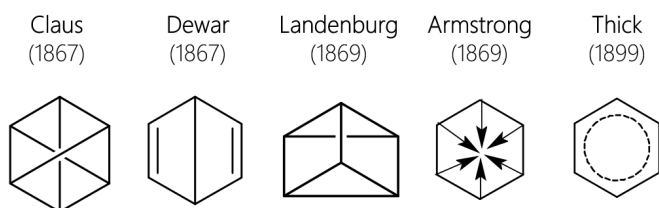


2.4 AROMATICKÉ UHLOVODÍKY

Označení aromatické uhlovodíky sice historicky souvisí s **charakteristickým zápachem** mnohých z nich (např. benzen páchne po dehtu, toluen zapáchá jako toluánský balzám či benzaldehyd má vůni třešní), nyní se toto označení používá pro širokou skupinu sloučenin, které splňují následující **kritéria**:

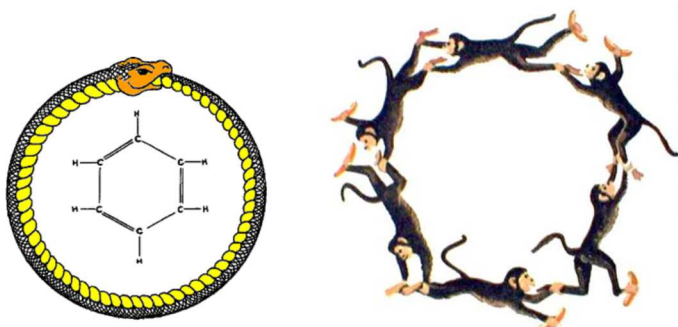
- jejich molekuly jsou **cyklické** a **planární** (všechny atomy uhlíku v cyklu leží v jedné rovině),
- v molekulách je přítomno $4n+2$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) valenčních π elektronů, které se podílí na tvorbě konjugovaných vazeb (tzv. Hückelovo pravidlo),
- vzorec konkrétní aromatické sloučeniny lze zakreslit více ekvivalentními způsoby, tzv. **rezonančními strukturami**.

Nejjednodušším aromatickým uhlovodíkem je **benzen** C_6H_6 . Ten byl sice izolován již v roce 1825 Michaelem Faradayem z ropy, avšak přesná struktura a rozložení elektronů ve struktuře této sloučeniny bylo delší dobu záhadou. Na obrázku 2.5 jsou znázorněny některé návrhy toho, jak si tehdejší vědci představovali strukturu benzenu.



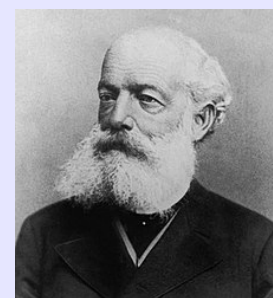
Obr. 2.5 Představy o struktuře benzenu

Strukturu benzenu správně popsal v roce 1865 německý chemik **Friedrich August von Stradonitz Kekulé**. Ten navrhl, že benzen má šestiuhlíkatou cyklickou strukturu, ve které existuje systém konjugovaných dvojných vazeb. Tuto strukturu lze zakreslit pomocí rezonančních struktur, ve kterých se v pravidelném šestiúhelníku střídají jednoduché a dvojně vazby, případně je v tomto šestiúhelníku zakreslena čárkovaný kružnice. K myšlence skutečné struktury benzenu měl Kekulé dojít údajně na základě jeho **snu o hadovi** majícím zakousnutý svůj ocas, či **šesti opicích**, kdy si každá z nich držela svůj banán a ostatními třemi končetinami se držela se dvěma ostatními opicemi. Na základě této představy pak jen zaměnil každou opici za atom uhlíku a končetinu každé z nich za vazby.



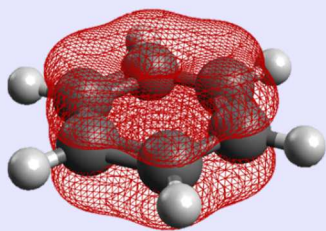
Obr. 2.6 Představy Kekulého o struktuře benzenu

Pravidla aromaticity nesplňují pouze elektroneutrální molekuly, ale také mnohé ionty, které se dle toho nazývají **aromatické ionty**.



