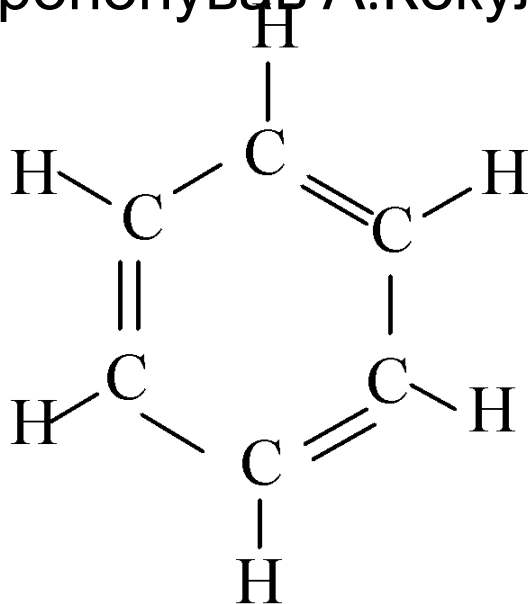
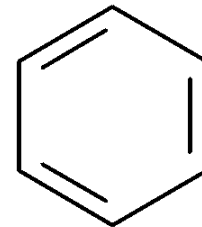


# АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

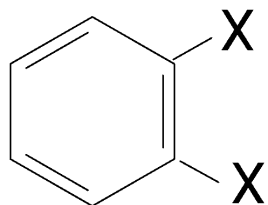
- Ароматичними вуглеводнями або **аренами** називаються сполуки карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійке циклічне угруповання - бензенове кільце (циклогексантриєновий цикл). Найпростіший представник аренів – **бензол** або **бензен**. Брутто-формула бензену ( $C_6H_6$ ). Структурну формулу запропонував А.Кекуле (1868).



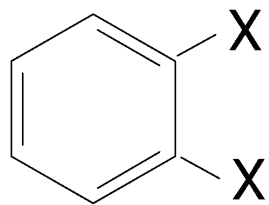
або



Наявність трьох подвійних зв'язків передбачає існування двох ізомерних двозаміщених похідних бензену А і В.



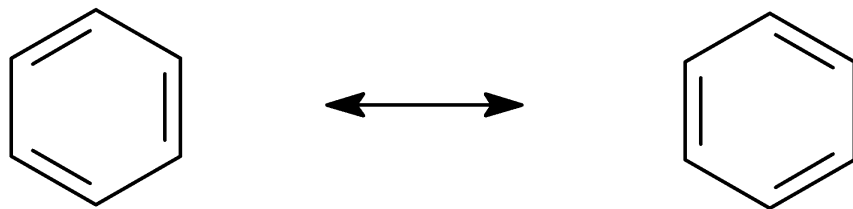
А



В

Проте всі спроби одержати такі ізомери виявилися безрезультатними.

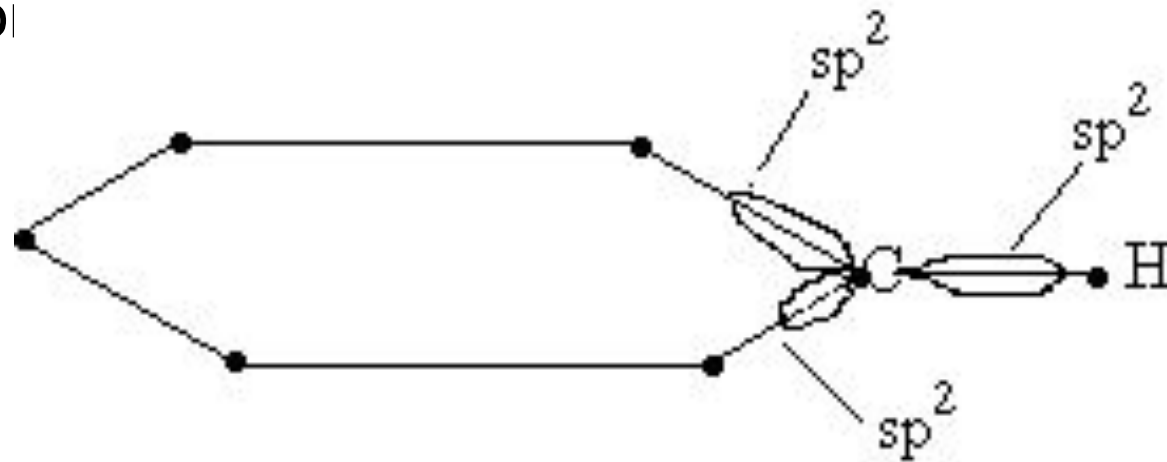
На основі цього Кекуле припустив, що у молекулі бензену немає фіксованих подвійних зв'язків і висунув ідею осциляції (постійного переходу) зв'язків.



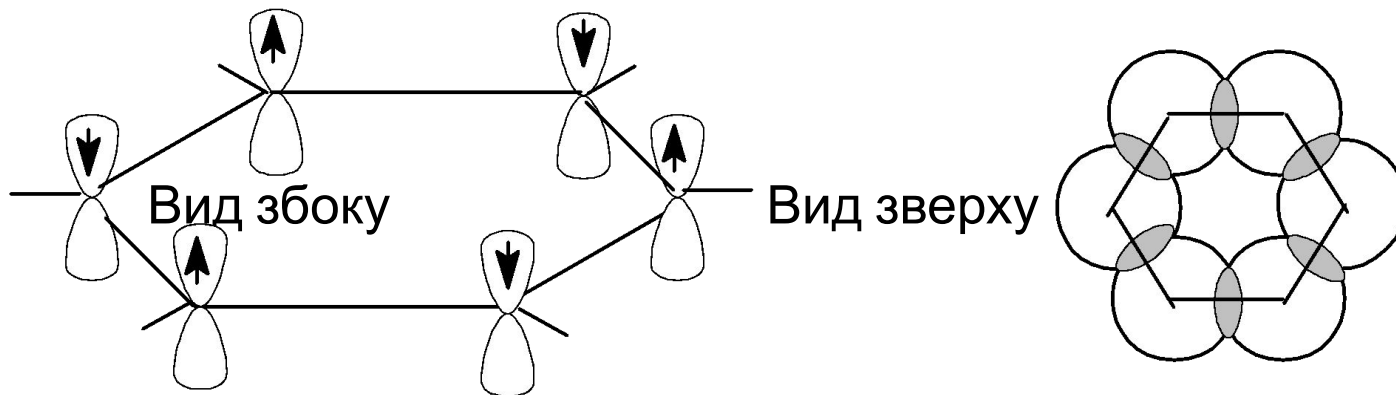
Сучасними фізичними методами встановлено, що молекула бензену має будову плоского шестикутника. Атоми вуглецю в бензені перебувають в  $sp^2$ -гібридному стані.

Всі 12 атомів молекули лежать в одній площині.

Три  $sp^2$ -гібридні орбіталі кожного з шести атомів вуглецю розташовані в цій же площині під кутом  $120^\circ$  одна відносно одної. Дві гібридні орбіталі кожен атом вуглецю витрачає на утворення  $\sigma$ -зв'язків з двома сусідніми атомами вуглецю, а третю на утворення  $\sigma$ -зв'язку з ато

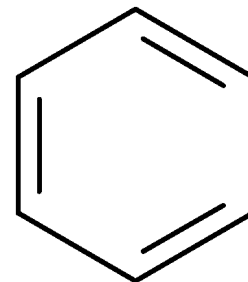
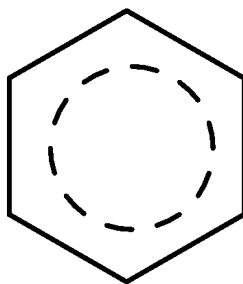
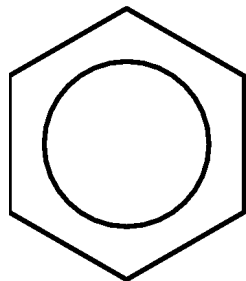


Перпендикулярно до цієї площини розташовані негібридизовані р-орбіталі. Вісі всіх шести р-орбіталей паралельні. Всі вони перетинаються між собою, утворюючи єдину спряжену циклічну  $\pi$ -електронну систему, в якій на шести р-орбіталях знаходиться 6 електронів.



- У результаті всі вуглець-вуглецеві зв'язки стають рівноцінними. Їх довжина становить 0,140 нм

Для позначення бензену можна користуватися однією з формул, що відображає “проміжний” характер зв'язків:

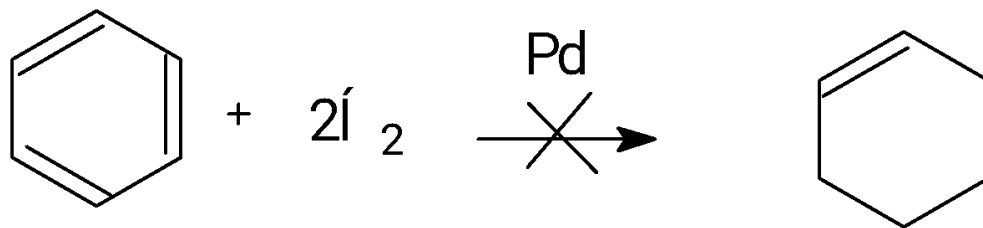
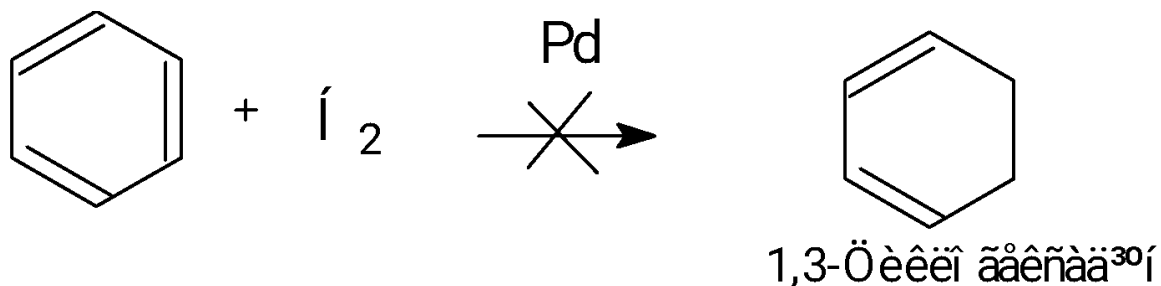


- Однак, найчастіше користуються формулою Кекуле, пам'ятаючи про всі її недоліки.

