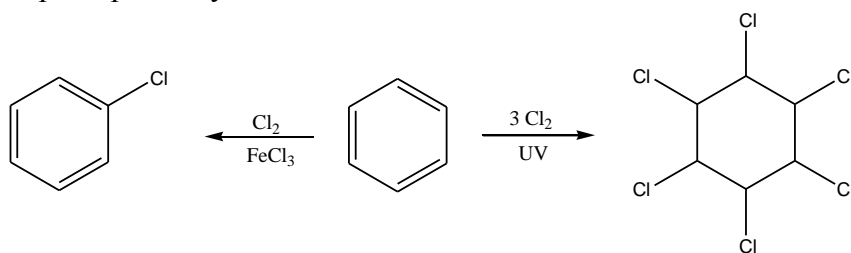


Areny

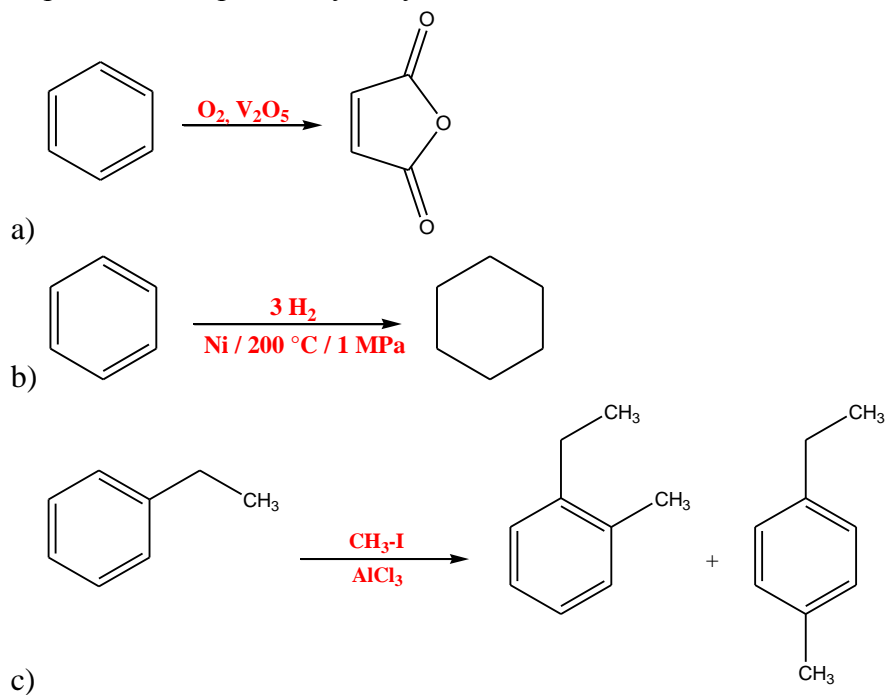
4. Označte, do které polohy bude přednostně probíhat další substituce.

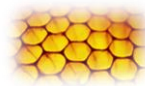


5. Doplňte produkty reakcí:

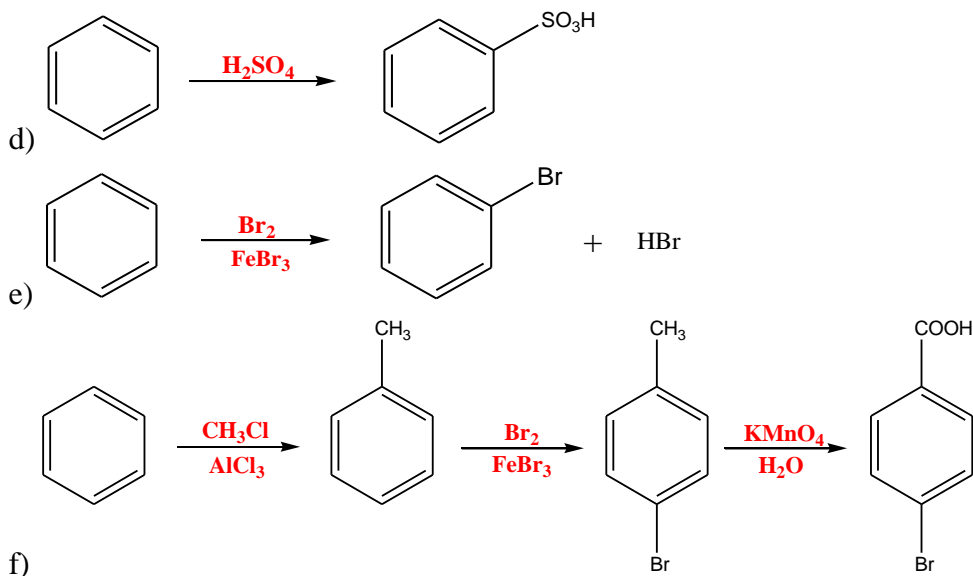


6. Doplňte reakční podmínky daných reakcí:





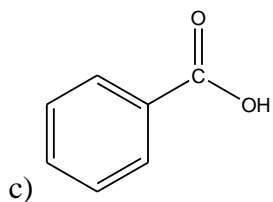
Areny



7. Reakce benzenu s chlorem v přítomnosti UV záření patří mezi:

c) adice

8. Vyberte produkt reakce styrenu s manganistanem draselným za zvýšené teploty a následným oxyselením reakční směsi:



9. Doplňte produkty následujících reakcí:

