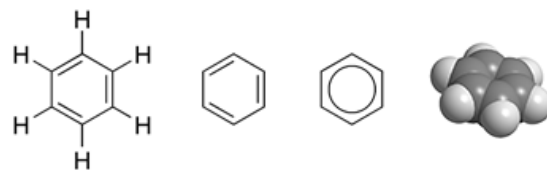


Areny

Benzenové jádro- základní aren → odvození ostatních arenů

Molekuly dle počtu a napojení kruhů:

- a) Monocyklické (např. benzen, toluen)
- b) Polycyklické
 - a. Kondenzované- jádra napojena 2 uhlíky (např. naftalen, anthracen)
 - b. Izolované- jádra oddělena (např. bifenyly)



Výskyt/výroba:

- Černouhelný dehet → destilace (benzenová, xylénová, naftalenová, anthracenová frakce)
- Ropa → aromatizace- zacyklení dlouhých uhlovodíků

Vazba

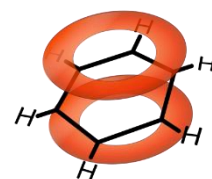
Podmínky aromaticity:

- 1) Planární cyklická molekula
- 2) Delokalizované elektrony- nemají ani jednoduché, ani dvojné vazy- π -elektrony společné všem uhlíkům řetězce- rovnoměrně rozloženy → stabilita arenů
 - a. Delokalizační energie $\leftarrow$ delokalizace je méně energeticky náročná než lokalizovaná π -vazba
- 3) Hückelovo pravidlo: počet π -elektronů = $4n + 2$

Vazby jsou stejně dlouhé- kratší než jednoduché, delší než dvojné → „1,5 vazby“

Benzenové jádro:

- 6 uhlíků v hybridizaci sp^2
- 6 delokalizovaných π -elektronů → pod a nad rovinou molekuly benzenu



delocalized

Vlastnosti

- Nerozpustné ve vodě, ale rozpustné v organických rozpouštědlech
- Charakteristický zápach, jedovaté, karcinogenní
- Var a tání:
 - Body varu se zvyšují s molekulovou hmotností
 - Body tání závisí na molekulové hmotnosti, ale i na struktuře → čím souměrnější, tím vyšší bod tání
- Hoří čadivým plamenem → vznik sazí
- Skupenství:
 - Monocyklické- kapaliny (benzen, toluen, xylén...)
 - Polycyklické- pevné látky (naftalen, anthracen...)

Reakce

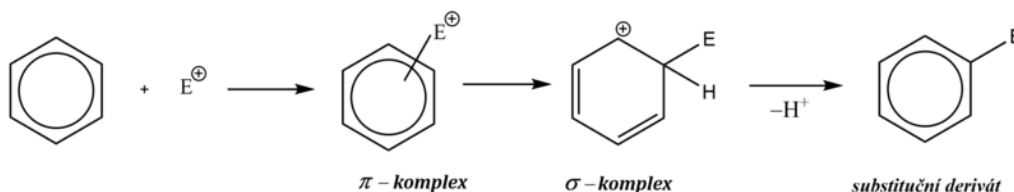
Nejsou náchylné k adici → spíše substituce- aromatický systém dočasně zanikne a je znovu obnoven

