

● Mendelova
● univerzita
● v Brně
●

● MENDELU
● Agronomická
● fakulta
●

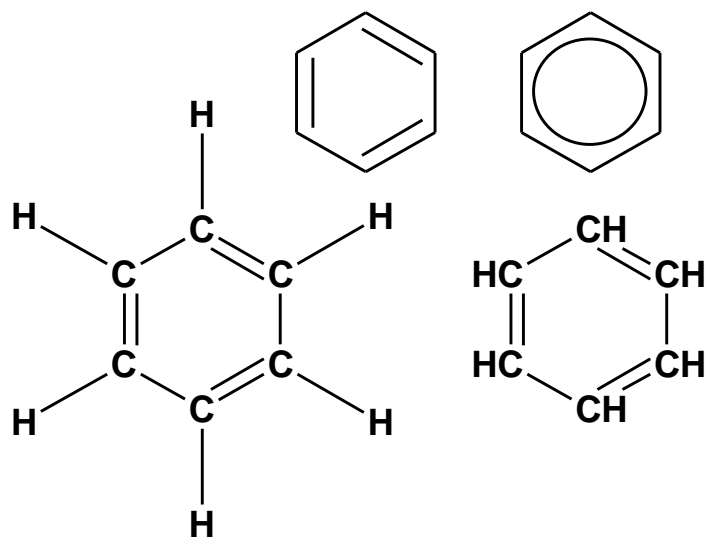
Aromatické uhlovodíky (Areny)

Aromatické uhlovodíky

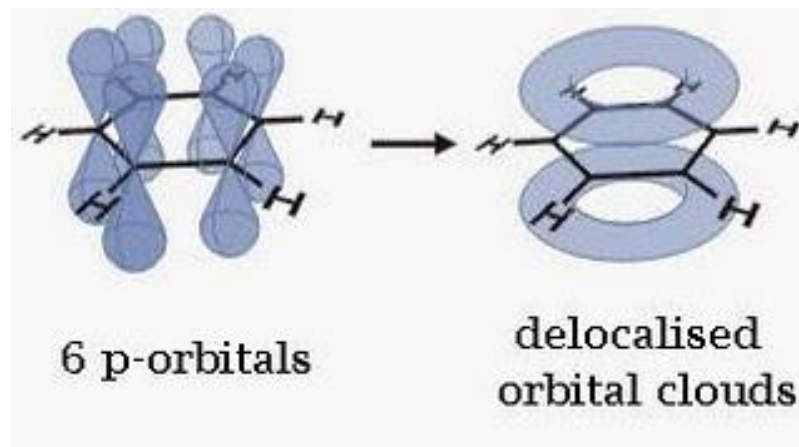
Nenasycené uhlovodíky

Obsahující jedno nebo více benzenových jader se speciální cyklickou nenasycenou strukturou

benzen



Delokalizovaný systém π -vazeb.



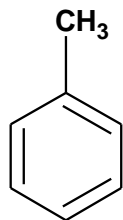
Aromatické uhlovodíky

Charakter vazeb benzenu

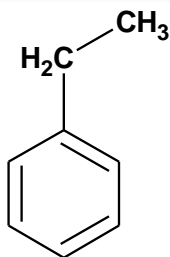
- Benzen obsahuje **6 atomů uhlíku**, všechny **s hybridizací sp^2** . Atomy uhlíku jsou spojeny šesti σ -vazbami.
- Uspořádání je cyklické, molekula je planární.
- Vazebné úhly C-C-C i H-C-C jsou 120° . **Na každém atomu uhlíku zbývá jeden p-orbital; tyto orbitaly se vzájemně překrývají a vytváří plně konjugovaný systém π -vazeb.**
- Délka vazby C \approx C je 139 pm (řád vazby je 1,5), C-H je 108,6 pm.
- Stabilizační energie činí 159 kJ/mol.

Areny

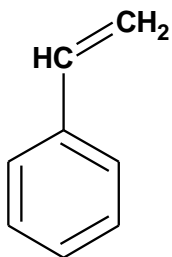
deriváty benzenu



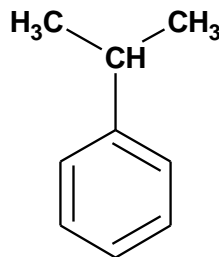
toluen



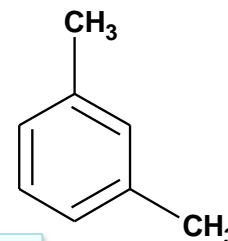
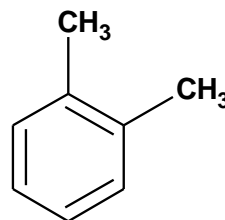
ethylbenzen



