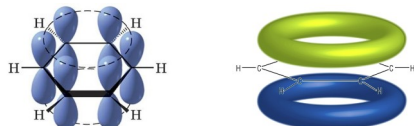


## Aromatické sloučeniny – areny

**Areny** jsou cyklické sloučeniny s **delokalizovaným systémem  $\pi$ -elektronů**. K delokalizaci dochází v konjugovaných systémech dvojných vazeb.

Základním aromatickým uhlovodíkem je benzen. Jeho šestičlenný kruh se též nazývá benzenové jádro. Všechny uhlíky a vazby mezi nimi jsou naprosto rovnocenné.

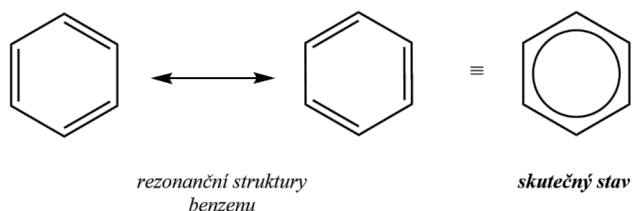
**Všechny vazby C–C a C–H (12  $\sigma$ -vazeb) leží v rovině a svírají úhel  $120^\circ$ . Čtvrtý elektron je umístěn ve  $2p$  orbitalu kolmém na rovinu kruhu.**



Delokalizovaný systém  $\pi$  elektronů nad a pod rovinou cyklu

**Skutečná struktura benzenu** vypadá tedy tak, že uhlíky v benzenovém jádře jsou spojeny jednoduchými vazbami ( $\sigma$ -vazby) a **šest  $\pi$ -elektronů tvoří delokalizovanou  $\pi$ -vazbu** rozprostřenou **nad a pod rovinou kruhu**. Benzen proto **nelze** považovat za nenasycenou sloučeninu (**cyklohexa-1,3,5-trien**).

Schematické znázornění molekuly benzenu:



rezonanční struktury  
benzenu

skutečný stav

**Delokalizace  $\pi$ -elektronů má dva zásadní důsledky:**

**Všechny vazby mezi uhlíkovými atomy jsou rovnocenné**, tzn., že elektronová hustota a délka vazby je všude stejná. Delokalizace elektronů způsobuje, že **celý systém je významně stabilnější**.

### Charakteristické znaky aromatických sloučenin – pravidla aromaticity

- **Molekula musí být cyklická a rovinná** - systém  $\sigma$ -vazeb leží v rovině
- **Delokalizace  $\pi$ -elektronů v kruhu**
- Počet delokalizovaných  $\pi$ -elektronů v kruhu je vždy roven hodnotě  $4n + 2$ , jedná se o tzv. **Hückelovo pravidlo**, kde  $n = 0, 1, 2, \dots$  celé číslo
- **Myšleným posunem  $\pi$ -elektronů** (event. volných elektronových párů) po cyklu musí být možno **odvodit alespoň dvě rezonanční struktury**.

#### Rozdělení arenů:

**Monocyklické** – mají jedno benzenové jádro, př.

**Polycyklické** – více benzenových jader, která mohou být:

- izolovaná (oddělená alespoň jednou vazbou), př.
- konjugovaná, př.

#### Fyzikální vlastnosti:

#### Chemické vlastnosti:

systém delokalizovaných elektronů je stabilizovaný, proto nejochotněji probíhají u arenů *elektrofilní substituce*, méně ochotně *adice*

**Zdroje arenů:** černouhelný dehet

## Příprava arenů:

1. Trimerace (tetramerace) acetylenu:

2. Katalytická dehydrogenace cyklických uhlovodíků:

př.: cyklohexan →

## Reakce arenů:

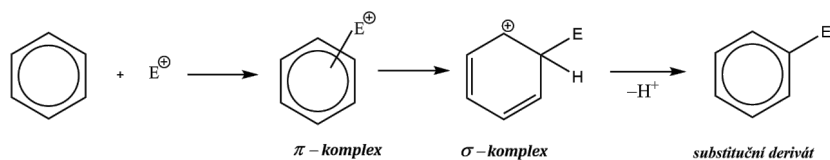
### 1) Elektrofilní substituce

Mechanismus elektrofilní substituce můžeme rozložit do několika stupňů:

- rychlá interakce (adice) elektrofilního činidla s delokalizovanými  $\pi$ -elektrony, při které vzniká útvar, často označovaný jako  $\pi$ -komplex

- pomalý přechod  $\pi$  komplexu na strukturně definovaný  $\sigma$ -komplex s **dočasně porušenou aromaticitou**

- odštěpení protonu z atomu uhlíku, k němuž je vázán elektrofil, obnovení aromatického charakteru, **vznik substitučního derivátu**



#### a) Halogenace

Příprava elektrofilního činidla:

Mechanismus reakce:

Celkový zápis reakce:

#### b) Nitrace

Příprava elektrofilního činidla:

Mechanismus reakce:

Celkový zápis reakce:

### c) Sulfonace

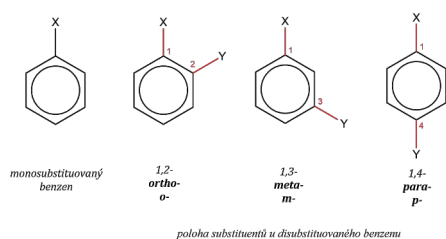
Příprava elektrofilního činidla:

Mechanismus reakce:

Celkový zápis reakce:

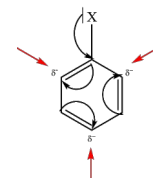
### d) Alkylace

Vliv substituentů umístěných na benzenovém jádře na průběh další substituce:



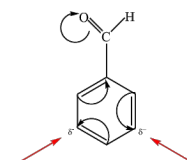
#### Substituenty 1. třídy

- mají \_\_\_\_\_ mezomerní efekt – elektronová hustota se **zvyšuje** v polohách **orto** a **para**
- př. -OH, -NH<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br, -I



#### Substituenty 2. třídy

- mají \_\_\_\_\_ mezomerní efekt – elektronová hustota se **zvyšuje** v polohách **meta**
- př. -CN, -NO<sub>2</sub>, -CHO, -COOH, -SO<sub>3</sub>H



Příklady reakcí:

a) chlorace chlorbenzenu

b) chlorace nitrobenzenu

c) nitrace chlorbenzenu

d) nitrace nitrobenzenu

**2) Radikálová substituce**

- probíhají na bočních řetězcích arenů, kat. UV

a) **bromace toluenu**

b) **chlorace ethylbenzenu**

**3) Adice**

a) Hydrogenace

- kat. R-Ni, t

př.: hydrogenace benzenu

př.: hydrogenace naftalenu

b) Chlorace

- kat. UV

př.: chlorace benzenu

#### **4) Oxidace**

a) na aromatickém jádře

- kat.  $V_2O_5 + O_2 + 450^\circ C$

př.: oxidace benzenu

př.: oxidace naftalenu

b) na postranním řetězci

- kat.  $KMnO_4$

př.: oxidace toluenu

**Zástupci arenů:**

**benzen**

deriváty benzenu:

- **toluen**

- **styren**

- **kumen**

- **xyleny**

**naftalen**