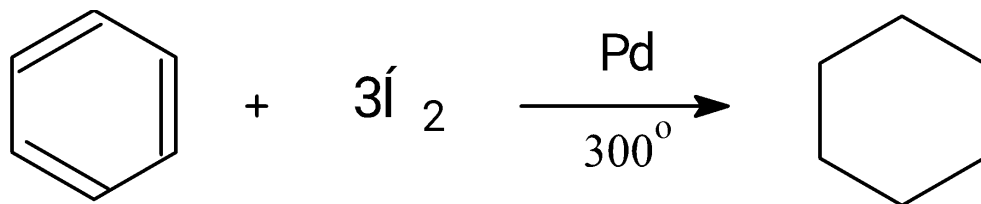
Утворення такої спільної спряженої  $\pi$ -електронної системи з рівномірним розподілом електронної густини зумовлює появу у бензена особливих властивостей.

- Так, молекула бензену набагато стабільніша, ніж 1,3,5-циклогексатриєн.
- Енергія спряження або енергія резонансу такої циклічної системи становить 152 кДж/моль . Вона є набагато більшою, ніж, наприклад, у 1,3-бутадієна ( 13,6 кДж/моль).
- Звідси стає зрозумілим, чому бензен важко вступає в реакції приєднання, адже в цих реакціях спряжена система руйнується.

Крім того, неможливо здійснити такі процеси:



- Бензен гідрується лише повністю, з утворенням циклогексану, тому що приєднати першу молекулу водню набагато важче, ніж другу і третю.

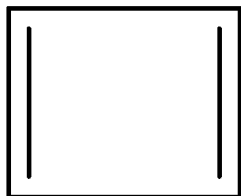


Крім бензену такі властивості притаманні також іншим циклічним сполукам, які одержали назву **ароматичних**.

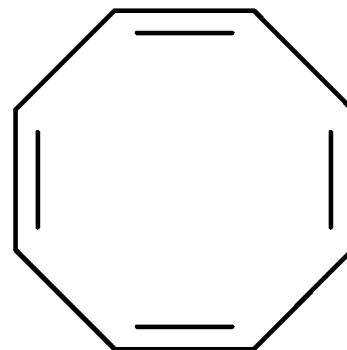
- Ароматичність проявляється у високій термодинамічній і термічній стабільності, схильності до реакцій заміщення, а не приєднання, появи у ароматичних молекул магнітної анізотропії тощо.
- В 1931 р. Е.Хюккель сформулював правило, яке дозволяє визначити, буде циклічна молекула ароматичною, або ні: **циклічні сполуки з  $\pi$ -зв'язками проявляють ароматичний характер, якщо вони мають плоску будову і містять на спряжених р-орбіталях  $4n+2$  електрони, де  $n$  – будь-яке натуральне число.**
- Так, бензен має плоский шестичленний цикл, в якому на шести спряжених р-орбіталях знаходиться 6 електронів. Отже для бензену  $n=1$ :  $4 \cdot 1 + 2 = 6$  і він підпорядковується цьому правилу.



Чи будуть ароматичними 1,3-циклобутадиєн та 1,3,5,7-циклооктатетраєн?



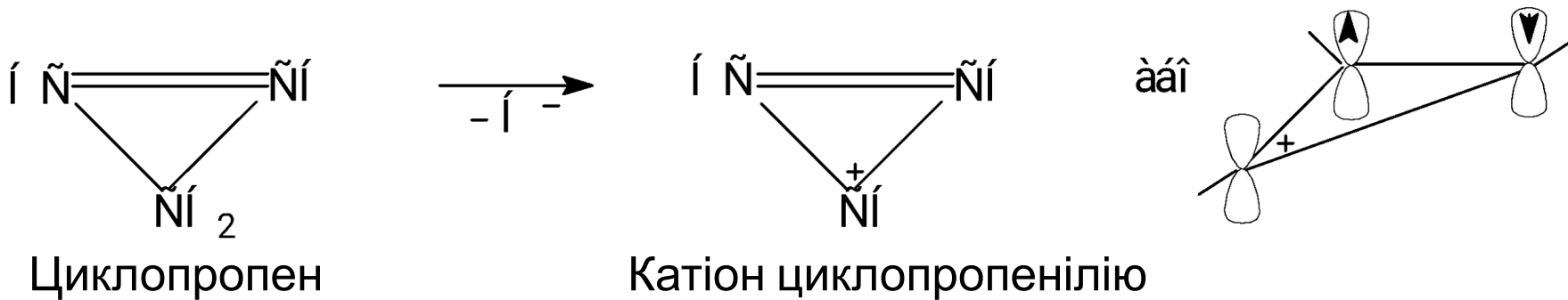
Циклобутадиєн



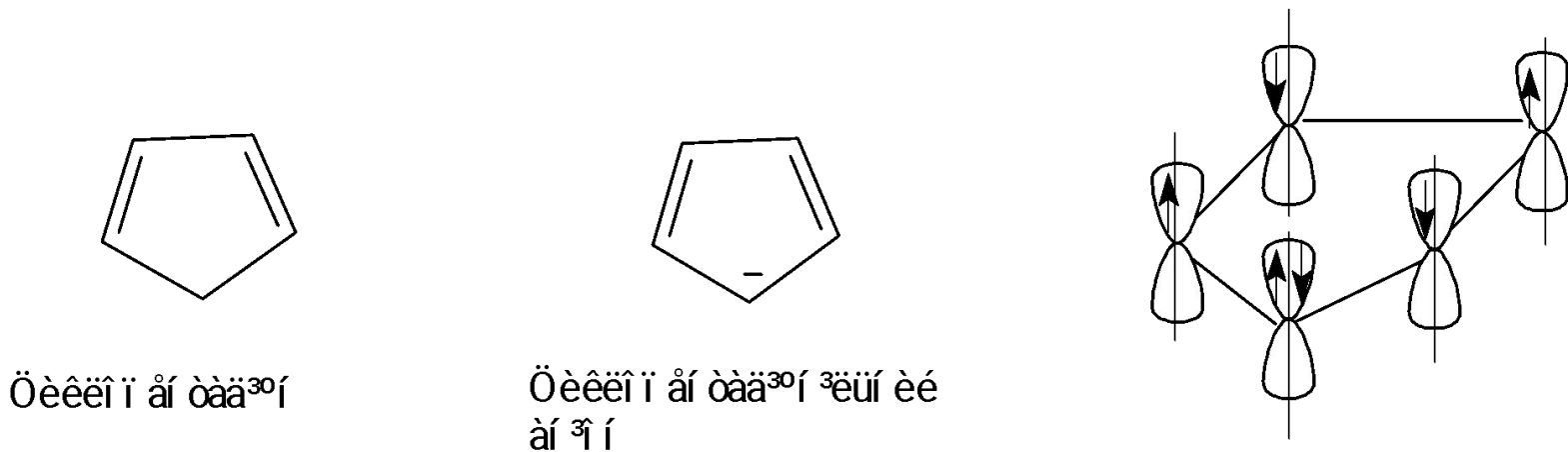
Циклооктатетраєн

- У циклобутадиєні число  $\pi$ -електронів дорівнює 4, у циклооктатетраєні – 8
- Вони не мають ароматичних властивостей. Це, так звані, **антиароматичні сполуки**.

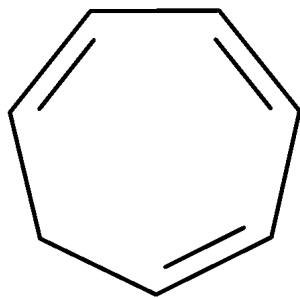
Правило Хюккеля підпорядковуються і проявляють ароматичний характер деякі сполуки, які не є похідними бензену. Їх називають **небензоїдними ароматичними системами**, наприклад катіон циклопропенілію



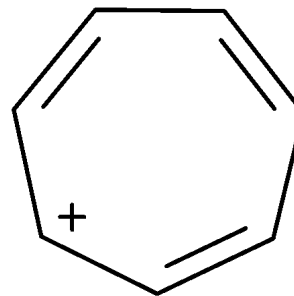
- Циклопентадієнільний аніон також проявляє ароматичні властивості



Йон тропілію також підпорядковується правилу Хюккеля і є ароматичним.