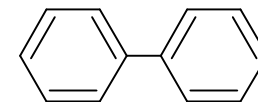
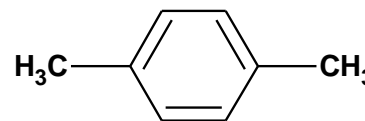
styren



kumen



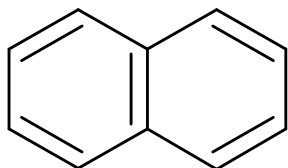
xyleny



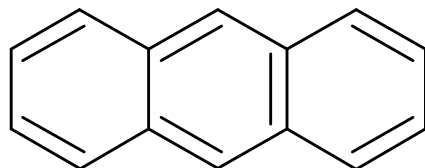
bifenyl

vícejaderné uhlovodíky

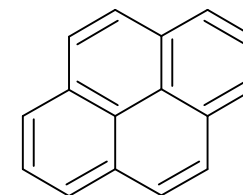
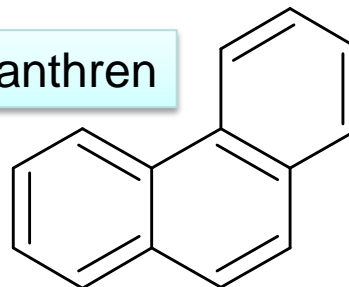
naftalen



antracen



fenanthren



pyren

Obecná definice aromatického systému vazeb

Aromatický je karbo- nebo heterocyklický planární systém mající $4n+2$ π - nebo p-elektronů schopných plné konjugace, kde ($n = 0, 1, 2, \dots$) (Hückelovo pravidlo).

Tzn. musí mít 2, 6, 10, 14 π - nebo p-elektronů ($n = 0, 1, 2, \dots$) schopných plné konjugace.

Areny – fyzikální vlastnosti

- Areny jako benzen, alkylbenzeny (s krátkým alkylem) a styren jsou kapaliny charakteristického zápachu, nerozpustné ve vodě, značně hořlavé.
- Vícejaderné areny (naftalen, atd.) jsou pevné látky.
- Bod tání benzenu je $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, bod varu benzenu je $80\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Dalšíh jednojaderné areny mají b.t. pod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Vícejaderné areny mají b.t. vyšší než $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Areny – chemické vlastnosti

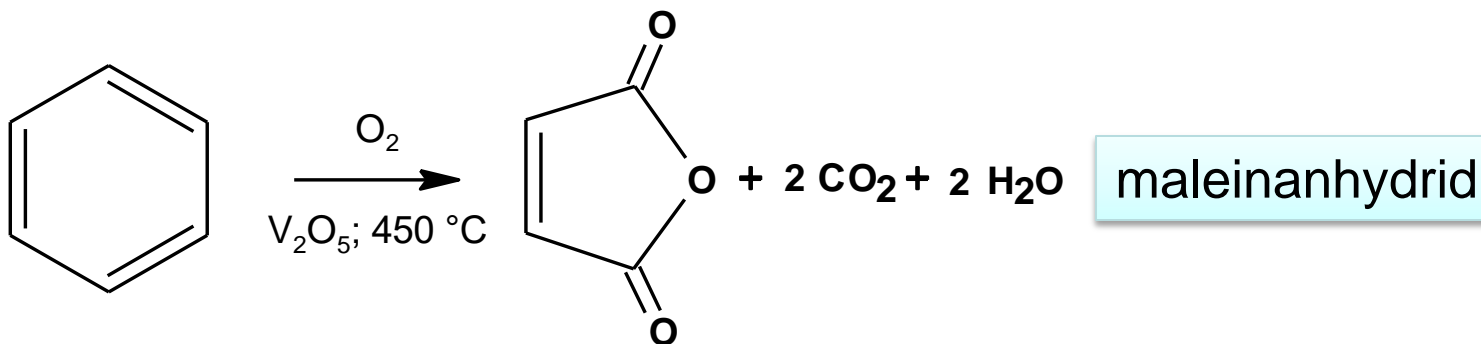
1. Všechny vazby uhlík–uhlík a uhlík–vodík v benzenu jsou rovnocenné. Molekula představuje kompaktní nenasycený systém.
2. Typické reakce jsou však substituční (S_E), adice by vedla ke ztrátě stabilizační energie.
3. U vícejaderných aromatických uhlovodíků nejsou již vazby uhlík–uhlík zcela rovnocenné.
4. U alkylbenzenů jsou vazby C–H v alkyly málo polární, takže na alkyly je možná substituce radikálová (S_R).
5. Areny jsou za laboratorní teploty málo reaktivní látky, jejich reaktivita roste za zvýšené teploty, resp. za přítomnosti katalyzátorů.

Areny - oxidace

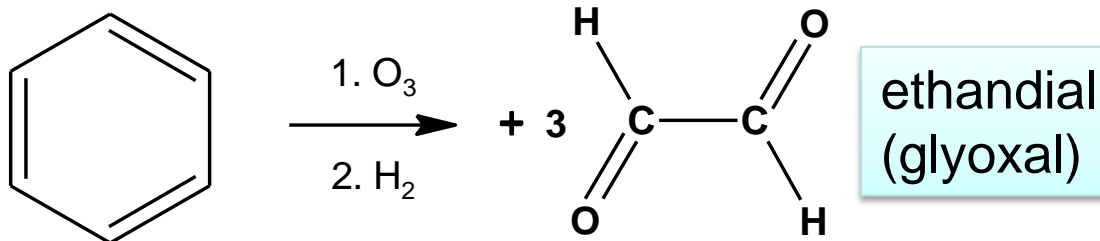
Redoxní reakce

oxidace arenů: probíhá za drastických podmínek, obtížněji u benzenu než u jiných arenů.

