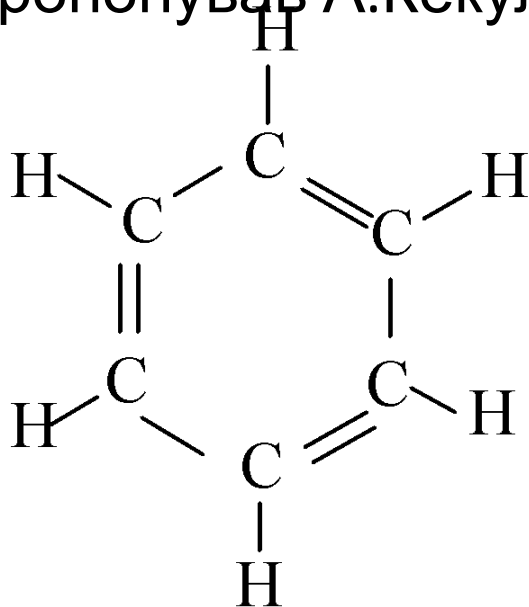
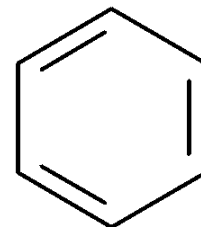


АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

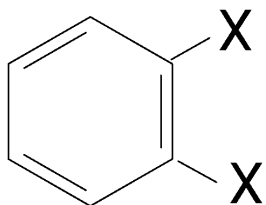
- Ароматичними вуглеводнями або **аренами** називаються сполуки карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійке циклічне угруповання - бензенове кільце (циклогексантиєновий цикл). Найпростіший представник аренів – **бензол** або **бензен**. Брутто-формула бензену (C_6H_6). Структурну формулу запропонував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



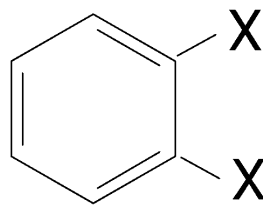
або



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



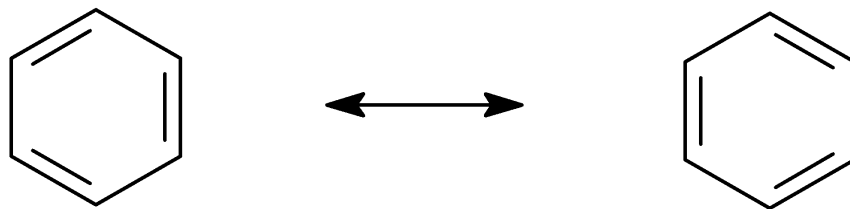
А



В

Проте всі спроби одержати такі ізомери виявилися безрезультатними.

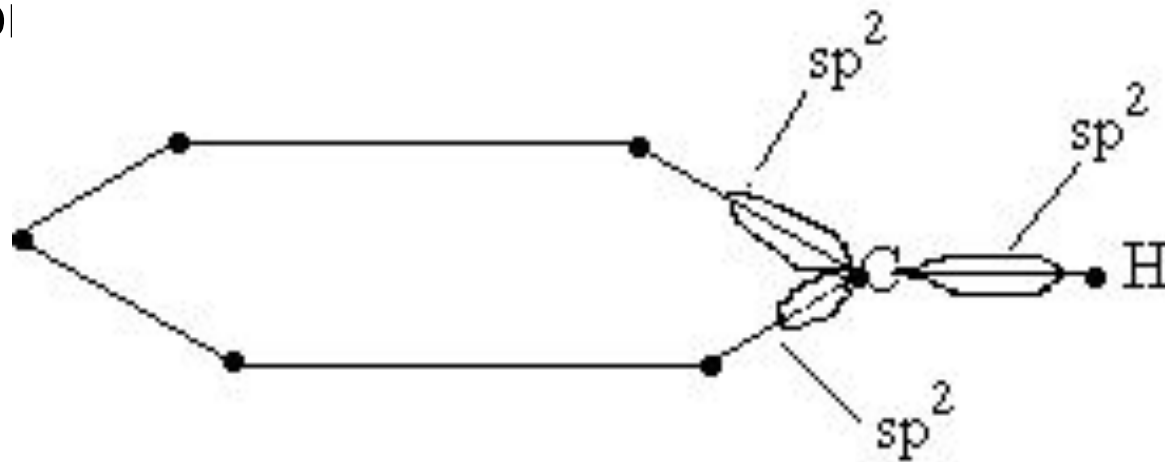
На основі цього Кекуле припустив, що у молекулі бензену немає фіксованих подвійних зв'язків і висунув ідею осциляції (постійного переходу) зв'язків.



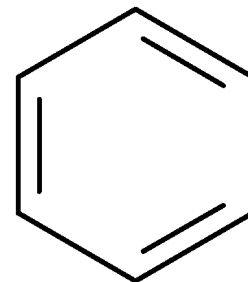
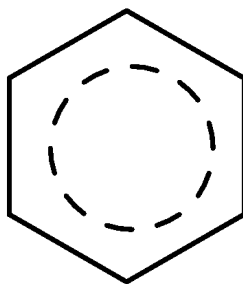
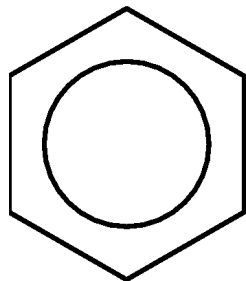
Сучасними фізичними методами встановлено, що молекула бензену має будову плоского шестикутника. Атоми вуглецю в бензені перебувають в sp^2 -гібридному стані.

