

3/7 Aromatické uhlovodíky (areny)

Aromatické uhlovodíky - areny

- obsahují benzenové jádro - *aromatický cyklus* (viz níže), „aromatické“ díky vůni prvních známých arenů; základní člen je benzen - C_6H_6 (součtový vzorec znám dlouho, vnitřní struktura ne); 1865 Friedrich August Kekulé: „atomy uhlíku jsou uspořádány do 6 členného kruhu, ve kterém se střídají jednoduché a dvojně vazby, které se navzájem vyměňují - kmitají“... (viz níže); všechny vazby jsou rovnocenné; často vyjadření pomocí 6 členného cyklu s kruhem uprostřed (elektrony rovnoměrně rozprostřeny po celém kruhu); podle počtu jader - monocyklické a polycyklické (s jádry izolovanými/kondenzovanými)
- vlastnosti arenů: monocyklické: kapaliny/pevné látky, rozpustné v organických rozpouštědlech, ne ve vodě; vícejaderné: pevné látky; fyzikální vlastnosti - obdoba monocyklických, některé karcinogenní
- názvosloví monocyklických arenů: obsahují-li více než 1 substituent, musí se označit polohy 1, 2, 3, 4, 5, 6
- substituenty I. třídy ($-NH_2$, $-OH$, aryl, alkyl, halogen..., ne násobné vazby) - do polohy 1,2 [orto] (viz níže) nebo 1,4 [para]; substituenty II. třídy ($-NO_2$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COOH$...) - poloha 1,3 [meta] (viz níže)

Významné areny

- benzen: bezbarvá kapalina, bod varu $80^\circ C$, tuhnutí $5,5^\circ C$, páry se vzduchem vybuchují, karcinogen; rozpouštědlo tuků; výroba léčiv, plastů, výbušnin; výroba dehydrogenací: cyklohexan \rightarrow benzen + $2H_2$; cyklohexan (při $280^\circ C$, kat. Ni) $\rightarrow C_6H_6 + 3H_2$; trimerace etynu (zvýš. tlak a $400 - 500^\circ C$) $3HC\equiv CH \rightarrow C_6H_6$
- methylbenzen (toluen) podobný benzenu, nižší teplotu tuhnutí ($-95^\circ C$, $C_6H_5-CH_3$ (viz níže); užití: teploměry pro nízké teploty, výroba výbuštiny TNT, umělého sladidla sacharínu, rozpouštědlo tuků, nátěrů
- ethylbenzen: $C_6H_5-CH_2-CH_3$ (viz níže); dehydrogenací \rightarrow vinylbenzen (styren) (viz níže), \rightarrow polystyren
- dimethylbenzeny - xyleny: tvoří 3 izomery: 1,2 (1,3; 1,4) - ortho (meta, para) xylen, směs je xylyl (= rozpouštědlo)
- polycyklické areny: a) naftalen: $C_{10}H_8$, 2 kondenzovaná jádra (viz níže); bílé lesklé šupinky, sublimuje za normální teploty, pronikavý zápach; ničí mikroorganismy, desinfekce proti molům, výroba barviv a léčiv; „zbytek“ - naftyl, b) anthracen $C_{14}H_{10}$, bílé krystalky; pro výrobu barviv; 3 kondenzovaná benzenová jádra (viz níže); c) fenanthren: $C_{14}H_{10}$, obsahuje také 3 kondenzovaná benzenová jádra, je izomerní s anthracenem (viz níže)
- areny s izolovanými benzenovými jádry: difenylmethan (viz níže), trifenylmethan, tetrafenylmethan...
- aryly: jednovazebné „zbytky“ arenů: a) fenyl: C_6H_5- (viz níže), b) benzyl: $C_6H_5CH_2-$ (viz níže)

Reakce arenů

- elektrofilní substituce monocyklických arenů: a) halogenace: nejběžnější s Cl_2 a Br_2 (fluorace je příliš bouřlivá, jodace je vratná) - $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5-Cl + HCl$, b) nitrace (se směsí HNO_3 a H_2SO_4 - $C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5-NO_2 + H_2O$, c) sulfonace: reakce je vratná - $C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5-SO_3H + H_2O$, d) alkylace: používají se alkylhalogenidy s katalyzátory - $C_6H_6 + CH_3Cl \rightarrow C_6H_5-CH_3 + HCl$
- adice monocyklických arenů: a) hydrogenace: s katalyzátorem, za $200^\circ C$ a 1 MPa: $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$ (cyklohexan), b) chlorace: radikálová s UV zářením - $C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$ (1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan)
- reakce monocyklických arenů s postranním řetězcem: reakce probíhají jako u lineárních uhlovodíků, ale snadněji než u samotných uhlovodíků - např. bromace toluenu: $C_6H_5-CH_3 + Br_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-Br + HBr$
- oxidace monocyklických arenů: na jádře nebo přednostně na postranním řetězci; produktem oxidace benzenu s postranním řetězcem je kyselina benzoová; oxidačním činidlem je $KMnO_4$; při reakci s $KMnO_4$ nebo vzdušným kyslíkem (s katalyzátorem V_2O_5) vzniká benzochinon, další oxidací pak anhydrid kyseliny maleinové
- reakce polycyklických arenů: přednostně substituce v polohách (u naftalenu) 1,4,5,8; za běžných podmínek, bez katalyzátoru - bromace, nitrace, sulfonace - ta je vratná - pro polohu α ; do polohy β probíhá pomalu a nevratně
- substituce naftalenových derivátů: substituenty I. třídy v poloze „1“ usměrňují další substituci do polohy 2 a 4; je-li substituent v poloze 2, další jde do polohy „1“; substituenty II. třídy - další substituce na sousední jádro
- adiční reakce naftalenu: radikálový mechanismus - nejvýznamnější je hydrogenace