(U alkybenzenů se oxiduje alkyl)

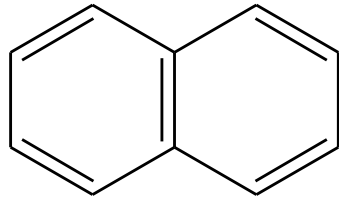


benzen

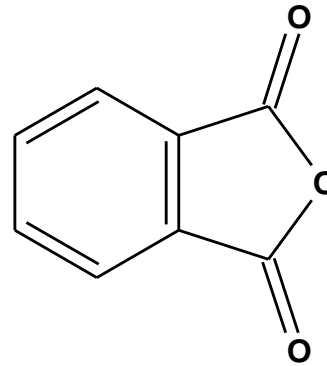


Areny - oxidace

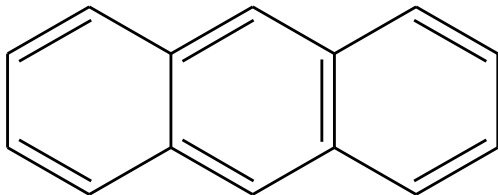
naftalen



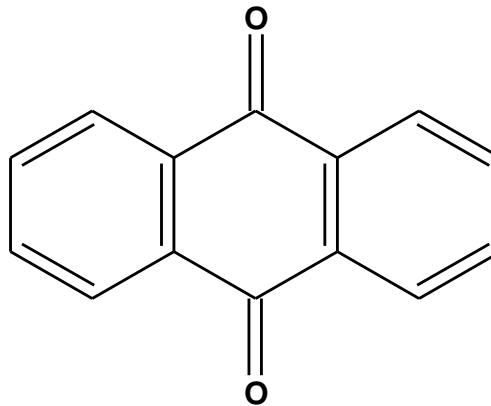
ox.



ftalanhydrid



ox.



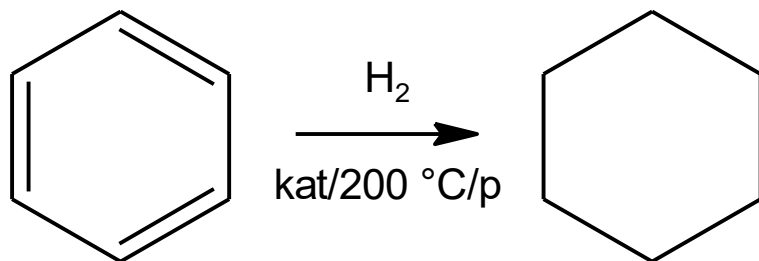
anthracen

9,10-anthrachinon

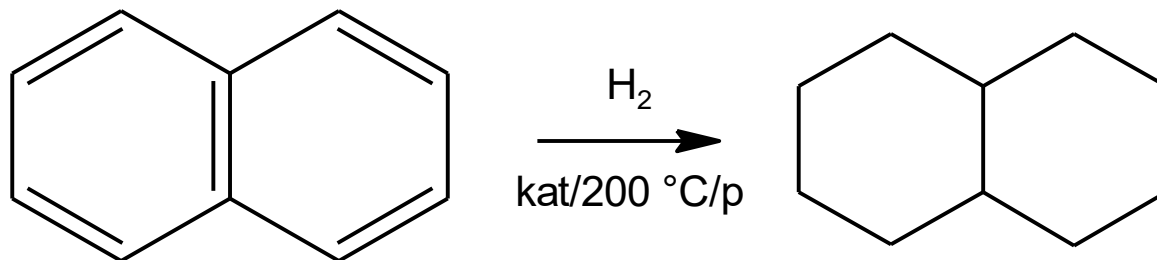
Areny - redukce

redukce arenů

reakce probíhá za zvýšené teploty, tlaku (p) a hydrogenačního katalyzátoru



cyklohexan

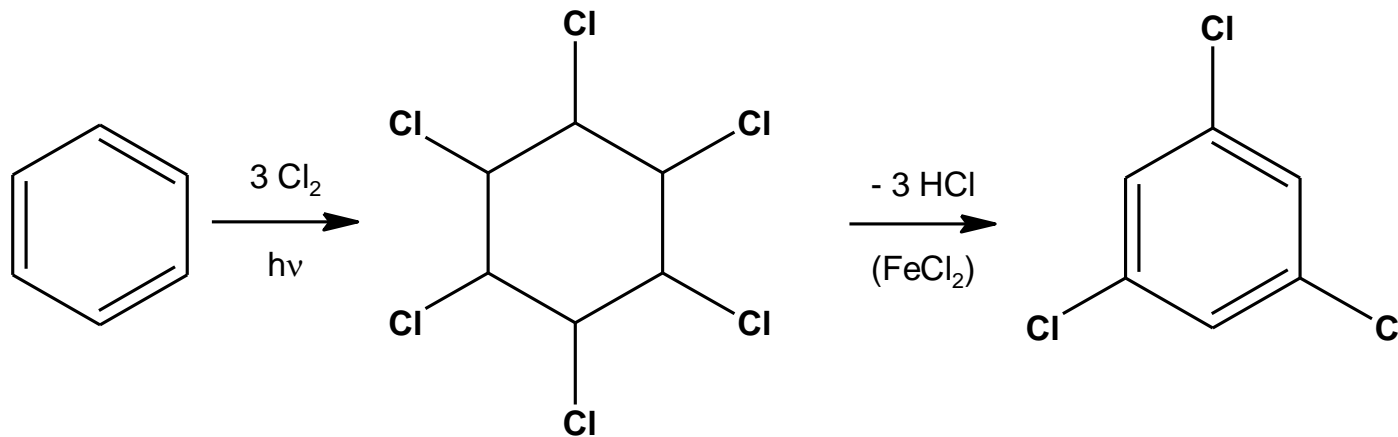


dekalin

Areny - adice

elektrofilní adice A_E

Netypická reakce: adice neprobíhají z důvodů ztráty aromaticity, resp. stabilizační energie. Příklad:



benzen

hexachlorcyklohexan

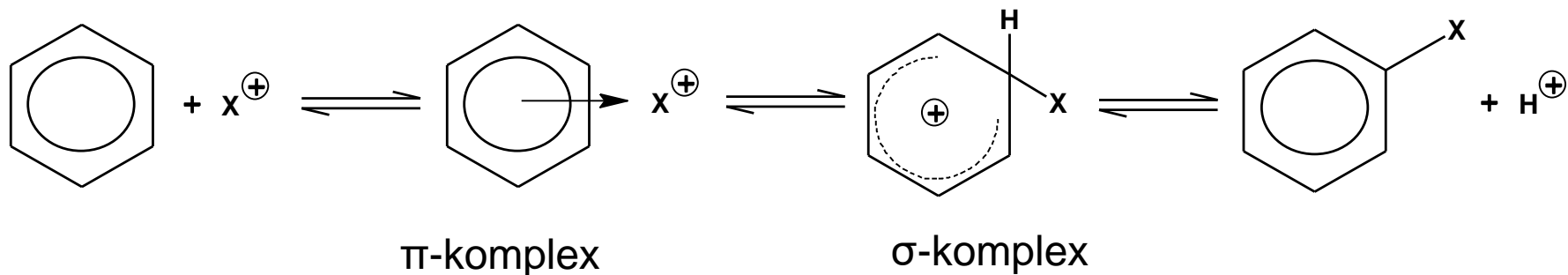
1,3,5-trichlorbenzen

V prvním kroku vzniká hexachlorcyklohexan, který se však samovolně (za přítomnosti katalyzátoru rychle) přeměňuje na 1,3,5 trichlorbenzen. Reakce odpovídá S_E .

Areny - S_E

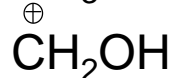
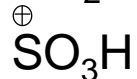
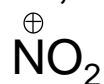
Typická reakce benzenu – elektrofilní substituce S_E

Systém konjugovaných π–elektronů představuje záporně nabitý elektronový oblak, který vstupuje do reakce s elektrofilí (kladně nabitými částicemi)



obecné příklady S_E
benzenu, příp.
jeho derivátů:

reagent X



typ reakce

halogenace

nitrace

sulfonace

hydroxymethylace

acylace

produkt

halogenderivát

nitroderivát

arensulfonová kyselina

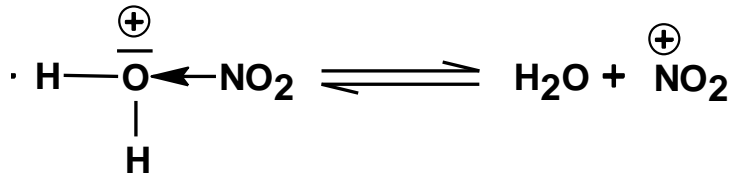
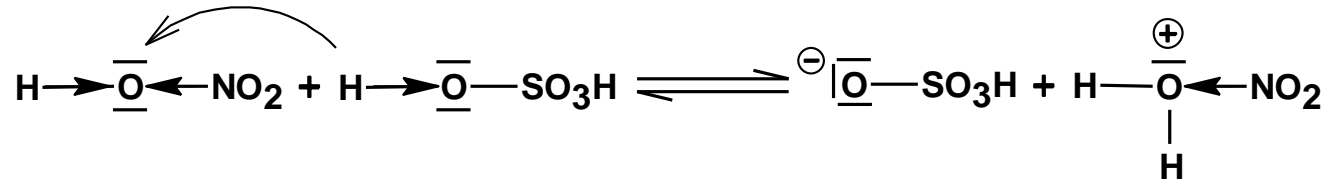
hydroxymethylderivát