Friedrich August von Stradonitz Kekulé

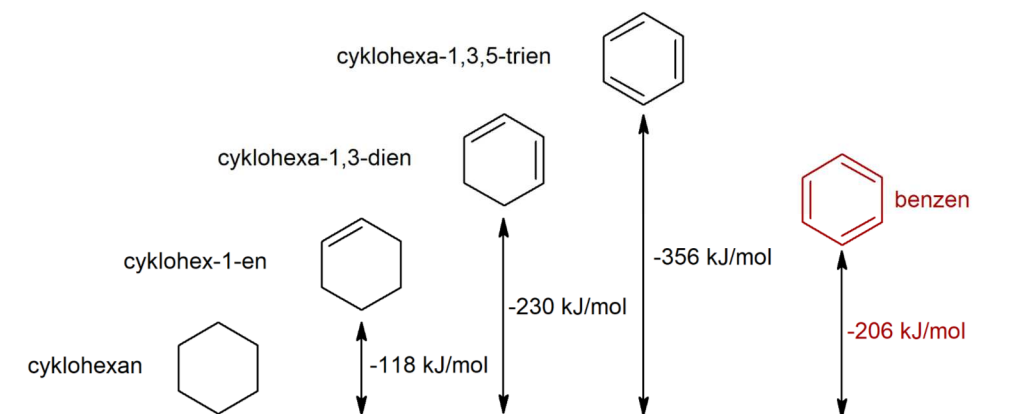
(1829—1896),
německý chemik



Rozložení valenčních π elektronů ve struktuře benzenu nad a pod rovinou uhlíkatého skeletu.

Rozdíl oproti očekávanému hydrogenačnímu teplu mezi benzenem a teoretickým cyklohexa-1,3,5-trienem je **-150 kJ/mol**.

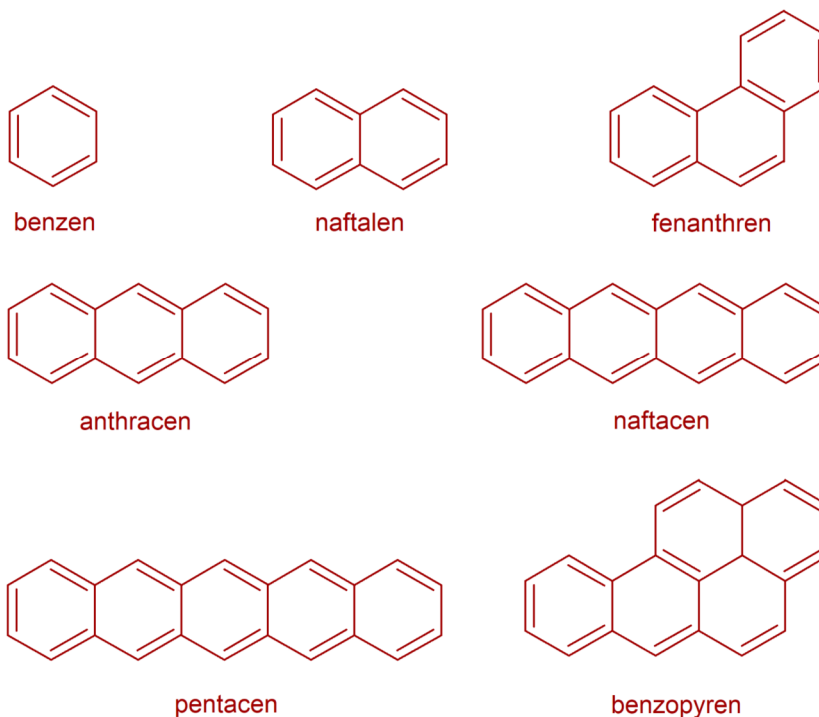
Ačkoliv se na první pohled může zdát, že jsou aromatické uhlovodíky zástupci cykloalkenů, jejich chemické vlastnosti jsou **zcela odlišné**. Neprobíhají u nich při laboratorních podmínkách například adiční reakce (např. roztok bromu se neodbarví) či reakce s oxidačními činidly (např. manganistanem draselným). Ve struktuře benzenu se ve skutečnosti nestřídají pravidelně jednoduché a dvojné vazby, ale mezi jednotlivými atomy uhlíku jsou **rovnocenné vazby s řádem 1,5**. Tomu odpovídá například délka této vazby (139 pm), přičemž jednoduchá vazba C-C má délku 154 pm a dvojná vazba C=C má délku 134 pm. Valenční π elektrony jsou **delokalizované**, což zvyšuje stálost cyklu, a nachází se nad a pod rovinou uhlíkatého skeletu. To, že je vzniklý benzen stabilnější, než by byl cyklohexa-1,3,5-trien, vypovídá také hydrogenační teplo, jak je patrné ze schématu 2.7.