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° одна відносно одної. Дві гібридні орбіталі кожен атом вуглецю витрачає на утворення σ -зв'язків з двома сусідніми атомами вуглецю, а третю на утворення σ -зв'язку з ато



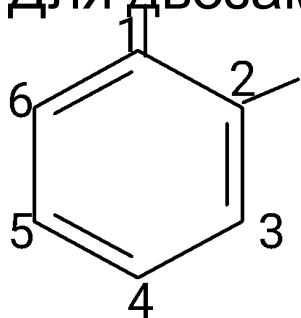
Для позначення бензену можна користуватися однією з формул, що відображає “проміжний” характер зв'язків:



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

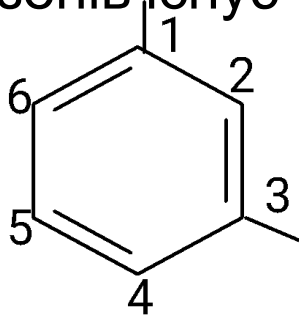
НОМЕНКЛАТУРА, ІЗОМЕРІЯ

- 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:



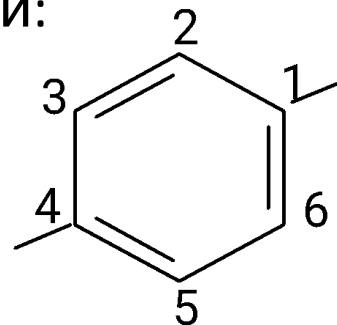
1,2-**Орто**-ізомер

або (**о**-)



1,3-**Мета**-ізомер

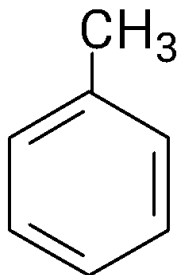
або (**м**-)



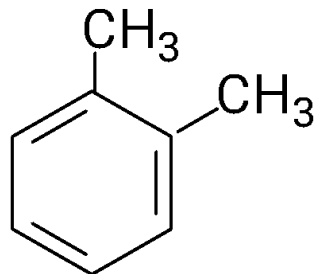
1,4-**Пара**-ізомер

або (**п** -)

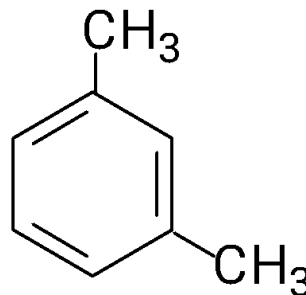
До найважливіших представників аренів відносяться:



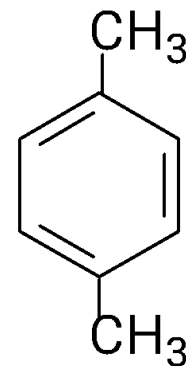
Метилбензен
(Толуєн)
(Толуол)



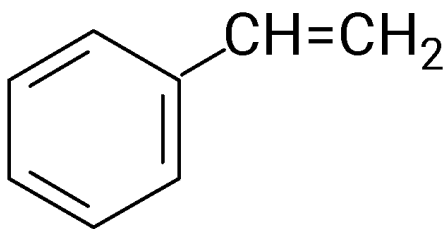
1,2-диметилбензен
o-Ксилен або
(*o*-Ксилол)



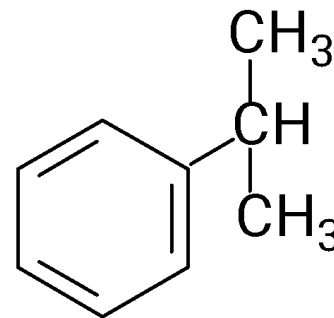
1,3-диметилбензен
m-Ксилен або
(*m*-Ксилол)



1,4-диметилбензен
n-Ксилен або
(*n*-Ксилол)

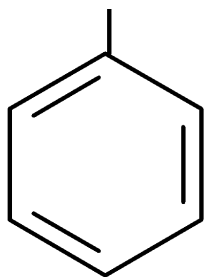


Стирен або вінілбензен
(Стирол)

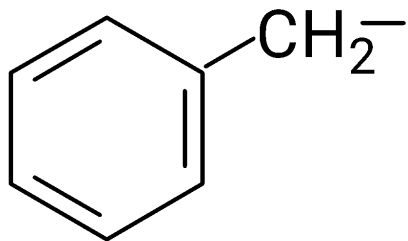


Кумен (ізопропілбензен)
(Кумол)

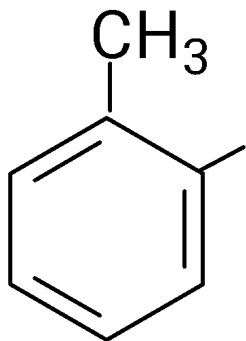
Ароматичні радикали називаються **арилами** (Ar) і мають закінчення **-ил(-іл)**.



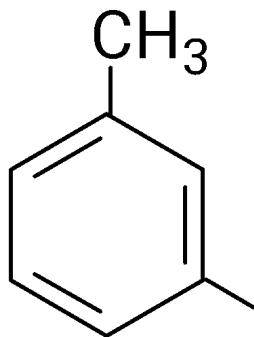
Феніл



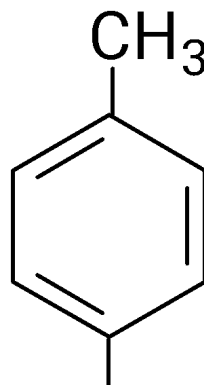
Бензил



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 м³ коксового газу міститься приблизно 30 г бензену і 10 г толуєну. У смолі крім бензену і толуєну містяться ксилени, феноли, поліциклічні ацени і гетероциклічні сполуки (всього понад 100 компонентів), які за необхідністю вилучають.

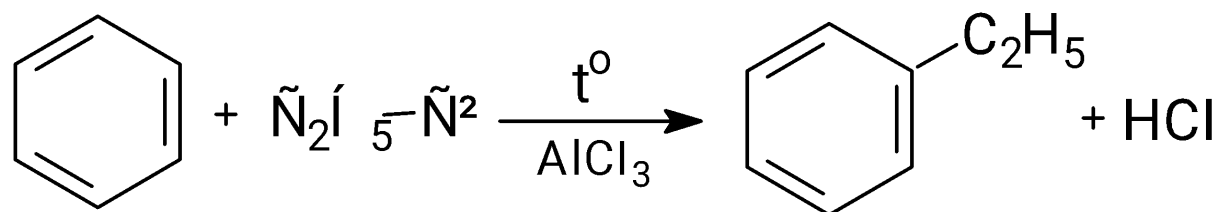
- ***1.2. Перегонка нафти***

Ацени 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).