acylderivát

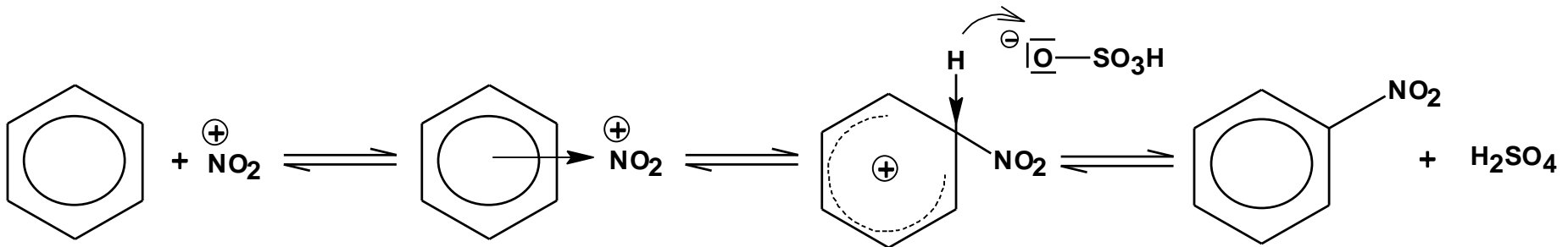
Areny - reaktivita

nitrace benzenu

tvorba činidla

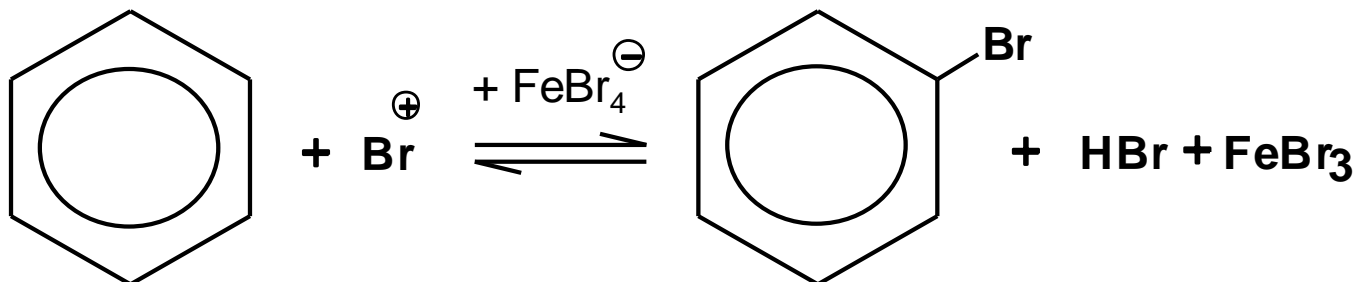
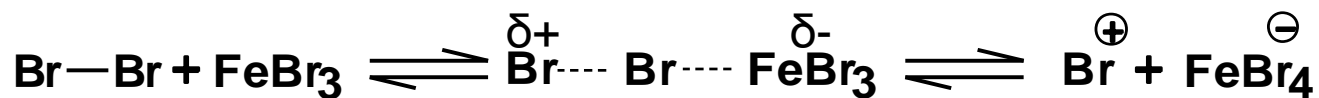


tvorba nitrobenzenu

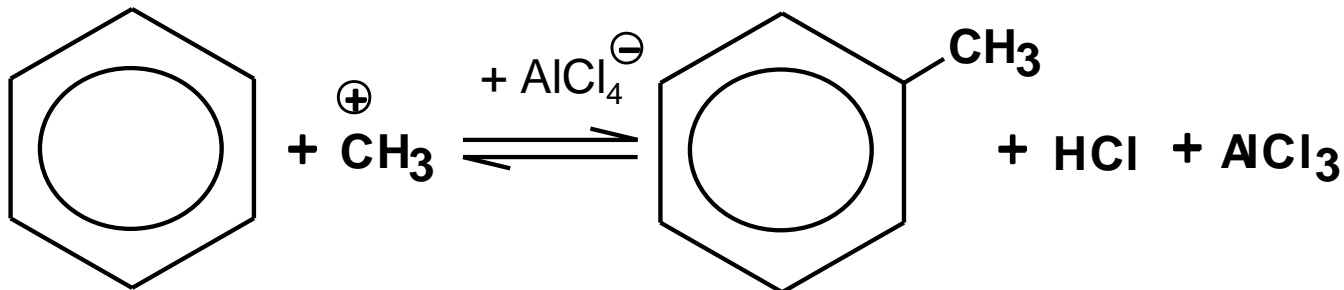
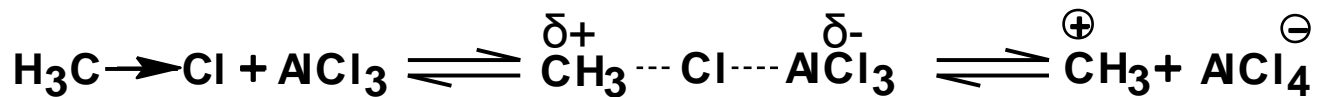


Areny - reaktivita

bromace benzenu



alkylace benzenu



Areny - reaktivita

Acidobasické reakce

- areny jako báze

I když benzen a jeho analogy jsou v důsledku systému π vazeb basické, adice H^+ není možná (ztráta stabilizace) a substituce by znamenala jen výměnu iontu H^+ iontem H^+ .

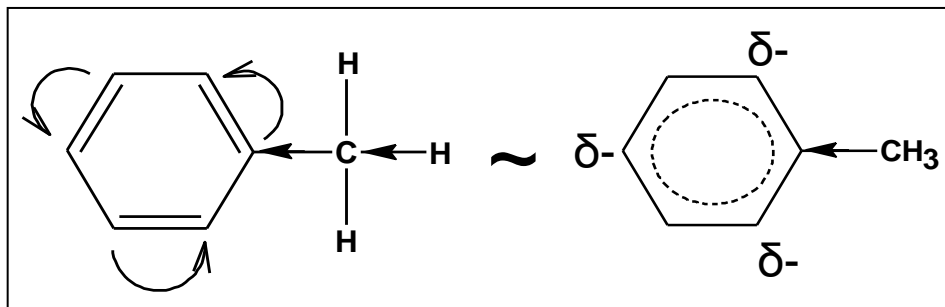
- areny jako kyseliny

Benzen a jeho analogy nelze napadat bázemi, jsou samy bazické.

Alkylbenzeny

Základní charakteristika

1. V molekule alkylbenzenu je **benzenové jádro ovlivněno přítomností alkyly**. To lze ukázat např. na molekule toluenu. Alkyl působí +I efektem.