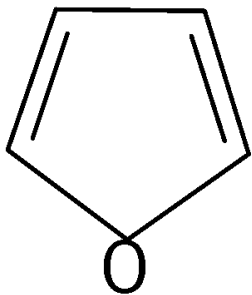


Циклогептатриєн

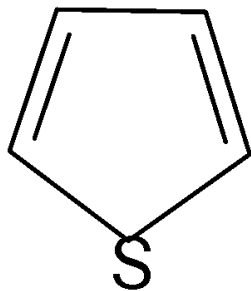


Катіон циклогептатриєнілію  
(йон тропілію)  $n=1$

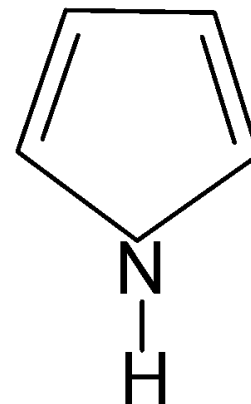
До небензоїдних ароматичних відносяться і гетероциклічні сполуки:



Фуран



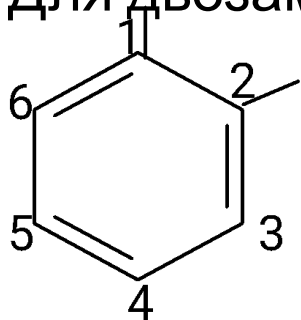
Тіофен



Пірол

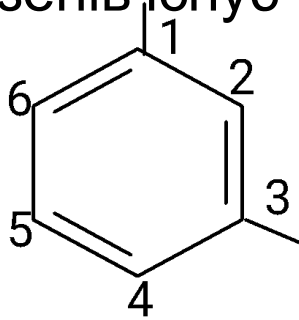
# НОМЕНКЛАТУРА, ІЗОМЕРІЯ

- За правилами номенклатури IUPAC, назви аренів повинні закінчуватися на **-ен**, тобто не бензол, а бензен. Однак, історично залишився суфікс **-ол** (не потрібно його змішувати із суфіксом **-ол** у спиртів). Сьогодні використовуються дві назви: **бензол і бензен**.
- Крім цього, для ароматичних сполук до цього часу збережені і широко застосовуються тривіальні назви.
- Для двозаміщених бензенів існує три ізомери:



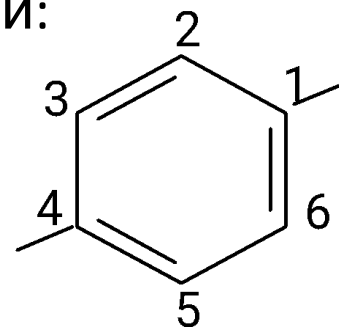
1,2-**Орто**-ізомер

або ( **о**-)



1,3-**Мета**-ізомер

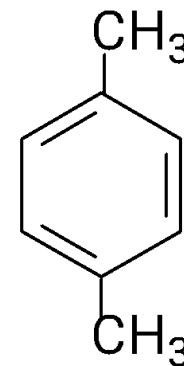
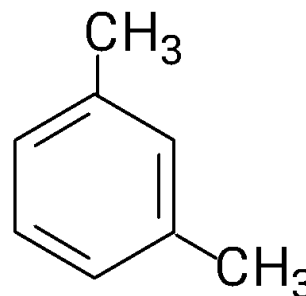
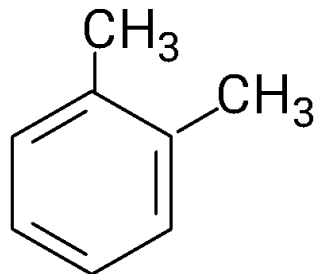
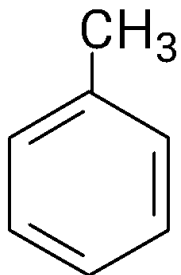
або ( **м**-)



1,4-**Пара**-ізомер

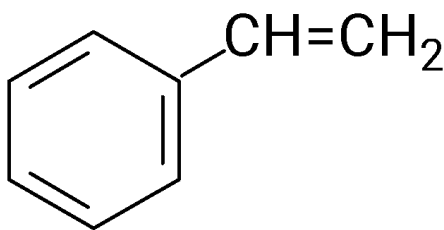
або ( **п** -)

До найважливіших представників аренів відносяться:

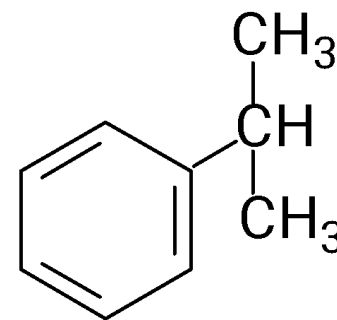


Метилбензен    1,2-диметилбензен    1,3-диметилбензен    1,4-  
диметилбензен

Толуєн    *o*-Ксилен або    *m*-Ксилен або    *n*-Ксилен або  
(Толуол)    (*o*-Ксилол)    (*m*-Ксилол)    (*n*-Ксилол)

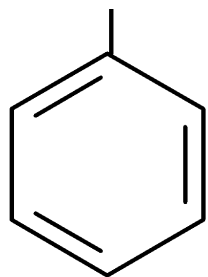


Стирен або вінілбензен  
(Стирол)

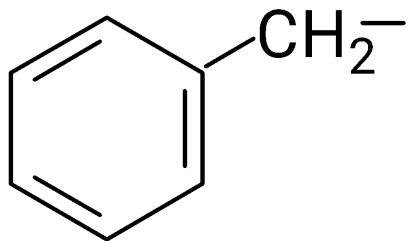


Кумен (ізопропілбензен)  
(Кумол)

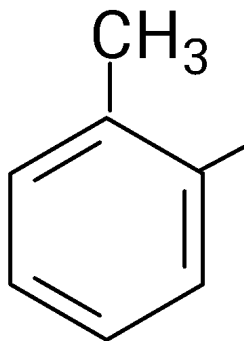
Ароматичні радикали називаються **арилами** (Ar) і мають закінчення **-ил(-іл)**.



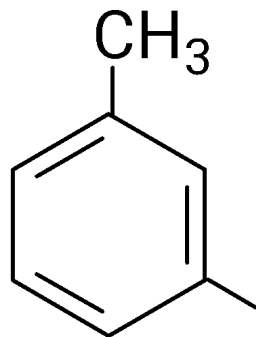
Феніл



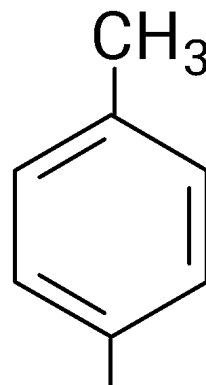
Бензил



*o*-Толіл



*m*-Толіл



*p*-Толіл

# СПОСОБИ ДОБУВАННЯ

- **1. Промислові методи одержання**
- ***1.1. Коксування кам'яного вугілля***

При нагріванні кам'яного вугілля до 900-1300° без доступу повітря, утворюються такі продукти: кокс, коксовий газ, кам'яновугільна смола і аміачна вода. В 1 м<sup>3</sup> коксового газу міститься приблизно 30 г бензену і 10 г толуєну. У смолі крім бензену і толуєну містяться ксилени, феноли, поліциклічні арили і гетероциклічні сполуки (всього понад 100 компонентів), які за необхідністю вилучають.

- ***1.2. Перегонка нафти***

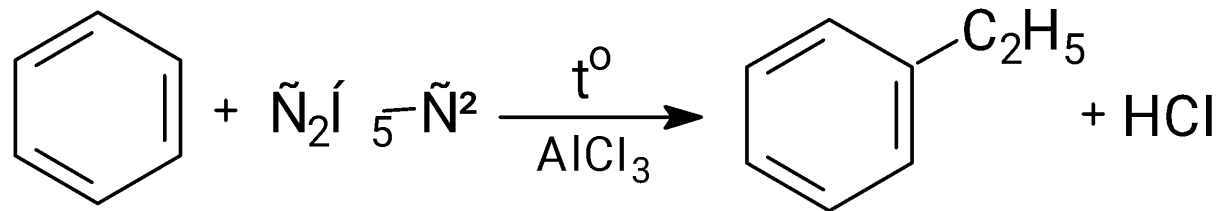
Арили можуть бути виділені шляхом розгонки з деяких сортів нафти (ароматичної), а також шляхом піролізу, каталітичного крекінгу і риформінгу. Крім того, можлива дегідрогенізація аліциклічних сполук, виділених з нафти (зворотній каталіз Зелінського).



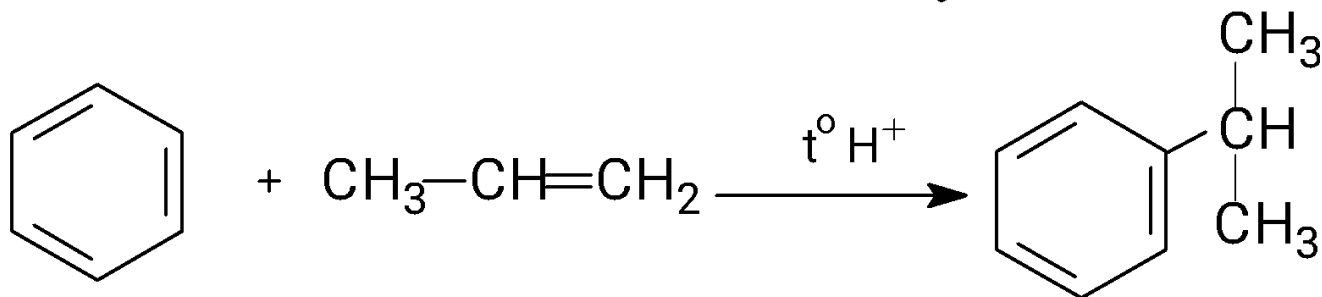
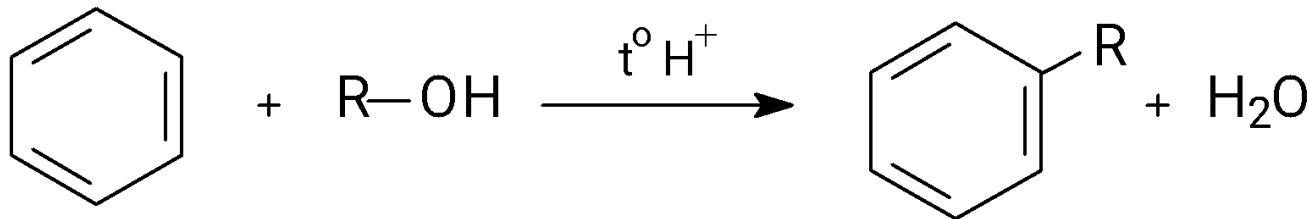
## 2. Лабораторні методи отримання аренів.