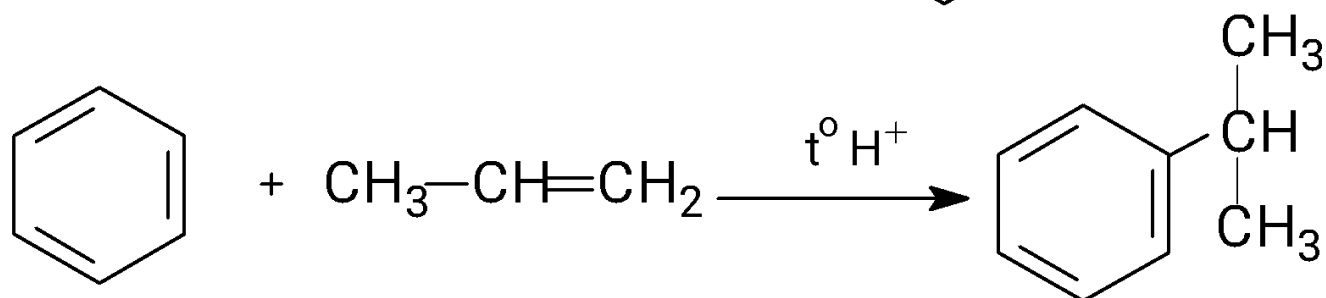
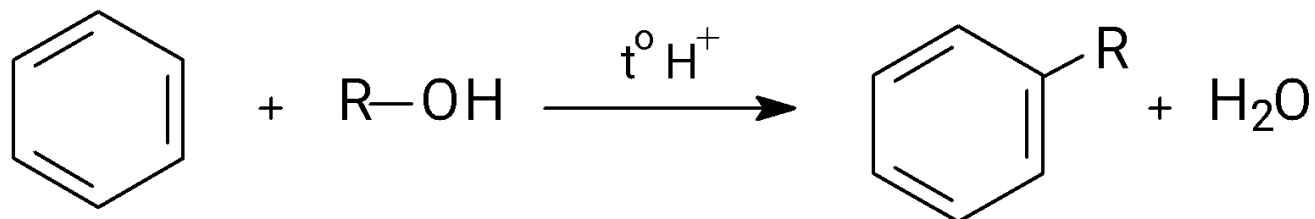
2. Лабораторні методи отримання аренів.

• 2.1. Алкілування бензену та його гомологів

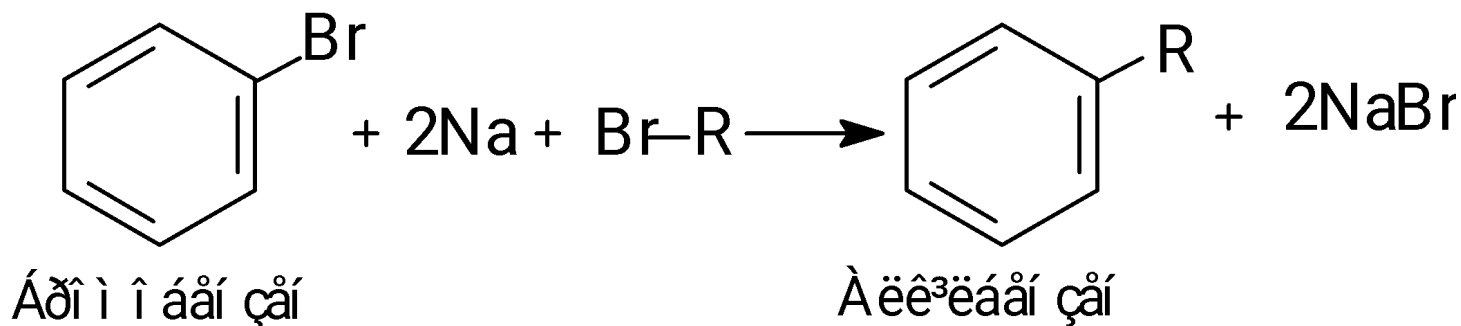
2.1.1. Реакція Ш.Фріделя-Дж.Крафтса (1877)



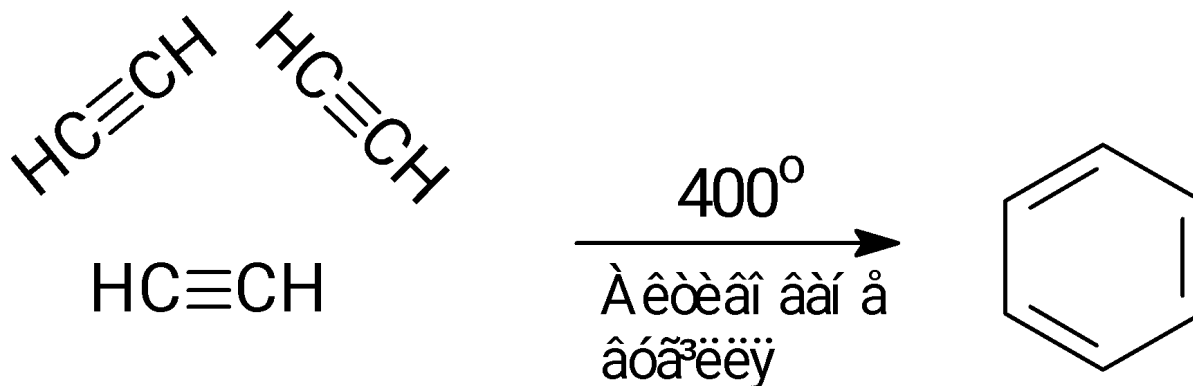
2.1.2. Бензен алкілується спиртами або алкенами при нагріванні, в присутності мінеральних кислот