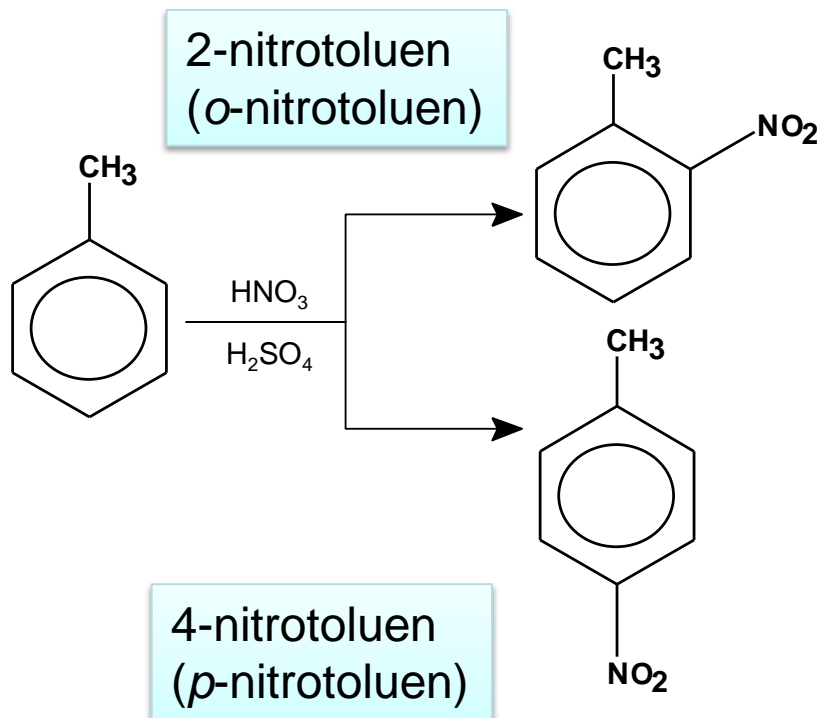


2. To se projeví mírným zvýšením stabilizační energie na 163 kJ/mol, typická reakce - **elektrofilní atak** - je **oproti benzenu usnadněn**, preferovány jsou polohy 2- a 4- (resp. *o*- a *p*-). Alkyl je substituent *o*- a *p*- diriguující.
(Poznámka: Zvýšení elektronové hustoty na benzenovém jádře důsledkem I nebo M efektů, usnadňuje S_E , tato probíhá rychleji, preferovány jsou polohy *o*- a *p*-).
3. Na alkyly: **substituce radikálové S_R** , např. toluen poskytuje benzylderiváty.
4. Alkylbenzeny podléhají též **oxidacím na alkyly**.

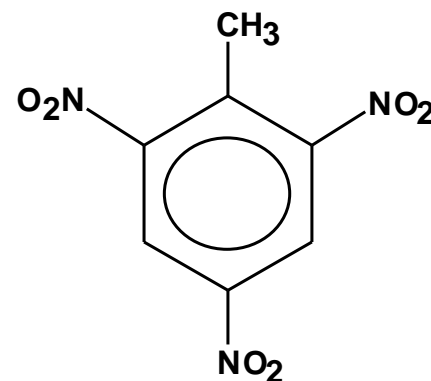
Alkylbenzeny - nitrace

Reakce na benzenovém jádře – S_E

reakce probíhá ve směsi koncentrované kyseliny dusičné a sírové (stejně jako u benzenu), neboť zvýšení stabilizační energie není tak výrazné. Vzniká směs *o*- a *p*-derivátů (s malým podílem *m*-derivátu), konkrétní poměr závisí na reakčních podmínkách především na teplotě.



Reakce může pokračovat:



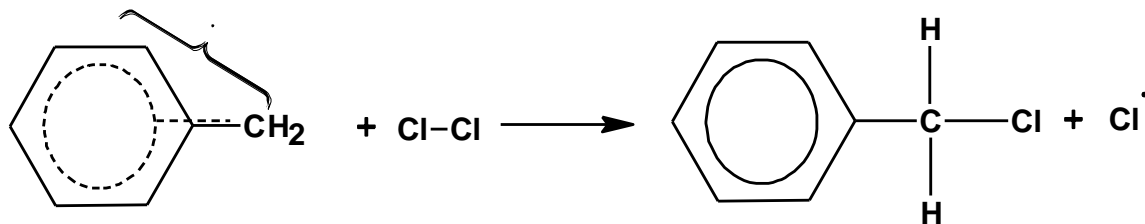
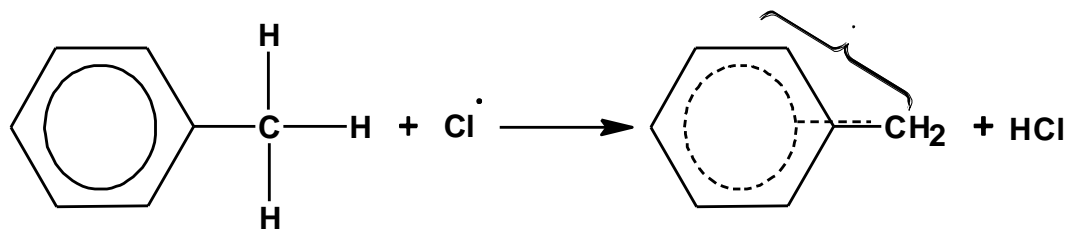
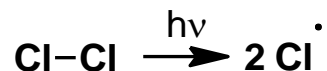
2,4,6-trinitrotoluen