### • 2.1. Алкілування бензену та його гомологів

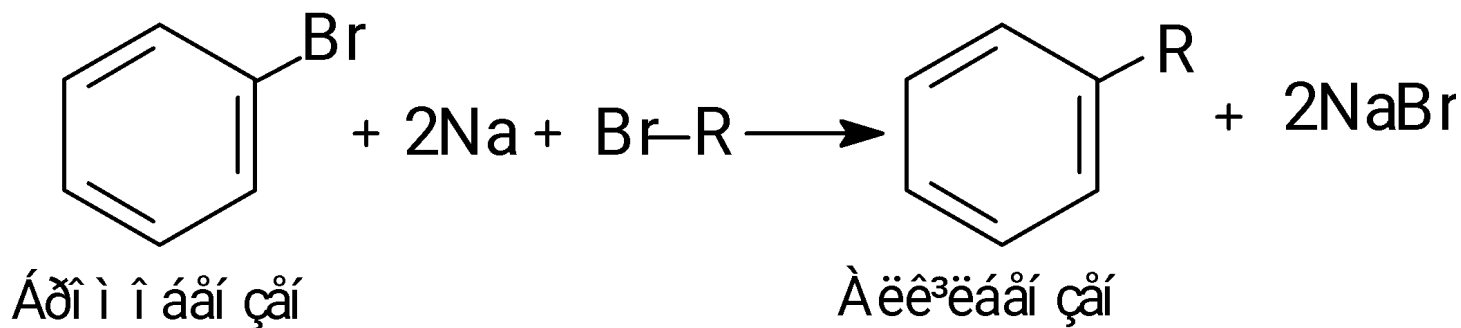
#### 2.1.1. Реакція Ш.Фріделя-Дж.Крафтса (1877)



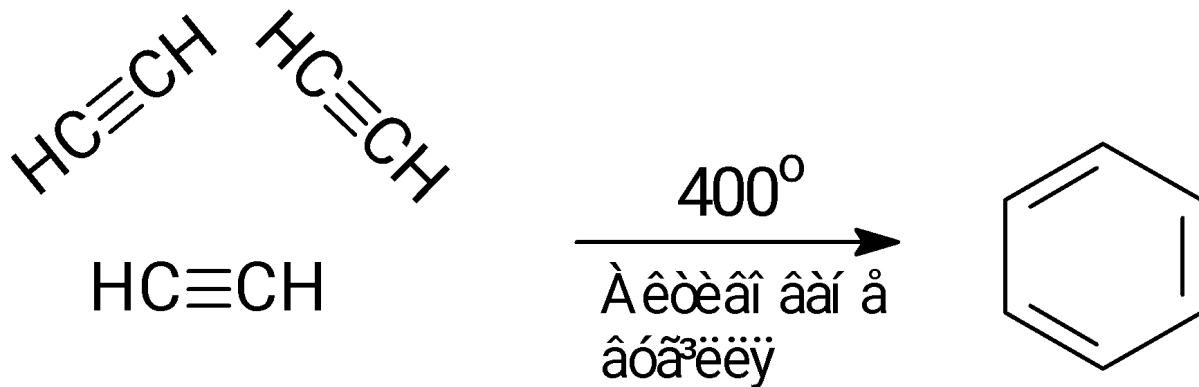
#### 2.1.2. Бензен алкілується спиртами або алкенами при нагріванні, в присутності мінеральних кислот



- **2.2. Реакція Вюрца-Фіттіга (1864)**



- **2.3. Циклотримеризація алкінів**



# ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

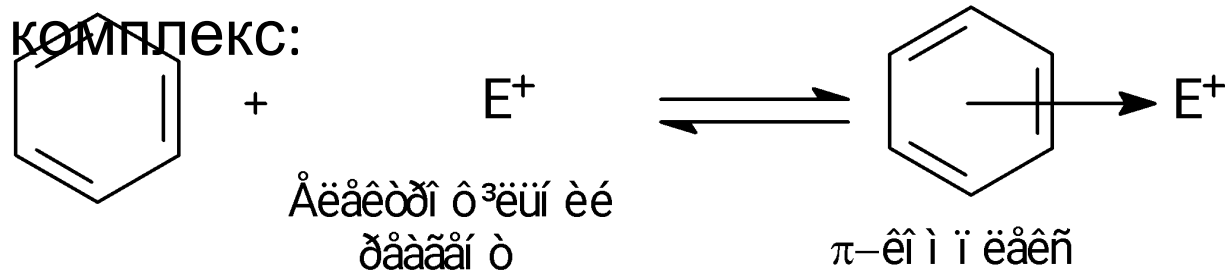
- **1. Для аренів характерні реакції заміщення (S).**

Ці реакції протікають за механізмом електрофільного заміщення ( $S_E$ ).

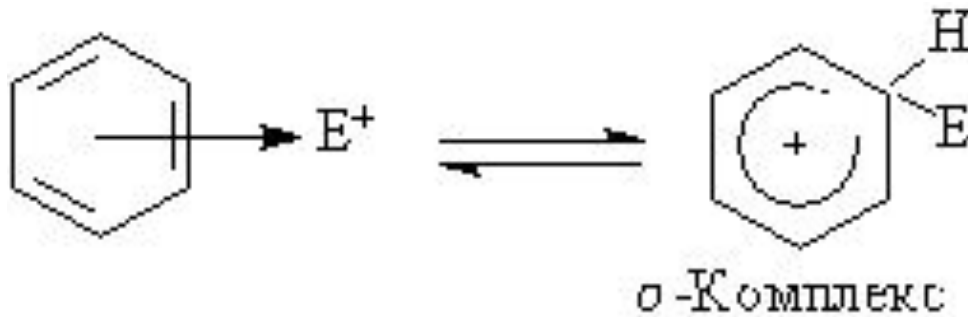
Ароматичне ядро має рухливу  $\pi$ -електронну систему і є активним по відношенні до електрофільних реагентів, хоча відомі реакції як нуклеофільного ( $S_N$ ), так і радикального ( $S_R$ ) заміщення. Однак, ці реакції слід розглядати як виняток, а не як правило.

## 1.1. Реакції електрофільного заміщення

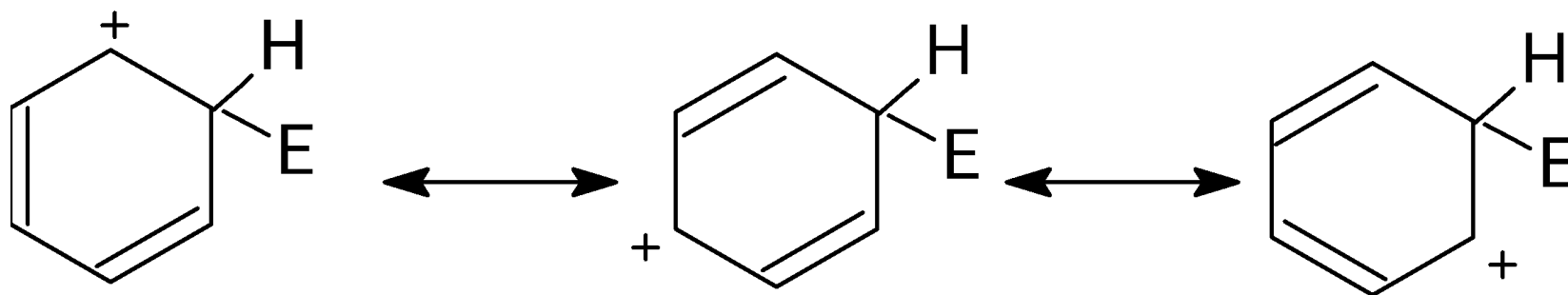
- Електрофільна частинка  $E^+$  атакує бензенове ядро і зв'язується з усіма шістьма  $\pi$ -електронами ароматичної системи, утворюючи так званий  $\pi$ -комплекс:



На другій стадії  $\pi$ -комплекс переходить  $\sigma$ -комплекс:

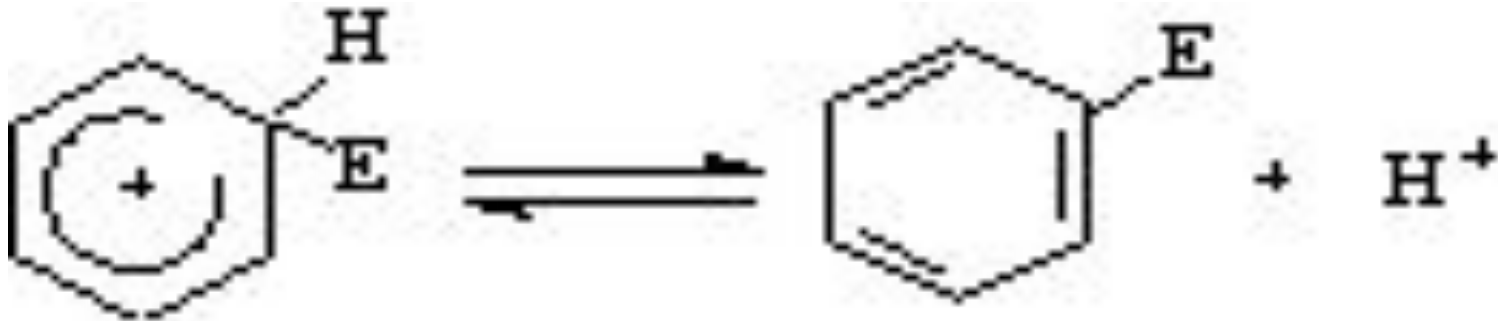


Розподіл електронної густини спряженого карбокатиону (циклогексадієнільного катіону) в  $\sigma$ -комплексі можна подати трьома резонансними (граничними структурами):



Зв'язок С-Е за способом утворення є донорно-акцепторним. Донором виступає атом вуглецю бензенового кільця, який надає для утворення цього зв'язку атомну орбіталь з неподіленою парою електронів, а акцептором – електрофіл, що має вакантну атомну орбіталь.

Утворення  $\sigma$ -комплексу не вимагає великої затрати енергії.  $\sigma$ -Комплекс це не перехідний стан, а реальна проміжна сполука. Однак він малостабільний порівняно з вихідною ароматичною структурою і легко перетворюється на ароматичну сполуку, відщеплюючи протон ( $H^+$ ):

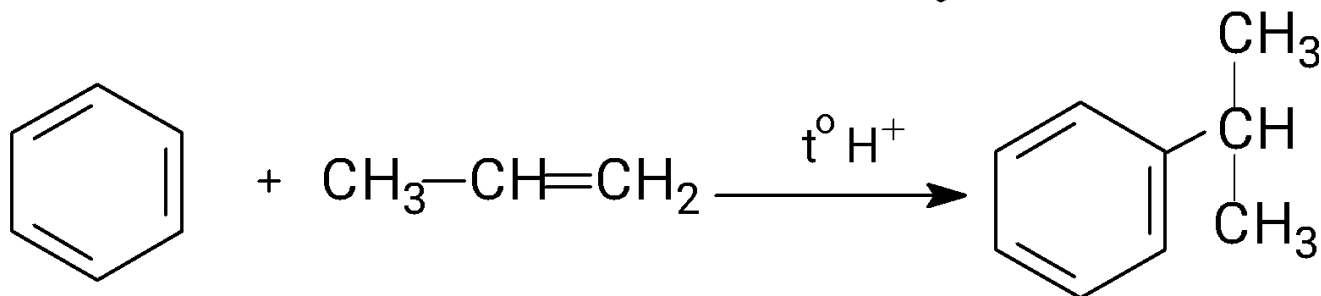
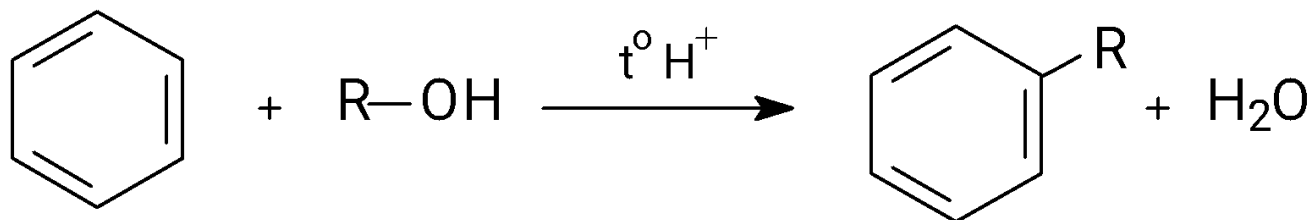
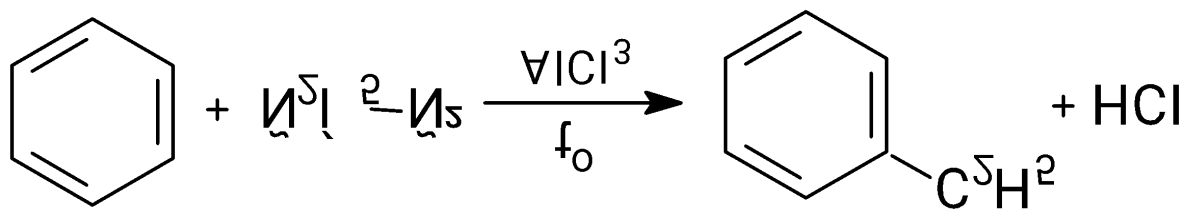


- Внаслідок легкості утворення  $\pi$ -комплексу його природа мало впливає на напрям реакції заміщення. Тому  $\pi$ -комплекс часто не враховують, а розглядають лише умови утворення  $\sigma$ -комплексу.

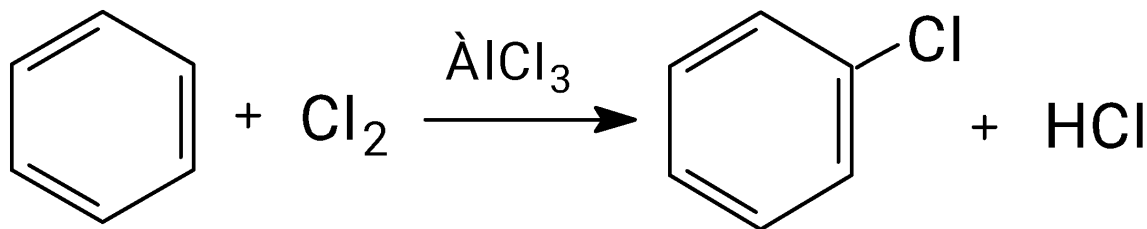
До важливіших реакцій електрофільного заміщення відносяться реакції алкілування, галогенування, нітрування, сульфування, ацилювання тощо.

### 1.1.1. Алкілування аренів

Арени алкілюються алкілгалогенідами, алкенами або спиртами.



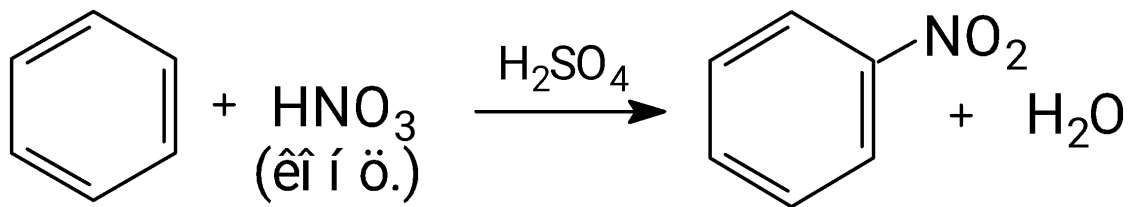
### 1.1.2. Галогенування аренів



Хлоробензен

### 1.1.3. Нітрування аренів

На відміну від алканів, арени не взаємодіють з розведеною нітратною кислотою. Бензен нітрується концентрованою нітратною кислотою або нітруючою сумішшю (суміш конц.  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

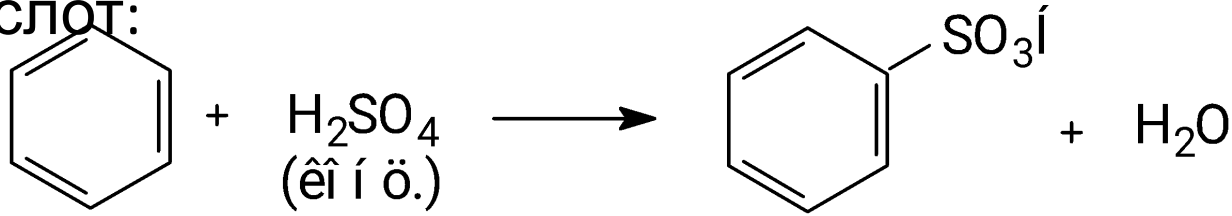


Нітробензен



### 1.1.4. Сульфування аренів

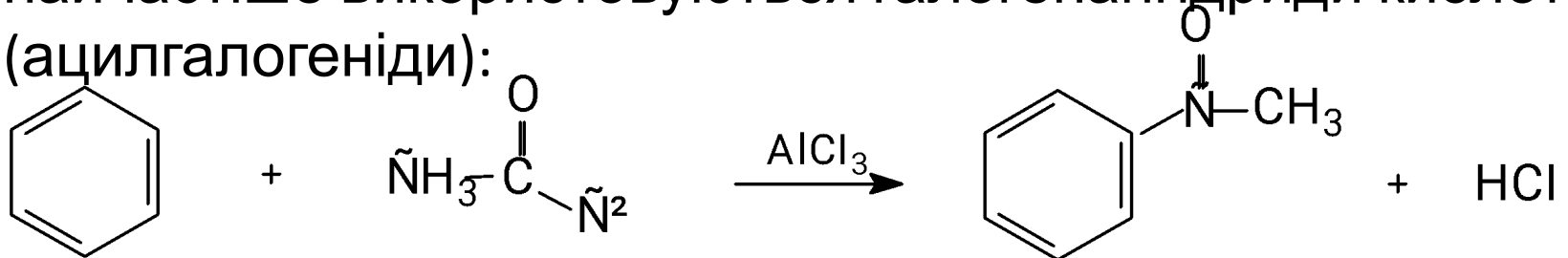
- Арени досить легко взаємодіють з концентрованою сульфатною кислотою з утворенням аренсульфонової кислоти:



Бензенсульфонова кислота

### 1.1.5. Ацилювання аренів

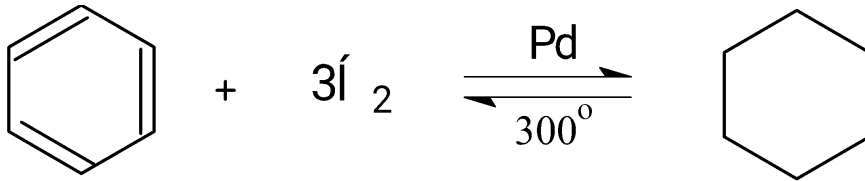
- Реакція протікає у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeHal}_3$ ,  $\text{BF}_3$  то-що). Як ацилюючі агенти найчастіше використовуються галогенангідриди кислот (ацилгалогеніди):



## 2. Реакції приєднання (А)

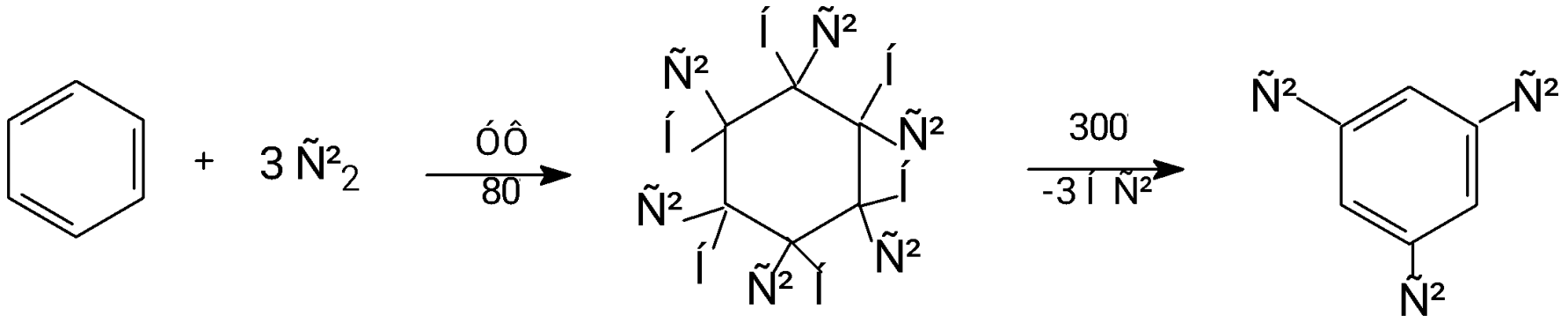
### • 2.1. Приєднання водню (гідрування)

Реакція має зворотній характер, протікає лише в присутності каталізаторів гідрування і має назву “зворотній каталіз Зелінського”.



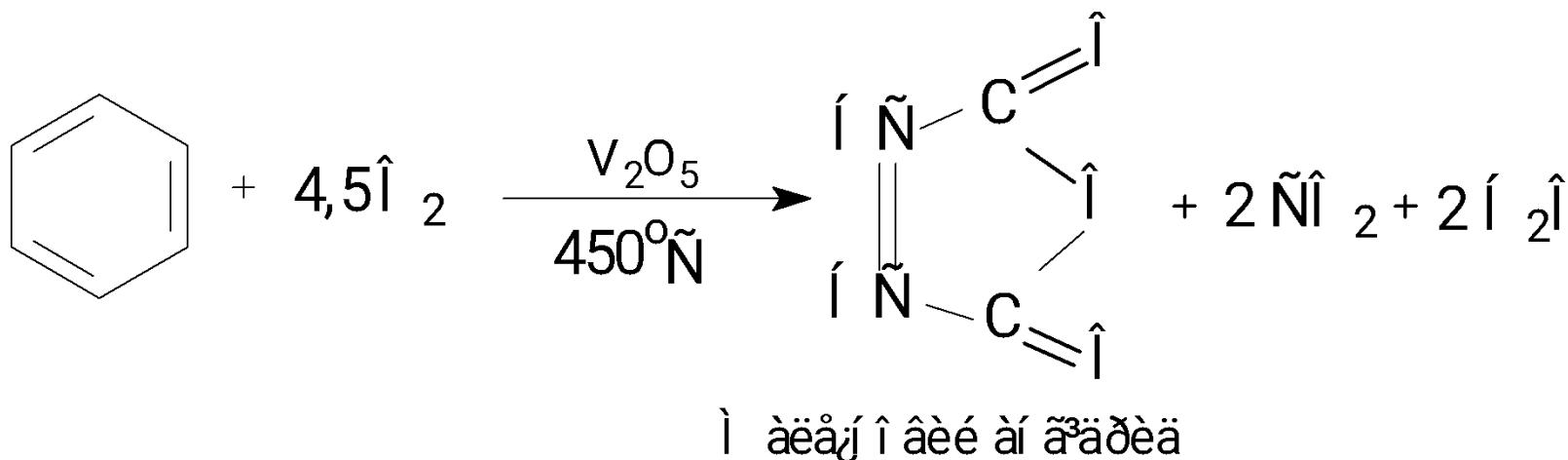
### • 2.2. Приєднання галогенів

- Під дією УФ-опромінення хлор приєднується до бензену за радикальним механізмом з утворенням 1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексану (“гексахлорану”).

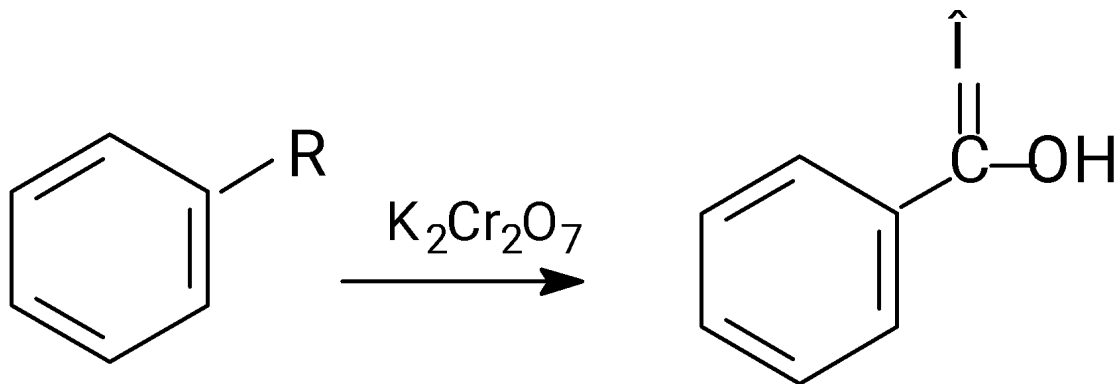
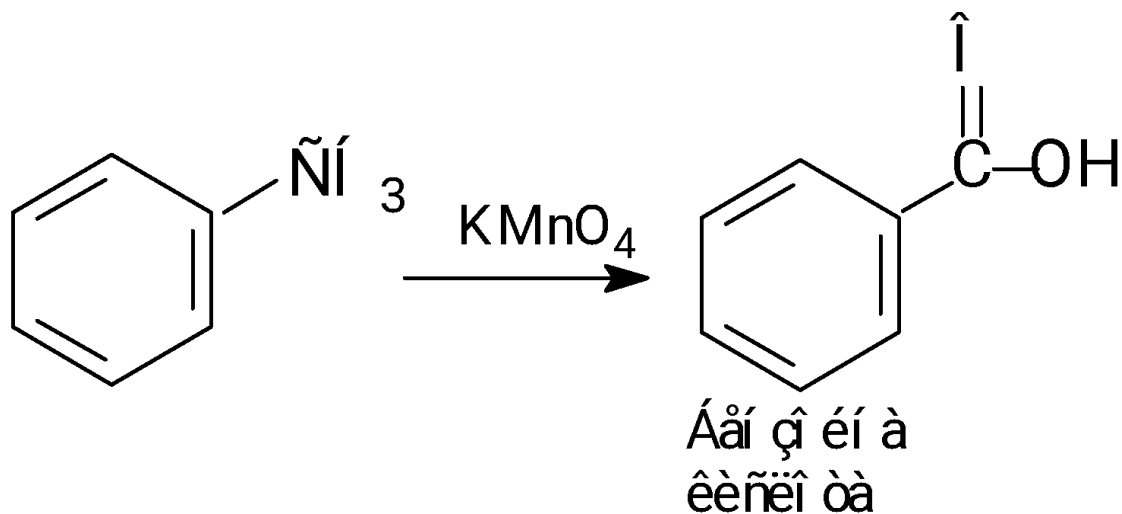


### 3. Реакції окиснення

Завдяки ароматичному характеру бензенове ядро дуже стійке до дії окисників. Незаміщений бензен не окиснюється навіть такими сильними окисниками, як  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$  тощо. Тільки при високій температурі в присутності ванадієвих каталізаторів бензен окиснюється киснем повітря з частковим руйнуванням ароматичного ядра і утворенням малеїнового ангідриду. Це основний промисловий спосіб одержання малеїнового ангідриду.