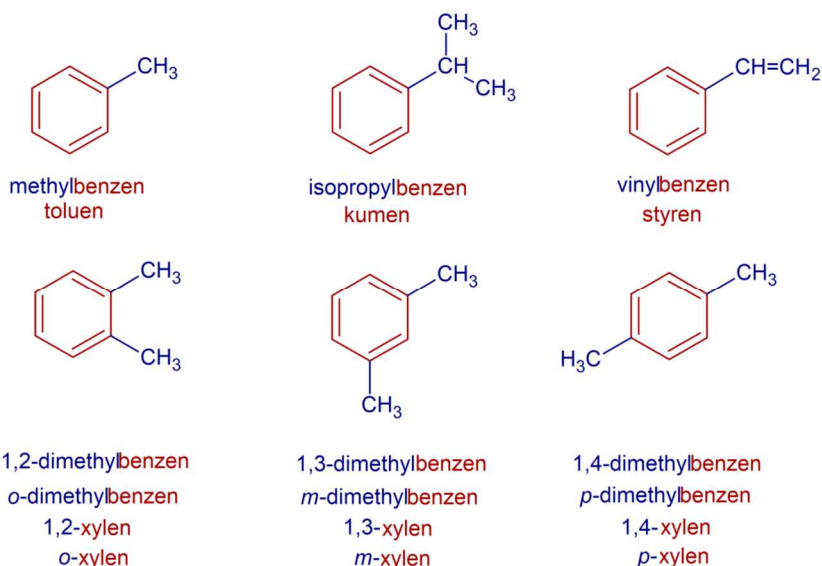
Obr. 2.7 Hydrogenační tepla šestiuhlíkatých cyklických uhlovodíků

NÁZVOSLOVÍ AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

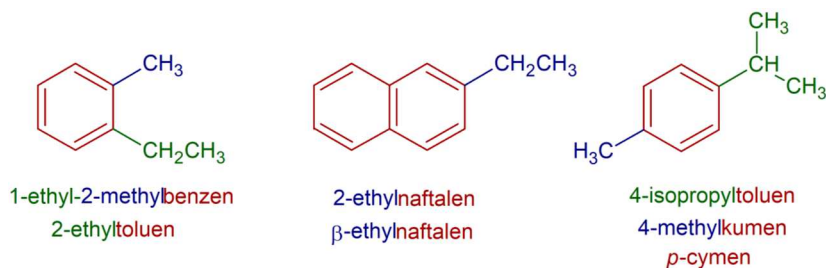
Pro základní uhlovodíky se používají jejich triviální názvy.



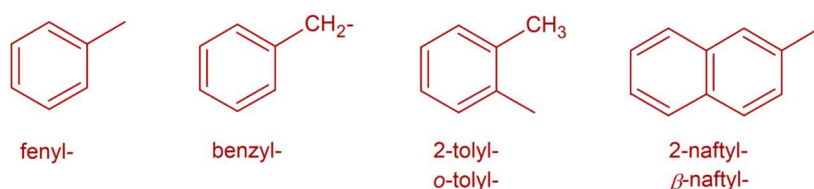
Pro substituované aromatické uhlovodíky se používají jejich systematické či triviální názvy.



Při číslování řetězců se uvažuje jejich případná symetrie, lokanty se přiřazují tak, aby byly co nejnižší, přičemž přednost mají ty substituenty, které jsou v abecedě dříve.