Rozdělení substituentů při elektrofilních substitucích

Poloha	Skupiny
Ortho- a para-	-OH, -OR, -OCOR, -SH, -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -O ⁻ , -alkyl, -halogen +I a +M
Meta-	-NO ₂ , -CCl ₃ , -SO ₃ H, -SO ₂ R, -COOH, -CONH ₂ , -CN, ketoskupina, aldehydová skupina -I a -M

Alkylbenzeny - S_R

Atomy vodíku alkyly lze substituovat v podmínkách S_R .
Časté jsou halogenace, např.:

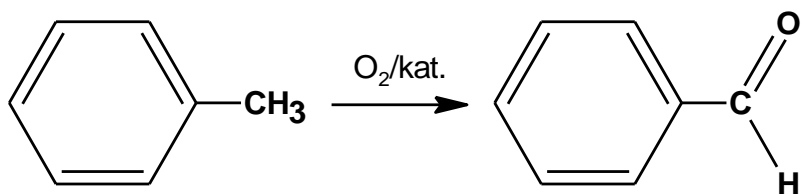


benzylchlorid

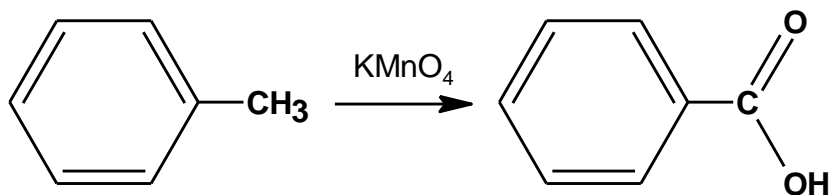
Reakce může dále pokračovat, postupně vzniká
(dichlormethyl)benzen a (trichlormethyl)benzen
[benzotrichlorid]

Alkylbenzeny - oxidace

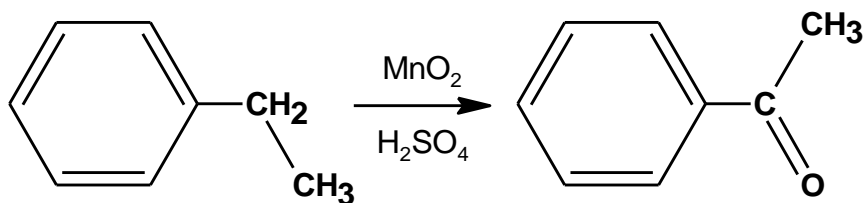
primárně oxidace probíhá na alkylu (benzenové jádro je oxidováno jen při plné oxidaci na CO_2 a H_2O). Nejcitlivější (nejslaběji vázaný) je H_α . Např.:



mírnější oxidace →
→ benzaldehyd

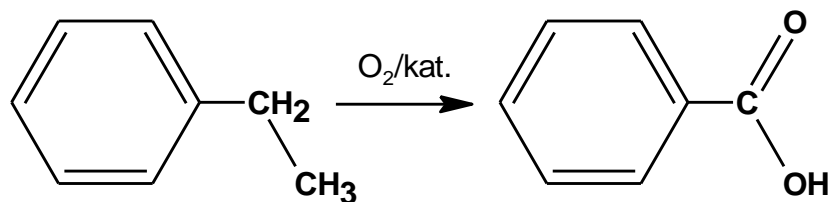


silnější oxidace →
→ benzoová kyselina



mírnější oxidace
ethylbenzen → acetofenon

Alkylbenzeny - oxidace

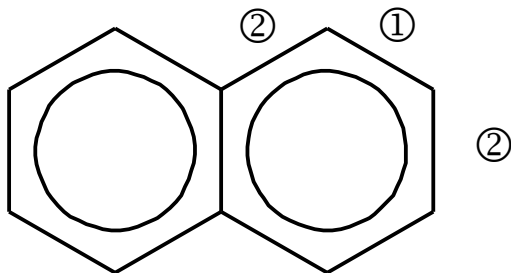


silnější oxidace
ethylbenzen \rightarrow
 \rightarrow benzoová kyselina

Vícejaderné areny

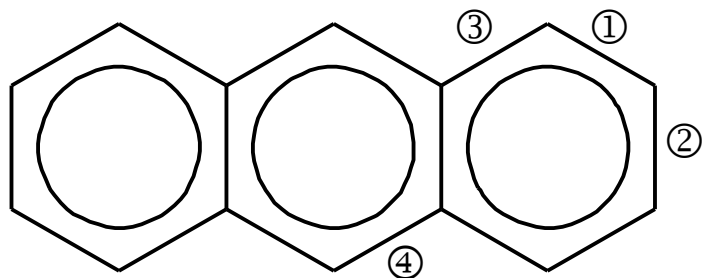
Charakter vazeb

Vazby C – C nejsou všechny rovnocenné, takže ani jednotlivé polohy nejsou rovnocenné (např. viz redoxní reakce arenů výše). Také delokalizace není tak dokonalá jako u benzenu (stabilizační energie – SE - není násobkem počtu kruhů).