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



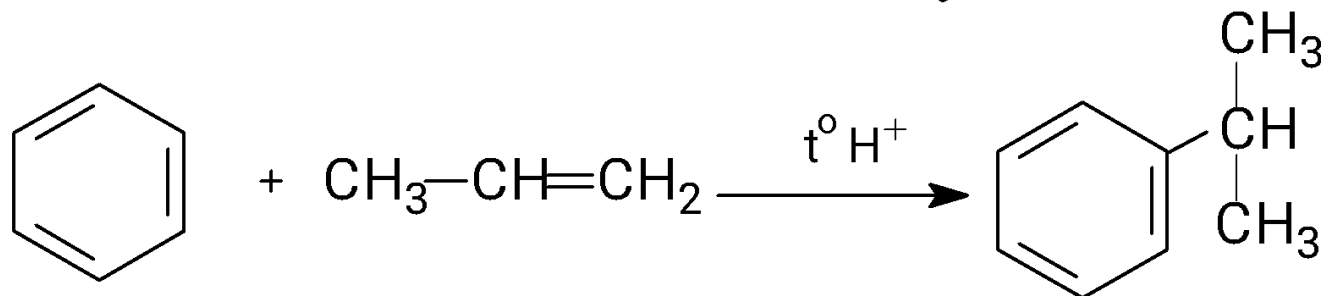
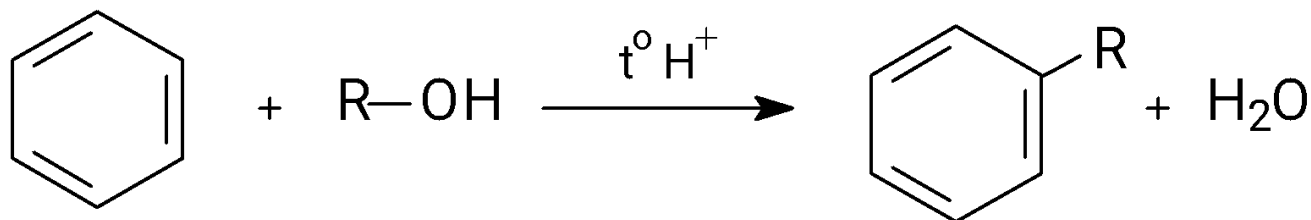
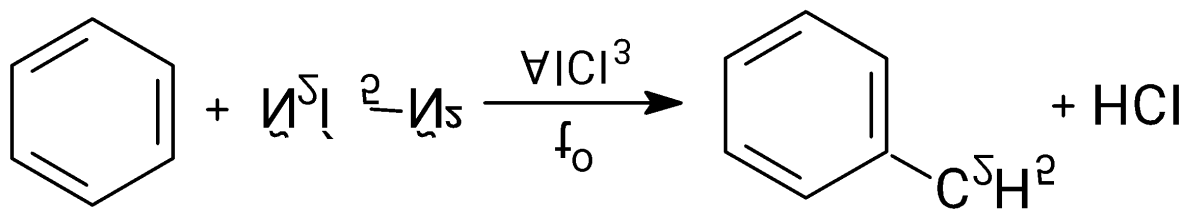
- **2.3. Циклотримеризація алкінів**



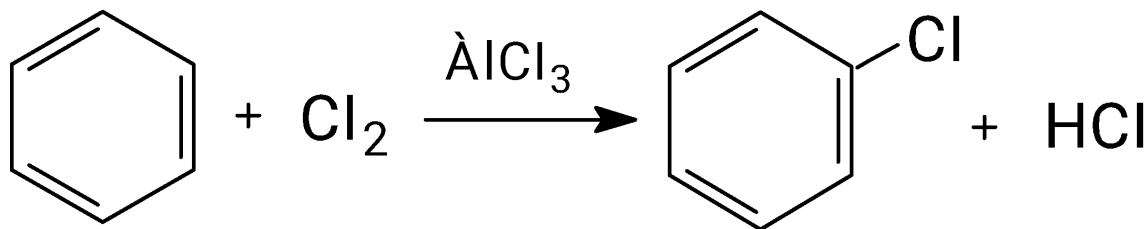
До важливіших реакцій електрофільного заміщення відносяться реакції алкілювання, галогенування, нітрування, сульфування, ацилювання тощо.

1.1.1. Алкілювання аренів

Арени алкілюються алкілгалогенідами, алкенами або спиртами.



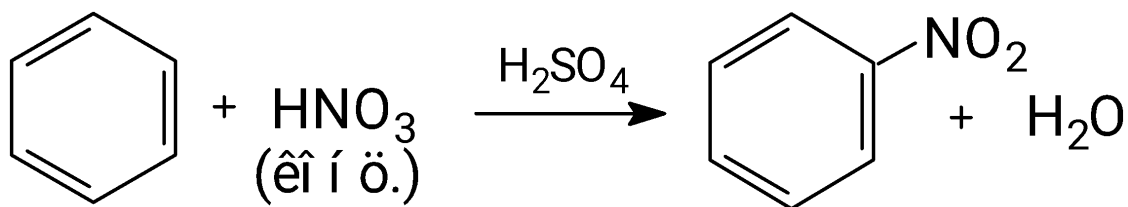
1.1.2. Галогенування аренів



Хлоробензен

1.1.3. Нітрування аренів

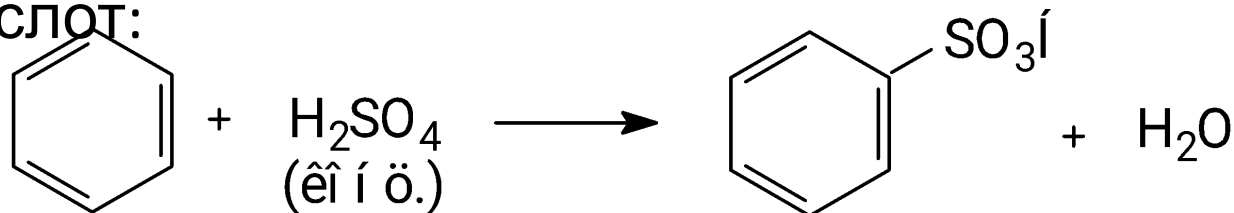
На відміну від алканів, арени не взаємодіють з розведеною нітратною кислотою. Бензен нітрується концентрованою нітратною кислотою або нітруючою сумішшю (суміш конц. HNO_3 і H_2SO_4).



Нітробензен

1.1.4. Сульфування аренів

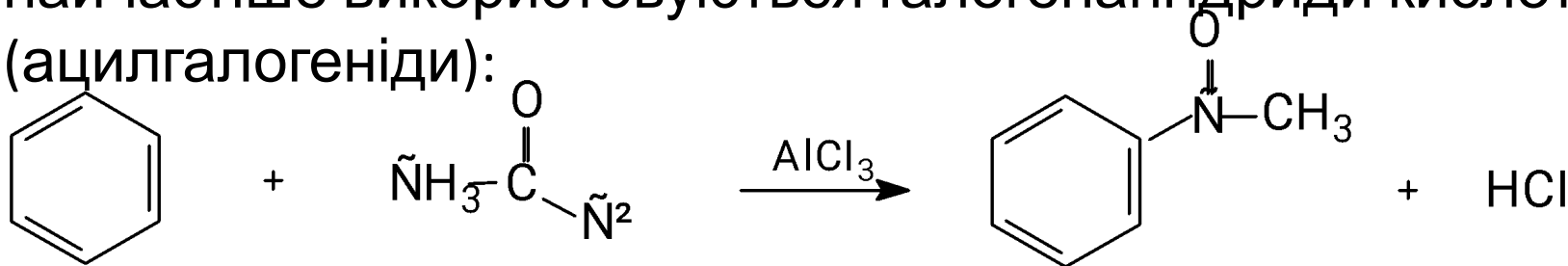
- Арени досить легко взаємодіють з концентрованою сульфатною кислотою з утворенням аренсульфонових кислот:



Бензенсульфонова кислота

1.1.5. Ацилювання аренів

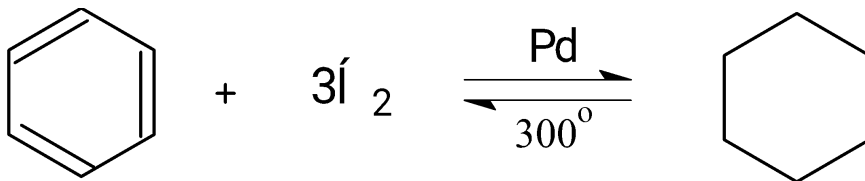
- Реакція протікає у присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (AlCl_3 , FeHAl_3 , BF_3 то-що). Як ацилюючі агенти найчастіше використовуються галогенангідриди кислот (ацилгалогеніди):



2. Реакції приєднання (А)

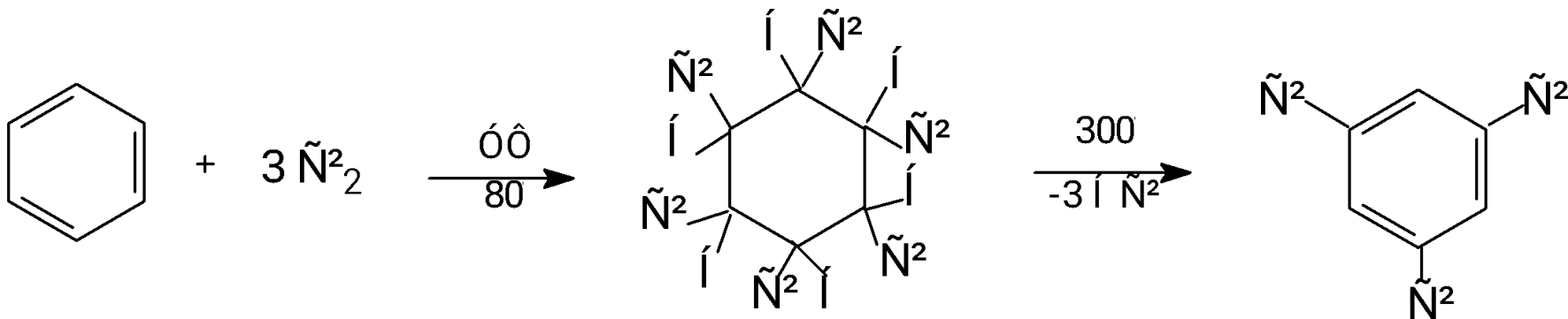
• 2.1. Приєднання водню (гідрування)