Benzen

Elektrofilní substituce

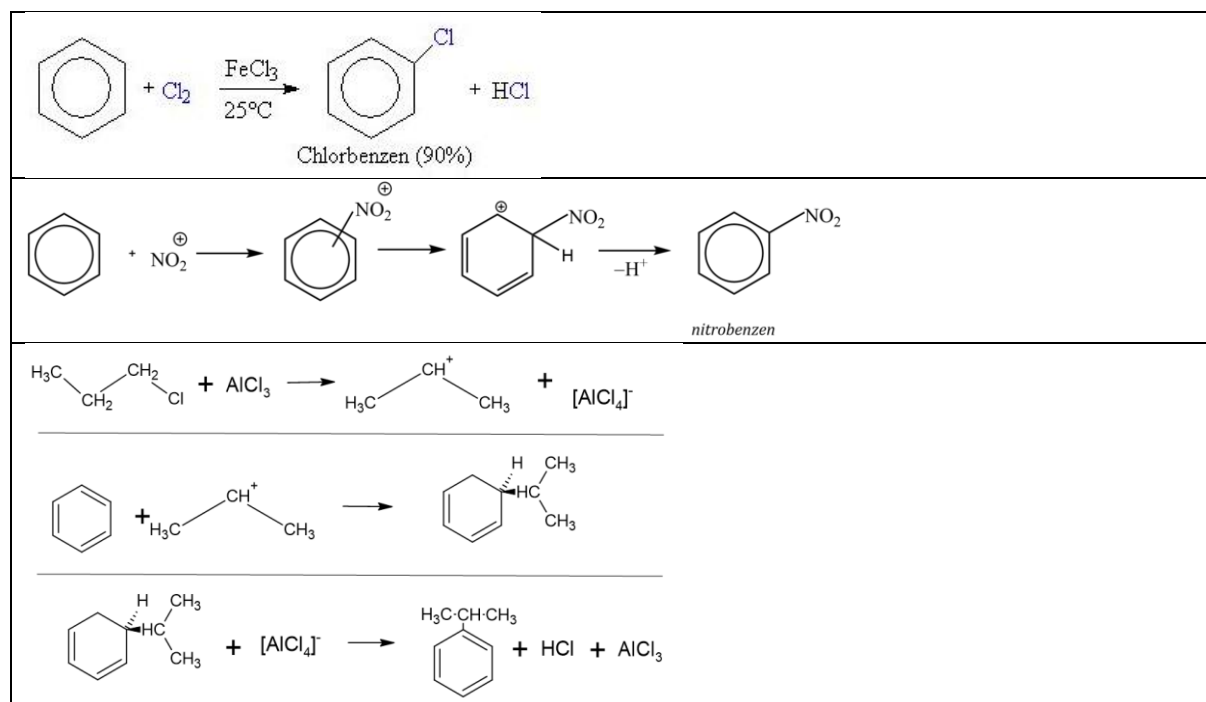
Zachovává aromaticnost

1. Elektrofilní činidlo (často kation) reaguje s π -elektronovým systéme $\rightarrow \pi^1$ -komplex
2. Elektrofilní činidlo se kovalentně váže na uhlík $\rightarrow$ porušení aromaticnosti (hybridizace 1 uhlíku na sp^3) $\rightarrow \sigma$ -komplex
3. Vodík poskytne svůj elektron (=proton) a odštěpí se (často díky aniontu z činidla) $\rightarrow$ aromaticnost obnovena



Nejvýznamnější substituce:

- Halogenace - katalýza daným halogenidem železitým/hlinitým (rozštěpí molekulu halogenu)
- Nitrace - směs kyseliny sírové a dusičné $\rightarrow$ díky protonu od H_2SO_4 rozštěpení HNO_3 na kation NO_2^+ a $H_2O \rightarrow$ ve 3. fázi pak vodík pohltí právě HSO_4^- aniont
- Sulfonace (SO_3H)- kyselina sírová $\rightarrow$ elektrofilem je oxid sírový (SO_3) $\rightarrow$ oxid sírový už je elektroneutrální, tudíž H^+ není z σ -komplexu odštěpen, ale přenesen na $SO_3 \rightarrow$ skupina SO_3H
- Alkylace
 - Alkylhalogenidy (RX)- použití halogenidu hlinitého (AlX_3) jako katalyzátoru $\rightarrow AlX_3$ polarizuje nebo odtrhne halogen $RX \rightarrow \pi$ -komplex (R je elektrofilní) $\rightarrow$ odtržení H^+ ze σ -komplexu pomocí báze $[AlX_4]^-$
 - Alkeny- za přítomnosti silné kyseliny nebo Lewisovy kyseliny $\rightarrow$ kyselina odevzdá H^+ dvojně vazbě alkenu (dle Markovnikova pravidla) $\rightarrow$ kation

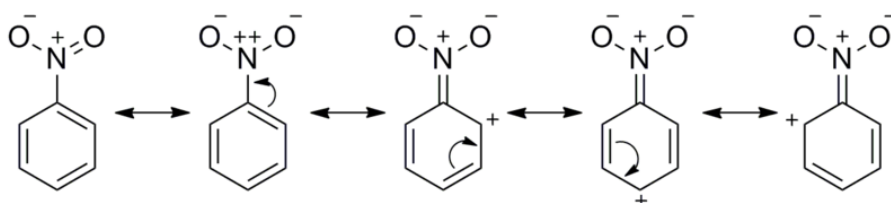
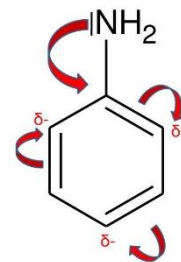


Následné substituce

Atomy v benzenu jsou rovnocenné (díky delokalizaci) → 1. substituent může být navázán kdekoliv

Při další substituci rozhoduje o místě navázání 1. substituent:

- i. Substituent I. třídy- zvyšuje elektronovou hustotu na jádře (většinou díky +M efektu) → usnadňuje elektrofilní substituci → polohy **ortho-** (2-) nebo **para-** (4-)
 - a. -OH
 - b. Halogeny
 - c. -NH₂
 - d. Alkyly
 - e. -OR
- ii. Substituent II. třídy- snižují hustotu na jádře (většinou díky -I a -M efektu) → poloha **meta-** (3-) + celkovým snížením π -hustoty snižují ochotu k substitucím
 - a. -NO₂
 - b. -COOH
 - c. -CHO
 - d. -SO₃H
 - e. -CN



Indukční a mezomerní efekt

Substituenty způsobují posuny elektronů:

- a) Indukční efekt- změna hustoty σ -elektronů- účinek se snižuje s rostoucí vzdáleností od substituentu
 - a. Záporný (-I efekt)- vyvolán atomy/skupinami s vysokou elektronegativitou (např. halogeny, NH₂) → přitahují σ -elektrony → snížení elektronové hustoty na skeletu
 - b. Kladný (+I efekt)- atomy/skupiny s nízkou elektronegativitou (např. kovy, alkyly) → zvýšení elektronové hustoty (σ -elektronů) na skeletu
- b) Mezomerní efekt- změna hustoty π -elektronů- přímý vliv na pozice -ortho a -para → v pozici -meta (-3) se nepřímo mění přístupnost k adici
 - a. Záporný (-M efekt)- atomy/skupiny s elektronovým deficitem → odčerpávají π -elektrony → snížení hustoty násobných vazeb / aromatických systémů
 - b. Kladný (+M efekt)- atomy/skupiny poskytující své volné nevazebné elektrony (např. NH₂) → zvyšují hustotu na násobných vazbách / aromatickém systému

Mnohé substituenty mají oba efekty: (I. třída nejčastěji +M a -I se silnějším +M, II. třída -M a -I)

Adice

Většinou radikálový mechanismus, narušuje aromaticitu ← aromatické jádro stabilní

U arenů musí být katalyzována

- Hydrogenizace benzenu- katalyzována platinou nebo Raneyovým niklem při vyšší teplotě a tlaku → cyklohexan
- Chlorace benzenu- iniciována UV → hexachlorhexan

Reakce na bočních řetězcích

Probíhají víceméně jako u lineárních uhlovodíků, avšak alkyly bočních řetězců jsou stabilnější (jsou stabilizovány aromatickým jádrem) → např. snazší halogenace

Oxidace

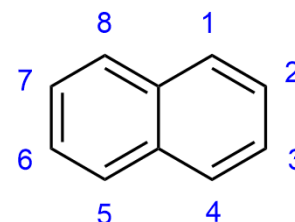
- 1) Pokud má jádro boční řetězec, oxiduje se jako první
- 2) Oxidace probíhá, bez ohledu na délku bočního řetězce, na uhlíkovém atomu vázaném na jádro → karboxylové kyseliny
- 3) Aromatické jádro se oxiduje obtížně
 - a. Vyšší aromaticita = vyšší odolnost vůči oxidaci

Např.: oxidace toluenu, ethylbenzenu či prop-2-en-1-ylbenzenu → kyselina benzoová

Naftalen

Elektronová hustota není rovnoměrně rozložena → 2 druhy uhlíků

- 1) α -uhlíky (1, 4, 5, 8)- vyšší elektronová hustota → přednostně elektrofilní substituce
- 2) β -uhlíky (2, 3, 6, 7)- nižší elektronová hustota



Substituce

Díky vyšší hustotě jsou elektrofilní substituce u naftalenu rychlejší a často ani nevyžadují katalyzátor

- Bromace- stačí brom
- Nitrace- zředěnou HNO_3
- Sulfonace- v α -poloze probíhá rychle a vratně, v β -poloze pomalu a nevratně → produkty záleží na reakčních podmínkách

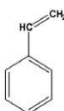
Další substituce:

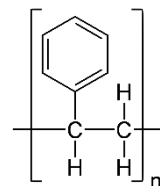
- I. Substituenty I. třídy- vyšší hustota na jádře → další substituce proběhne na stejném jádře
- II. Substituent II. třídy- snížení hustoty → další substituce proběhne na vedlejším jádře, ve poloze 5/8 (bez ohledu na polohu substituentu na prvním jádře)

Zástupci

- Benzen 
 - Bezbarvá, hořlavá, karcinogenní kapalina, páry výbušné se vzduchem
 - Výroba: dehydrogenace cyklohexanu
 - Využití: výroba substituovaných arenů (např. nitrobenzen, styren), rozpouštědlo, léčiva, prekurzor mnoha arenů...
- Toluen 
 - Podobný benzenu + méně jedovatý, narkotické účinky + poškozuje mozek

- Využití: rozpouštědlo, výroba organik (např. sacharin, oxidací kyselina benzoová), TNT

- Styren (vinylbenzen)  - karcinogenní- výroba polystyrenu a butadienstyrenového kaučuku
- Kumen (isopropylbenzen)  - vznik reakcí propylenu a benzenu- výroba fenolu a acetonu
- Xyleny (dimethylbenzeny)  - 2 methylskupiny (o-, m-, p-xylen)- rozpouštědla



Polycyklické aromatické uhlovodíky (naftalen, antracen, bezo[a]pyren, pyren...)- kondenzovaná jádra bez substituentů či heteroatomů- vznikají při spalování jakékoliv látky obsahující uhlík- karcinogeny a mutageny

- Naftalen 
 - Bílá šupinkovitě krystalická látka dráždivého zápachu, sublimuje při pokojové teplotě
 - Silně toxický pro vodní organismy
 - Výskyt- černouhelný dehet
 - Využití: výroba organik a barviv, tablety k hubení molů (výpary ničí larvy), dezinfekční účinky