naftalen

① 136 pm, ② 142 pm; SE 297 kJ/mol



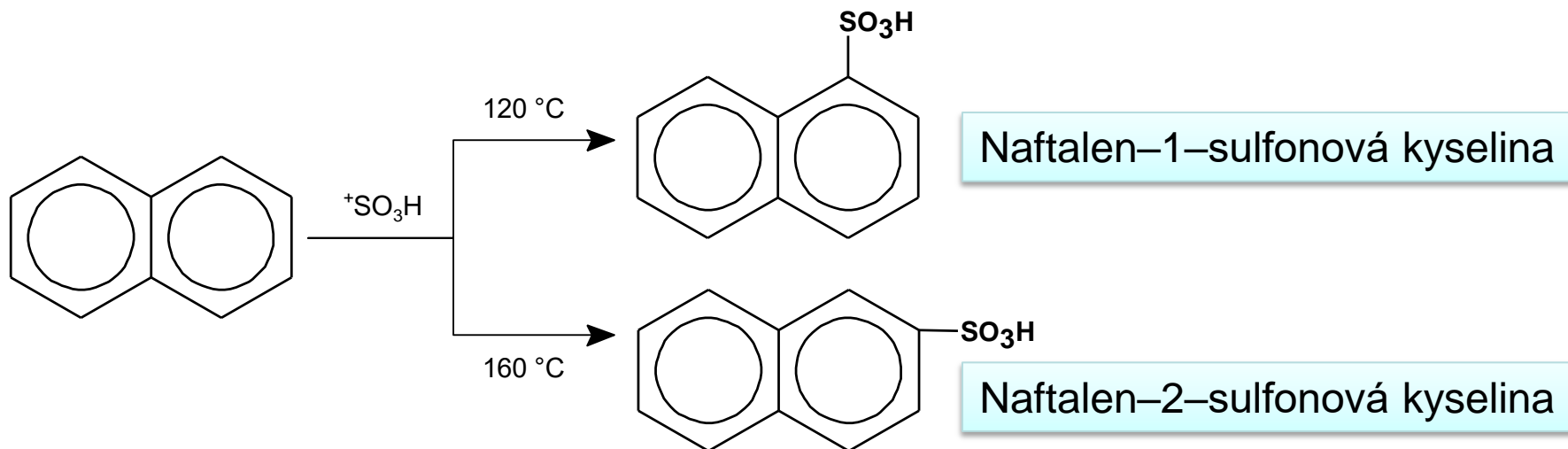
anthracen

① 137 pm, ② 142 pm ③ 147 ④ 140 pm;
SE 435 kJ/mol

Vícejaderné areny - S_E

Typická reakce arenů – elektrofilní substituce S_E

Elektrofilní substituce vícejaderných arenů je možná s obdobnými reagenty jako v případě benzenu. Substituenty vstupují do nejreaktivnějších poloh.



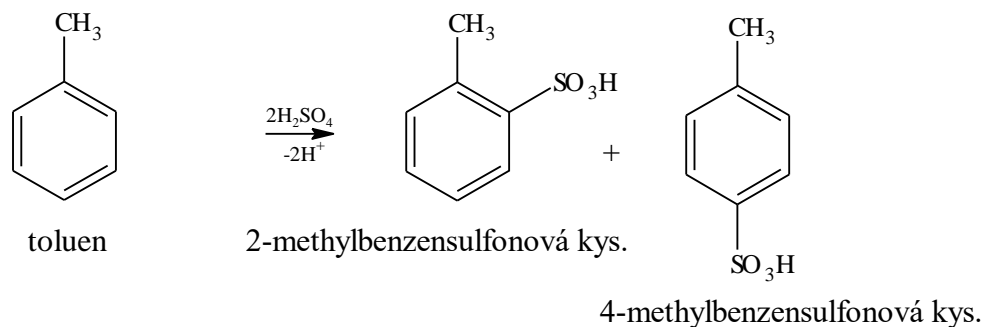
Bromace na 1-bromnaftalen probíhá při $100\text{ }^\circ\text{C}$, na 2-bromnaftalen však až při $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Obecný závěr: Při nižší teplotě (kinetická kontrola) vzniká méně stabilní 1-derivát, při vyšší teplotě (termodynamická kontrola) stabilnější 2-derivát.

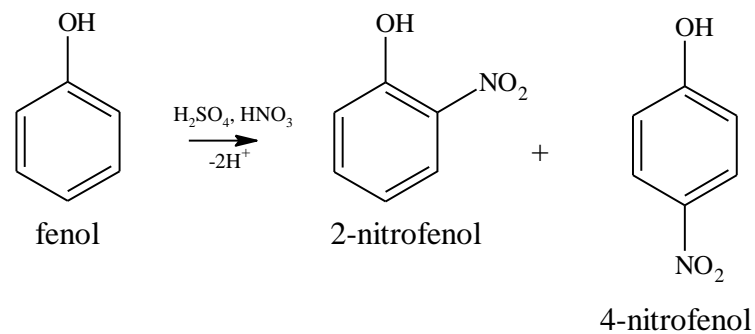
Procvičování

A) Elektrofilní substituce

sulfonace toluenu

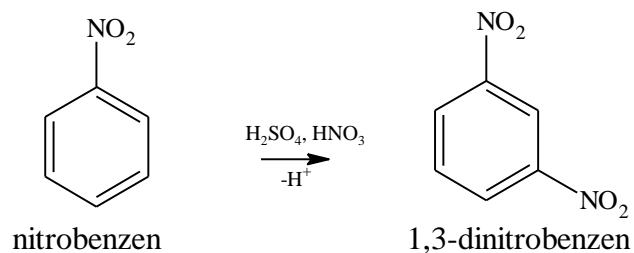


nitrace fenolu



Procvičování

nitrace nitrobenzenu



bromace anilinu