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



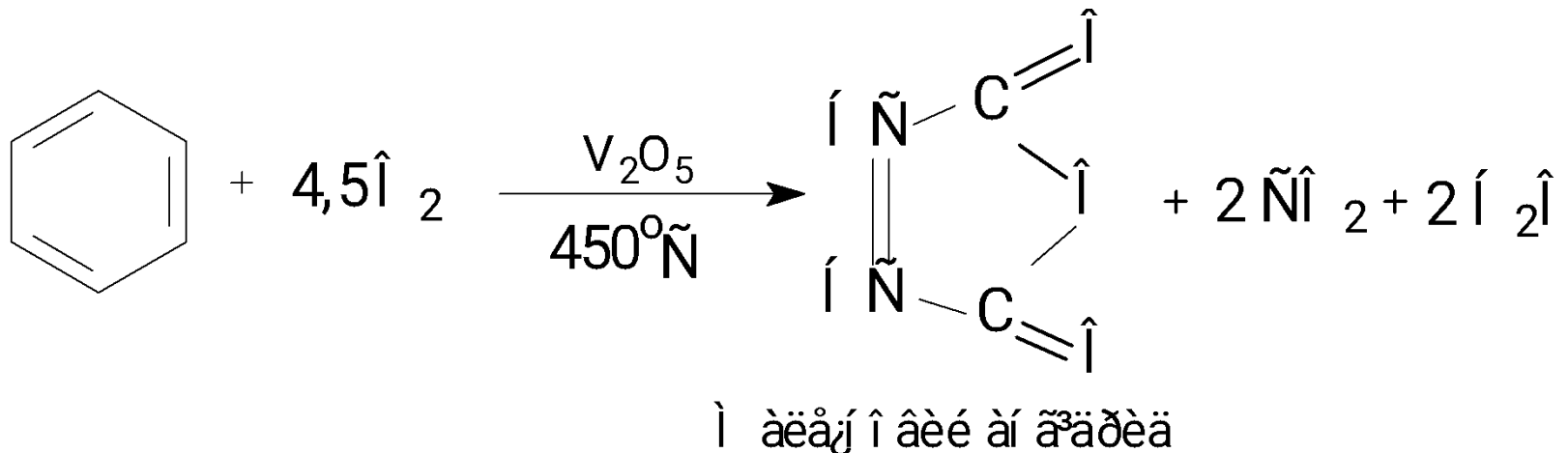
• 2.2. Приєднання галогенів

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

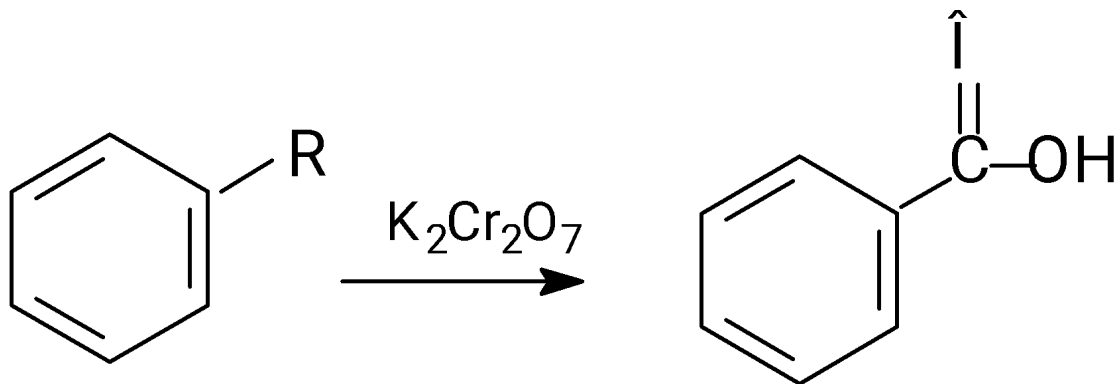
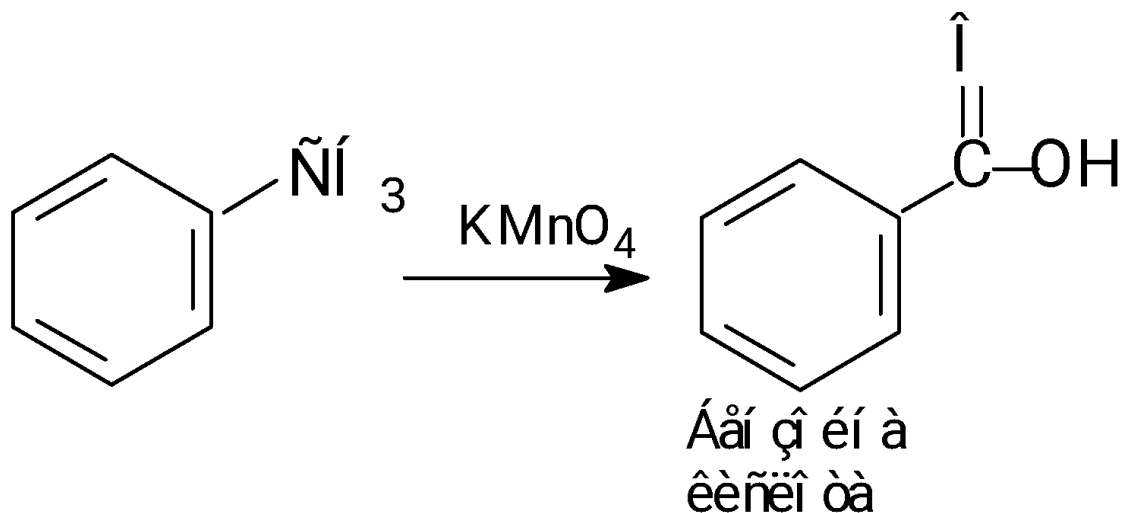


3. Реакції окиснення

Завдяки ароматичному характеру бензенове ядро дуже стійке до дії окисників. Незаміщений бензен не окиснюється навіть такими сильними окисниками, як KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 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.

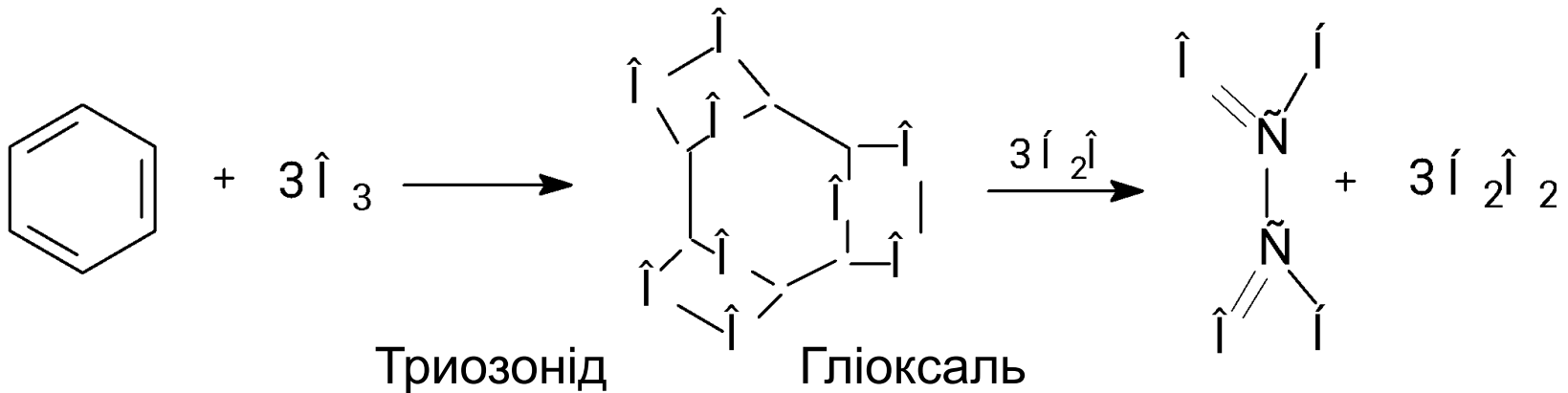


Але, якщо в бензеновому ядрі є алкільні радикали, то вони окиснюються доволі легко, причому незалежно від природи алкільного радикала, кінцевим продуктом окиснення завжди є бензойна кислота:



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 σ -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:

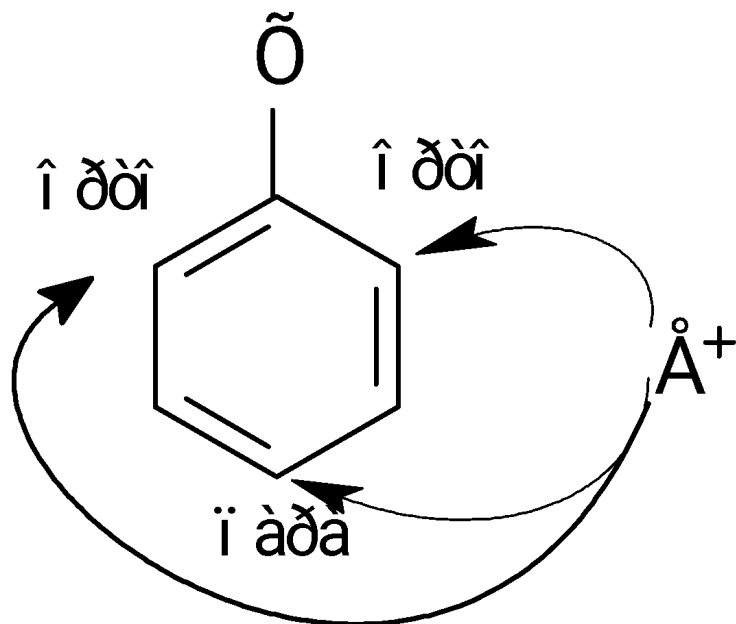
Замісники I-го роду (X) – електронодонорні.