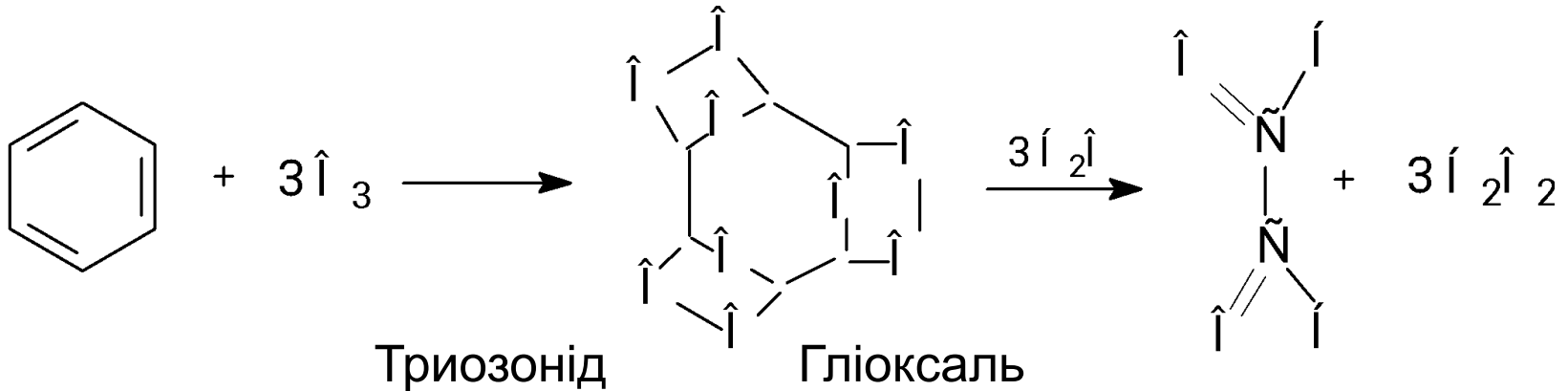


Але, якщо в бензеновому ядрі є алкільні радикали, то вони окиснюються доволі легко, причому незалежно від природи алкільного радикала, кінцевим продуктом окиснення завжди є бензойна кислота:



### 3.1. Озонування

Бензен і його гомологи окиснюються озоном. Реакція озонування застосовується з метою встановлення будови аренів. Вона має багато спільного з озонуванням алкенів за Гаррієсом. Як проміжний продукт утворюється триозонід, який легко гідролізується з утворенням трьох молекул гліоксалу.



## 4. Правила орієнтації в реакціях електрофільного заміщення

- В незаміщеному бензені всі шість атомів карбону рівноцінні, тому реакції заміщення протікають за участю будь якого з них.
- Якщо ж у бензеновому ядрі є замісник, то рівномірність розподілу електронної густини порушується і напрям атаки ядра реагента і сама швидкість його взаємодії з ядром замісника визначається як природою цього замісника, так і природою реагента.
- Механізм орієнтуючої дії замісника полягає як у зміні електронної густини у бензеновому кільці, так і у стабілізації або дестабілізації ним проміжного  $\sigma$ -комплексу, в основному, за рахунок прояву І- та М-ефектів.
- За впливом на розподіл електронної густини у бензеновому ядрі і за своєю орієнтуючою дією всі замісники поділяються на дві групи:

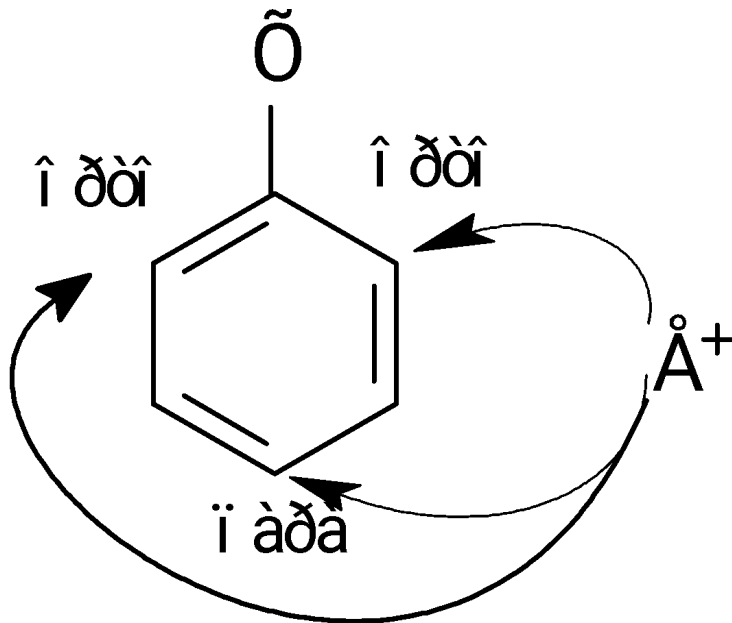
Замісники I-го роду (X) – електронодонорні.

- До них відносяться

$-\text{NH}_2$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{OR}$ ;  $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ ;  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ;  $-\text{CH}_3$  (алілі);  $-\text{F}$ ;  $-\text{Cl}$ ;  $-\text{Br}$ ;  $-\text{I}$ .

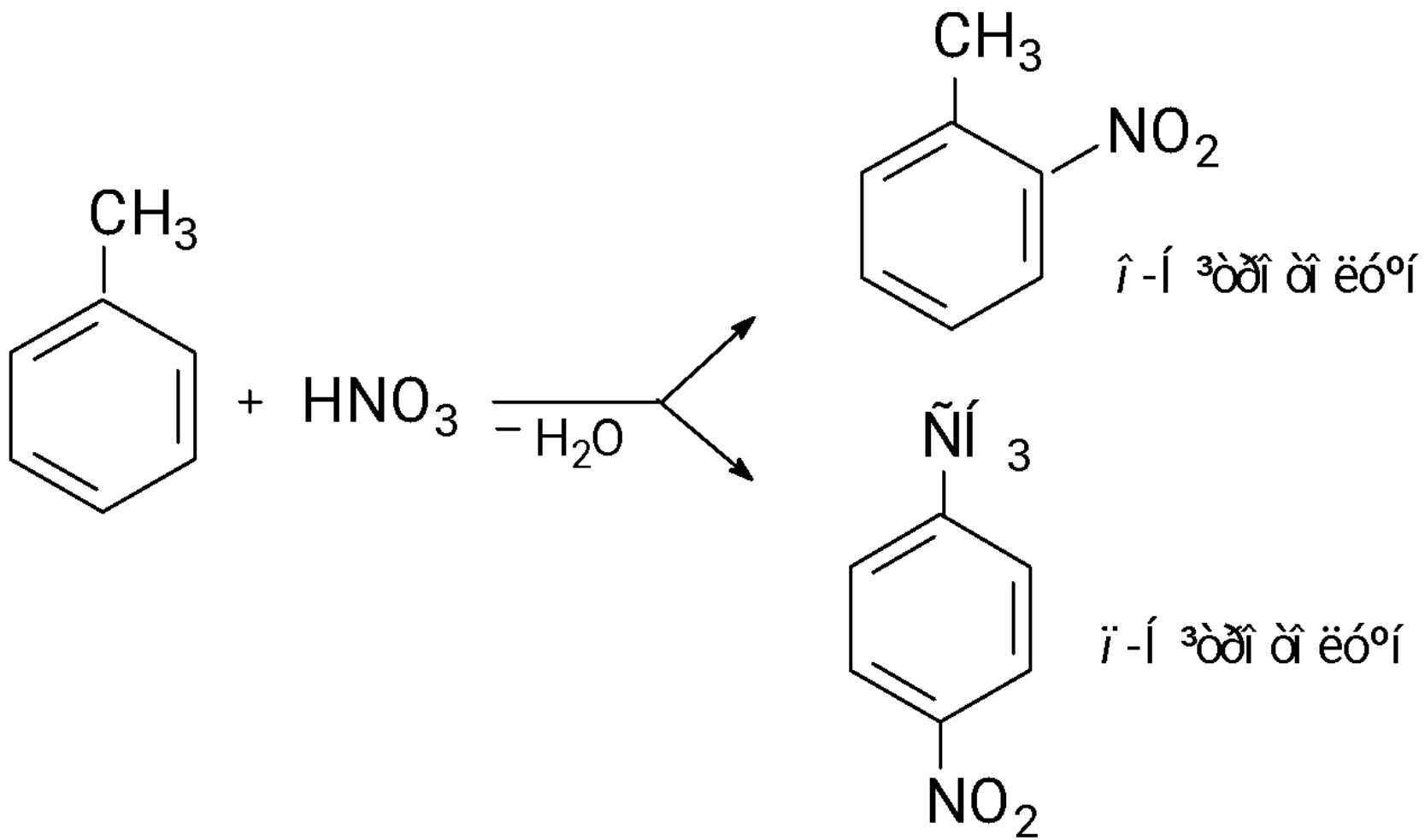
- Замісники I-го роду збільшують електронну густину на бензеновому кільці за рахунок +I або +M-ефектів. Всі алкільні групи проявляють +I-ефект, такі групи, як  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$ , галогени тощо, хоч характеризуються — I-ефектом, але проявляють значно сильніший +M-ефект і, в цілому, також збагачують ядро електронною густиною, причому, в найбільшій мірі електронна густина зростає на атомах вуглецю, що знаходяться в *орто*- та *пара*-положеннях по відношенню до замісника.

Ці замісники скеровують електрофіл (E) в *орто*- або *пара*-положення по відношенню до себе.