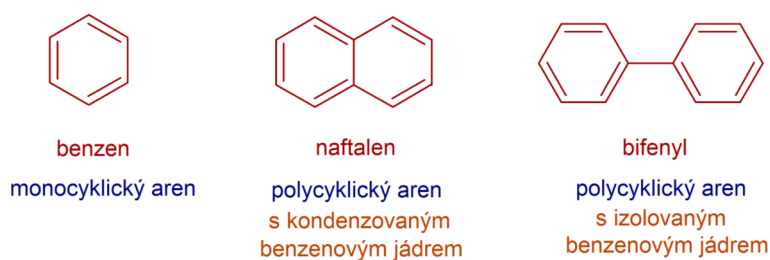


Od některých aromatických uhlovodíků jsou rovněž odvozeny názvy také jejich substituentů podle toho, z jakého atomu uhlíku byl odštěpen vodíkový atom.



KLASIFIKACE AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

Aromatické uhlovodíky se dělí na **monocyklické** a **polycyklické**. Polycyklické dále na ty s **kondenzovaným** a **izolovaným** benzenovým jádrem.



FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

Aromatické uhlovodíky jsou za běžných podmínek **kapaliny**, ty s vyšší molekulovou hmotností jsou **pevné látky**. Tyto sloučeniny jsou **nerozpustné ve vodě**, ale dobře **mísitelné s polárními rozpouštědly**. Mnohé z nich jsou navíc **zdraví škodlivé** či dokonce karcinogenní.

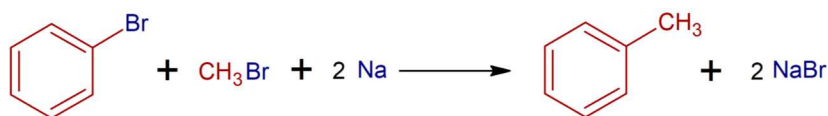
Uhlovodíkové zbytky odvozené od arenů se nazývají **aryly**.



Charles Adolphe Wurtz
(1817—1884),
francouzský chemik

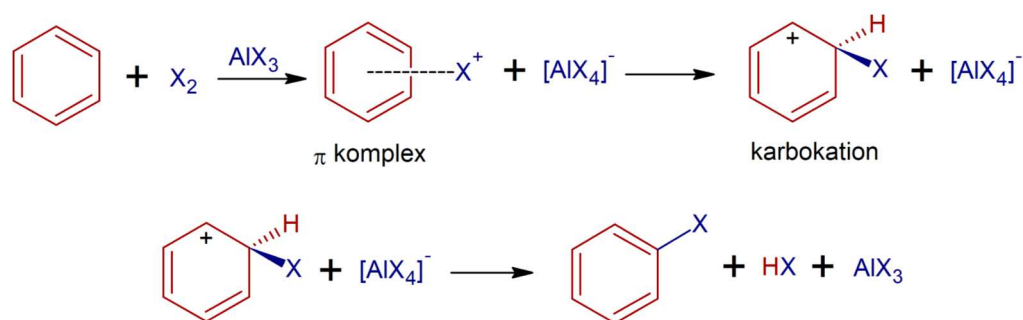
PŘÍPRAVA AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

Průmyslově se areny vyrábí z ropy a černouhelného dehtu. Jinou možností jejich přípravy je **Wurtzova-Fittigova syntéza** založená na reakci roztoku arylbromidu a alkylbromidu v etheru se sodíkem:

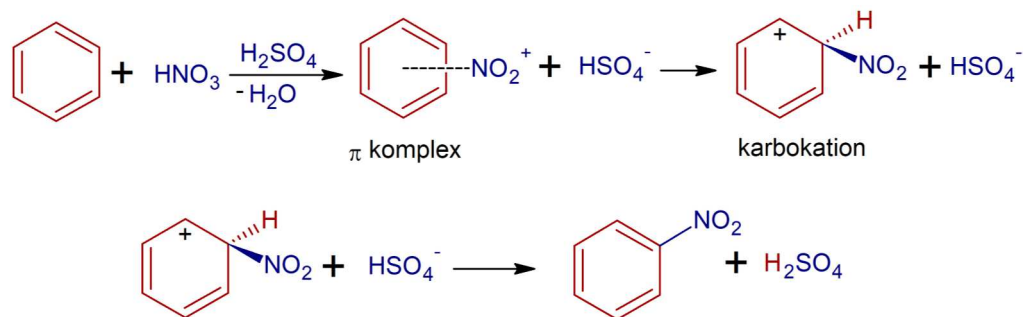


CHEMICKÉ VLASTNOSTI AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ

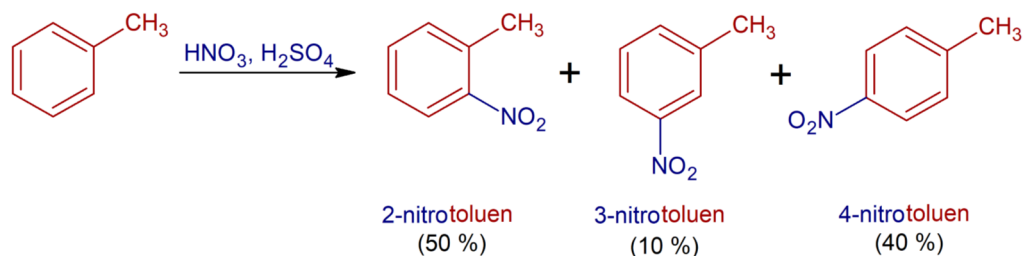
Typickou reakcí arenů jsou **substituce elektrofilní S_E** . Halogenace aromatických uhlovodíků probíhají v prostředí Lewisovy kyseliny jako katalyzátoru:



Nitrace se provádí pomocí kyseliny dusičné HNO_3 v přítomnosti kyseliny sírové H_2SO_4 (nitrační směs) mechanismem, při kterém vzniká nitroniový ion NO_2^+ :



Při nitraci toluenu vstupují substituenty přednostně do poloh **1,2- (ortho-, o-)** a **1,4- (para-, p-)**, jak je patrné z následujícího schématu:

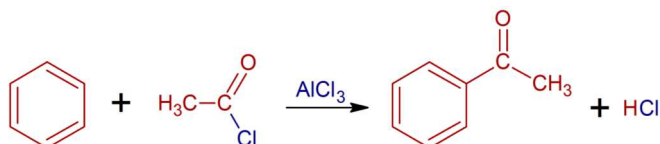


Pro **sulfonaci** se používá kyselina sírová H_2SO_4 či oxid sírový SO_3 z olea. Produktem těchto reakcí jsou sulfonové kyseliny $\text{A}_r\text{-SO}_3\text{H}$.

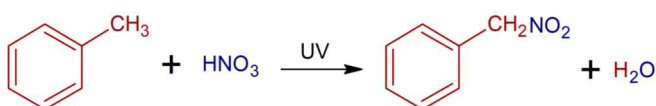
Friedel-Craftsova alkylace se provádí působením alkyhalogenidů v přítomnosti Lewisovy kyseliny:



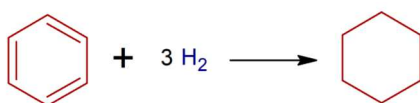
Friedel-Craftsova acylace se realizuje pomocí halogenkyselin:



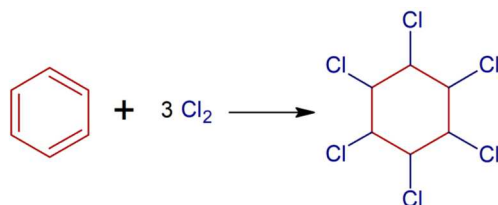
Nitraci toluenu lze provádět také mechanismem **radikálové substituce** S_R v přítomnosti UV záření. V tomto případě je pak substituován atom vodíku methylové skupiny:



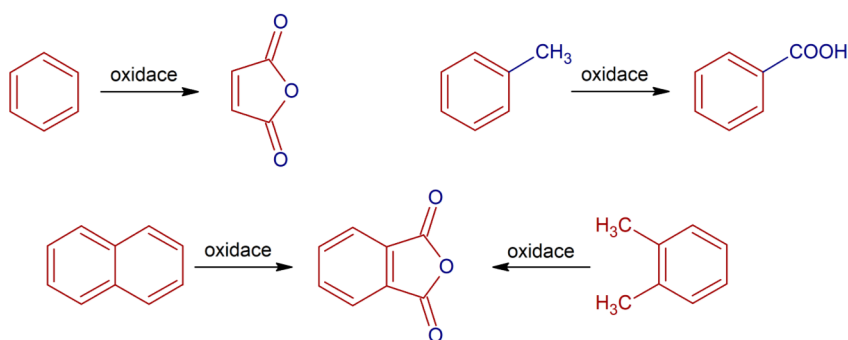
Adičním mechanismem probíhá například katalytická **hydrogenace benzenu** na cyklohexan. Jako katalyzátor se obvykle používá platina:



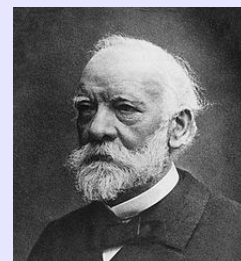
Obdobně lze provádět **adici chloru** na benzen v přítomnosti UV záření:



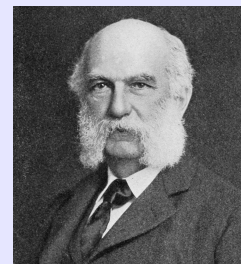
Působením silných **oxidačních činidel** (např. oxidu chromového CrO_3 v prostředí kyseliny octové CH_3COOH) lze oxidovat benzen na anhydrid kyseliny maleinové, toluen na kyselinu benzoovou a naftalen (či *o*-xylen) na ftalanhydrid.



Oxidací *p*-xyleny vzniká kyselina tereftalová a anthracenu anthrachinon.



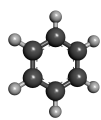
Charles Friedel
(1832 - 1899),
francouzský chemik



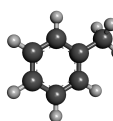
James Crafts
(1839 - 1917),
americký chemik

Aromatické uhlovodíky hoří **čadivým plamenem**, přičemž vznikají saze. To je způsobeno jak nízkým počtem atomů vodíku, které připadají na atomy uhlíku (obdobně je tomu u alkynů), tak podobnosti uhlíkaté struktury benzenového jádra s grafitem.

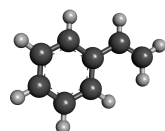
ZÁSTUPCI AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ



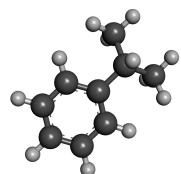
Benzen C_6H_6 je hořlavá kapalina s teplotou varu $80\text{ }^\circ\text{C}$, silně láme světlo. Páry benzenu poškozují kostní dřeň a způsobují chudokrevnost. Tato sloučenina se používá jako rozpouštědlo či jako surovina pro výrobu chemikálií. Získává se z ropy.



Methylbenzen $C_6H_5CH_3$ (toluen) se používá na výrobu kyseliny benzoové či trinitrotoluenu TNT. Tato látka se používá jako ředidlo.

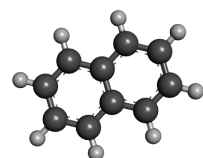


Vinylbenzen $C_6H_5CH=CH_2$ (styren) vzniká katalytickou dehydrogenací ethylbenzenu za zvýšené teploty. Styren je monomermem pro výrobu polystyrenu (PS).



Isopropylbenzen $C_6H_5CH(CH_3)_2$ (kumen) je výchozí surovinou pro výrobu fenolu a acetonu.

Xyleny $C_6H_4(CH_3)_2$ se používají jako rozpouštědla či výchozí látky pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové (*o*-xylen) či tereftalové (*p*-xylen).



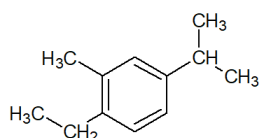
Naftalen $C_{10}H_8$ je bílá krystalická látka obsažená v dehtu. Po zahřání sublimuje. Používá se jako odpuzovač molů.

Benzopyren $C_{20}H_{12}$ je silně karcinogenní látka..

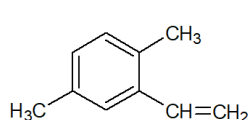
OTÁZKY A ÚLOHY

1. Pojmenujte následující uhlovodíky:

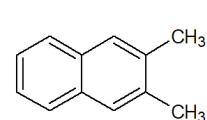
a)



b)



c)



2. Dohleďte a porovnejte disociační energii vazeb mezi dvěma atomy uhlíku, které mají postupně řád 1, řád 1,5 a řád 2.

3. Navrhněte možnosti přípravy:

a) benzylbromidu z toluenu

b) 2-nitronaftalenu z naftalenu

c) chlorbenzenu z benzenu

c) styrenu z benzenu

4. Jaké jsou možnosti a produkty oxidace aromatických uhlovodíků?



Komerčně dostupná lahev s **toluenem**



Kuličky **naftalenu** používané na odpuzování molů.