

Areni: benzenov obroč

- August Kekule prvi predlagal ciklično stukturo benzena; uvedel tudi pojem aromatske spojine
- Benzenov obroč je pravilni šesterokotnik;
- Vsi vezni koti 120° ;
- Vse vezi C-C imajo enako dolžini 139 pm;
- Delokalizacija π -elektronov;
- Ogljikovodiki, ki vsebujejo benzenov obroč – areni ar- = aromatski; -en = nenasičen ogljikovodik
- Spojine, ki ne vsebujejo benzenovega obroča imenujemo alifatske

Nomenklatura

- Osnovno ogljikovodik C_6H_6 – benzen
- Vezava alkilnih skupin – metilbenzen
- V rabi tudi izrazi orto, meta, para
- Skupina C_6H_5 - fenil

1

Fizikalne lastnosti

- Tališče benzena $14^\circ C$, vrelišče $80^\circ C$ – kaže se pomen oblike pri zlaganju molekul v kristale, kar vpliva tudi na tališno entalpijo;
- Porušenje simetrične zgradbe benzenovega obroča (uvedba metilne skupine) vodi do znižanja tališča;
- Vrelišče bolj odvisno od velikosti molekul in manj od njihove oblike – z velikostjo molekul naraščajo disperzijske sile;

Vrste reaktivnosti

- Areni so tako kot alkeni nenasičene spojine
- Adicije niso njihove najbolj pomembne reakcije
- Arene reduciramo z H_2 na Pd, Pt ali Ni, za redukcijo morajo biti reakcijski pogoji bolj ostri kot za redukcijo alkenov;
- Benzen reagira s klorom na sončni ali v UV svetlobi - nastane 1,2,3,4,5,6-heksaklorocikloheksan (BHC);

2

Pomembne reakcije

- Elektrofilska aromatska substitucija
 - Benzenov obroč je področje z veliko elektronsko gostoto, zato ga napadajo elektrofilni reagenti
 - V primerjavi z alkeni morajo biti pogoji bistveno bolj ostri (npr. za reakcijo s klorovico in bromovico) – potreben je katalizator
 - Katalizator pretvori halogen v bolj reaktiven elektrofil
 - Tipična katalizatorja: FeCl_3 in AlCl_3 ;
 $\text{Cl}-\text{Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Cl}^+ \text{AlCl}_4^-$
 - Benzenov obroč reagira z elektrofilnim Cl^+ ; nastali karbokation imenujemo Whelandov intermediat
 - Reakcija se zaključi tako, da se odcepi proton, kar vodi do ponovne vzpostavitve stabilnega aromatskega π -obroča.
 - Celotna reakcija je **elektrofilska substitucija**

3

- Primeri:
 - Reakcije s **klorom in bromom** podobna
 - Reakcija s kislinskimi kloridi vodi do nastanka ketonov (**Friedel-Craftsovo aciliranje**)
 - Reakcija s halogenoalkani – **Friedel-Craftsovo alkiliranje**
 - **Nitriranje** – ena najpomembnejših reakcij – poteka z zmesjo HNO_3 in H_2SO_4 , ki tvorita močno elektrofilni nitronijev ion NO_2^+ ; ta reagira z benzenom in tvori nitrobenzen
 - **Sulfoniranje** – elektrofil je SO_3 , pri reakciji nastane benzensulfonska kislina; reakcijo uporabljajo za proizvodnjo detergentov in barvil.
- Vpliv substituentov na elektrofilno substitucijo
 - Če je v obroču že en substituent, so možni trije produkti: 1,2- (orto), 1,3- (meta) in 1,4- (para)
 - Elektrofilska substitucija na obroču, ki ima vezan substituent, ki je **donor elektronov** (npr. alkilna skupina) daje predvsem **orto in para** produkte (poteka hitreje kot pri benzenu)
 - Elektrofilska substitucija na obroču, ki ima vezan substituent, ki **privlači elektrone** (npr. nitro skupina) daje pretežno **meta** produkt; (poteka počasneje)

4

- Reakcije alkilnih stranskih verig
 - Alkilne skupine reagirajo v splošnem na enak način kot alkani
 - Primer reakcija etilbenzena s klorom na UV svetlobi – reakcija poteka po radikalskem verižnem mehanizmu na položaju ob benzenovem obroču;
 - Benzenov obroč se močno upira oksidaciji, stranska veriga se oksidira zlahka;

Preparativne metodi za arene

Benzen in enostavne alkilbenzene pridobivamo predvsem s katalitičnim reformingom frakcij nafte

Pomen arenov

Pridobivanje drugih aromatskih spojin