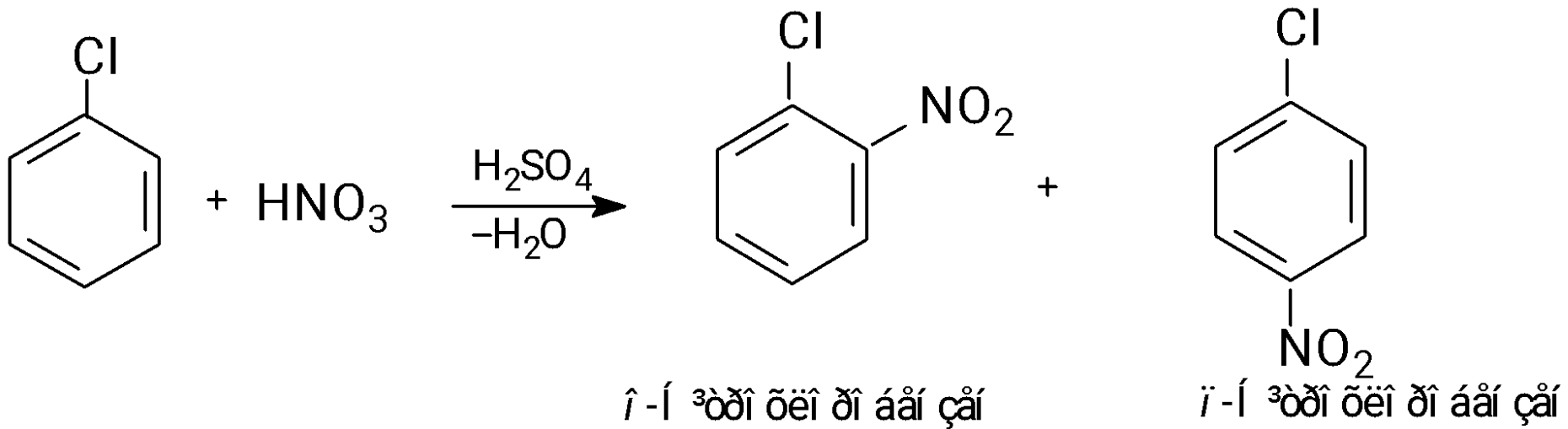
- Замісники I роду стабілізують  $\sigma$ -комплекс, причому найбільша стабілізуюча дія проявляється тоді, коли електрофіл входить в *о*- або *п*-положення по відношенню до замісника.
- До того ж, ці замісники (крім галогенів) полегшують протікання реакції електро-фільного заміщення.



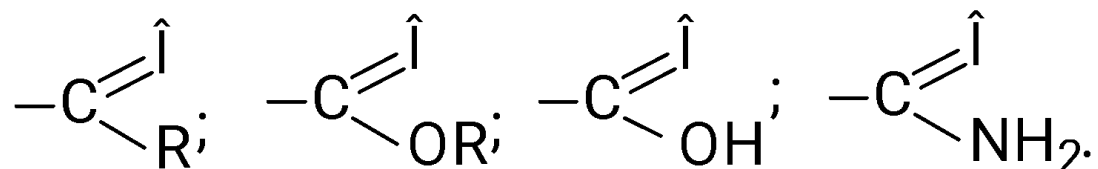
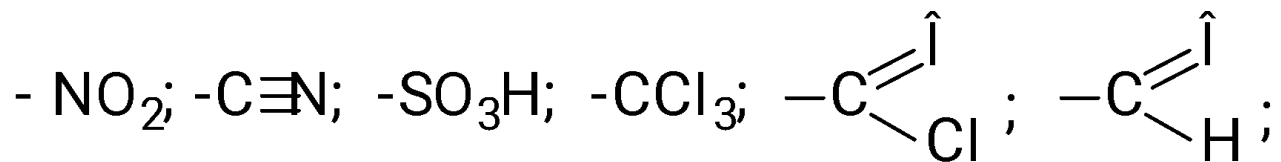


Галогени (F, Cl, Br, I) відносяться до так званих дезактивуючих замісників I-го роду. Вони хоч і є *орто*-, *пара*-орієнтованими, але сповільнюють реакції електрофільного заміщення за участю бензенового ядра.

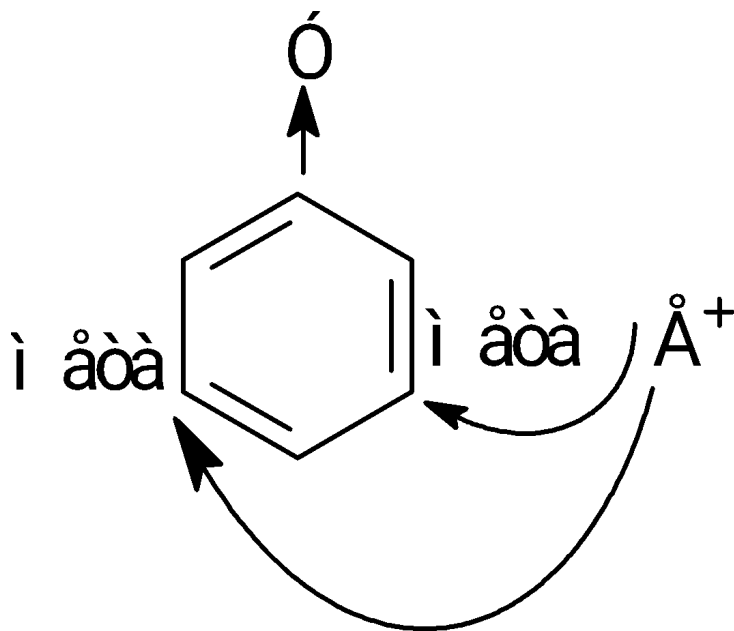
- Так, хлор орієнтує нітрогрупу в *орто*- і *пара*-положення, але швидкість нітрування хлоробензену в три рази менша, ніж бензену.



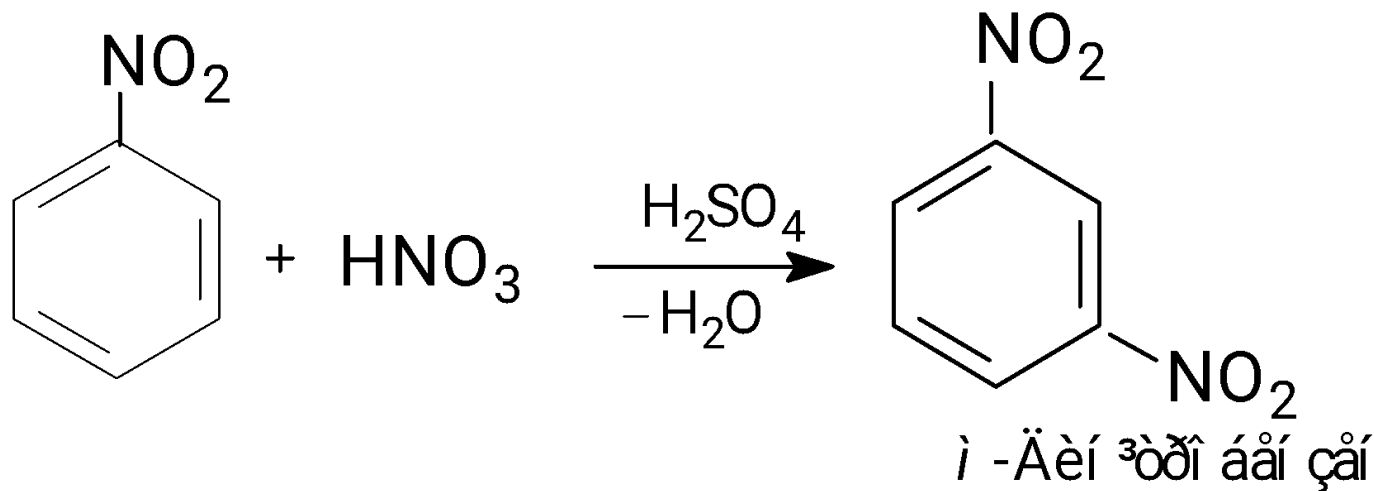
2. Замісники II роду (У) – електроноакцепторні. До них належать (в порядку зниження орієнтуючої дії):



- Ці замісники є **meta**-орієнтантами і значно пасивують бензенове ядро до дії електрофільних реагентів:



Наприклад, нітробензен нітрується в 10000000 разів повільніше, ніж бензен, причому, в ході процесу утворюється переважно *м*-динітробензен.



Замісники II-го роду, навпаки, зменшують електронну густину на бензеновому ядрі за рахунок —I та —M-ефектів. Їх дія також в найбільшій мірі проявляється в *о*- та *п*-положеннях, тому найвища електронна густина зберігається в *м*-положеннях.

- Замісники II роду дестабілізують  $\sigma$ -комплекс. Їх дестабілізуюча дія також буде найбільшою в *о*- або *п*-положеннях. Тому найстабільніший  $\sigma$ -комплекс – з електрофілом в *м*-положенні

## 5. Найважливіші представники аренів

- **Бензен.** Головними джерелами бензену є: кам'яновугільна смола, коксовий газ, а також процеси дегідроціклізації гексану і деметилування толуєну і ксилену.
- Бензен застосовують як розчинник, а також як важливу сировину в хімічній промисловості. З бензену отримують стирен (стирол), необхідний для виробництва пластмас і синтетичних каучуків типу СКС (кополімер 1,3-бутадієну і стирену).
- **Толуєн** отримують з кам'яновугільної смоли, а також реакцією дегідроціклізації гептану. Це розчинник і сировина для промислового органічного синтезу.