- До них відносяться

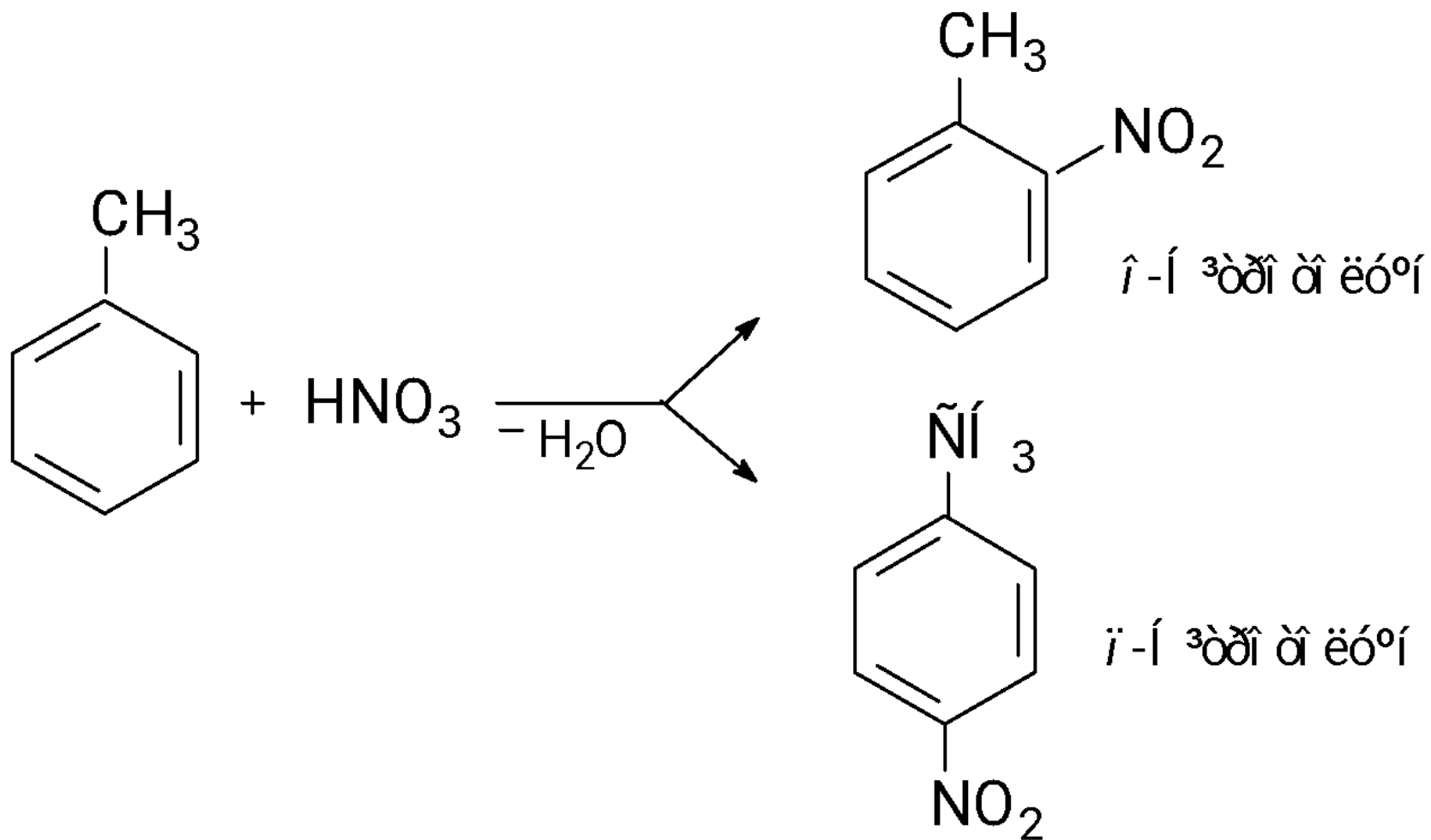
$-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{OR}$; $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}$; $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_3$ (аліфатичні); $-\text{F}$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{I}$.

- 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 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, 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.

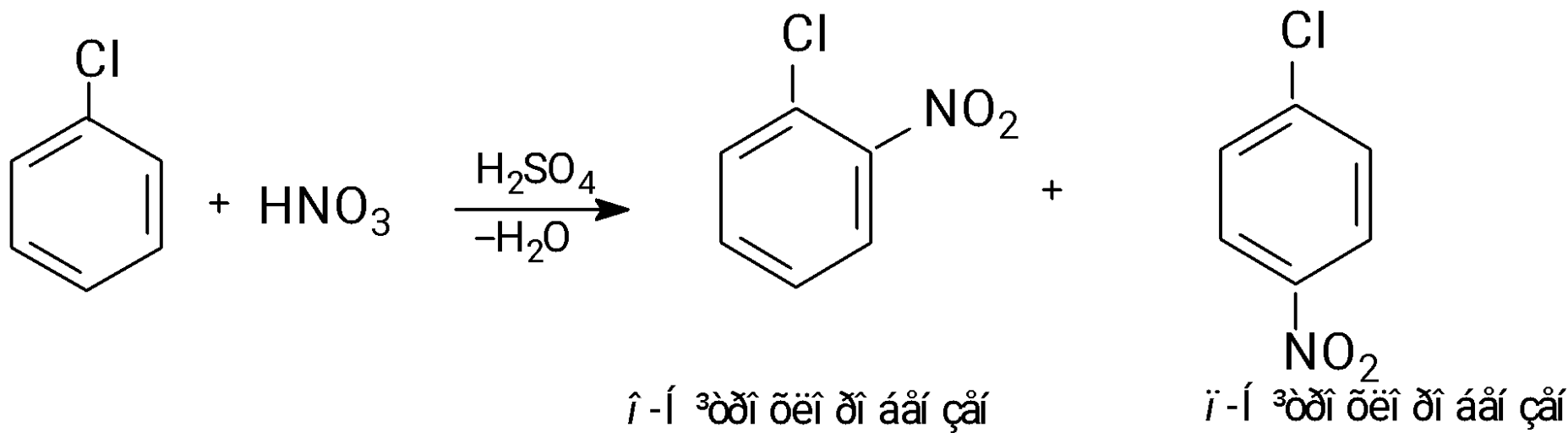


- Замісники I роду стабілізують σ -комплекс, причому найбільша стабілізуюча дія проявляється тоді, коли електрофіл входить в о- або л-положення по відношенню до замісника.
- До того ж, ці замісники (крім галогенів) полегшують протікання реакції електро-фільного заміщення.

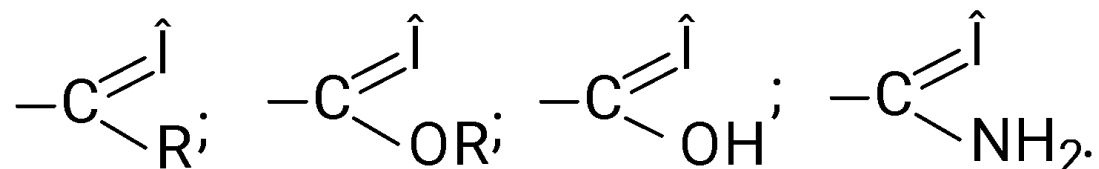
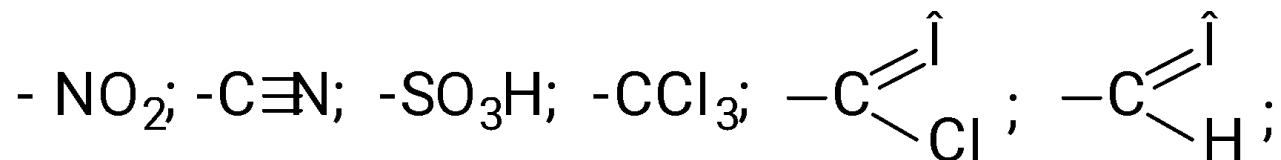


Галогени (F, Cl, Br, I) відносяться до так званих дезактивуючих замісників I-го роду. Вони хоч і є *орто*-, *пара*-орієнтованими, але сповільнюють реакції електрофільного заміщення за участю бензенового ядра.

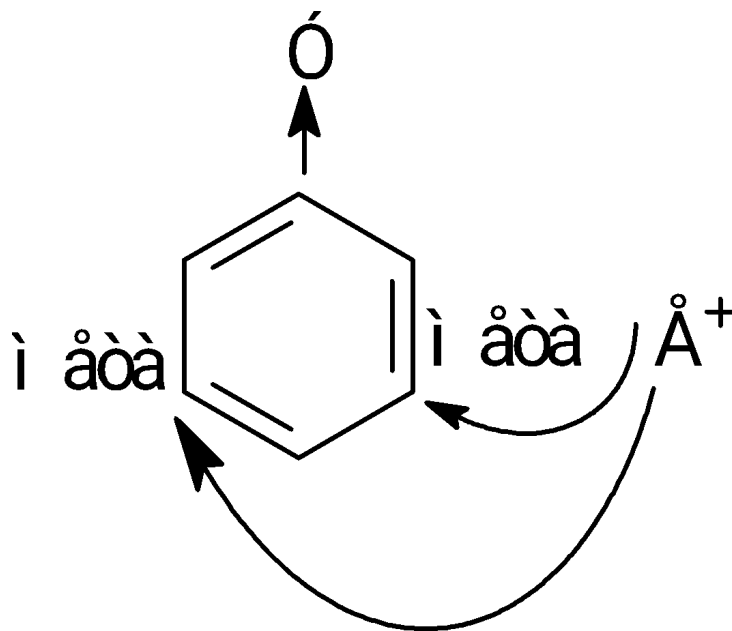
- Так, хлор орієнтує нітрогрупу в *орто*- і *пара*-положення, але швидкість нітрування хлоробензену в три рази менша, ніж бензену.



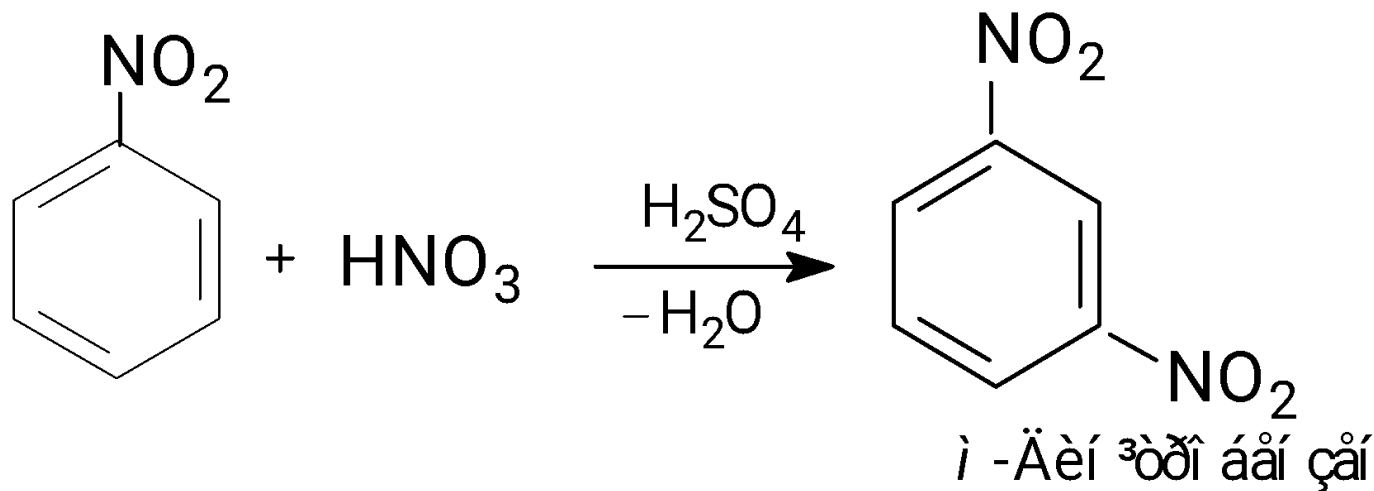
2. Замісники II роду (У) – електроноакцепторні. До них належать (в порядку зниження орієнтуючої дії):



- 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 $-\text{I}$ та $-\text{M}$ -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 σ -комплекс. Їх дестабілізуюча дія також буде найбільшою в *о*- або *п*-положеннях. Тому найстабільніший σ -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 син-тетичних каучуків типу СКС (кополімер 1,3-бутадієну і стирену).
- **Толуєн** отримують з кам'яновугільної смоли, а також реакцією дегідроциклізації гептану. Це розчинник і сировина для промислового органічного синтезу.