

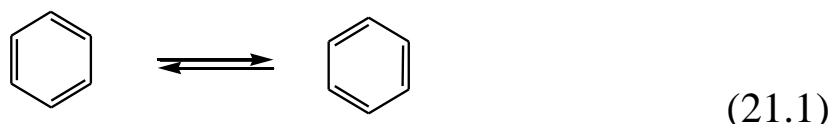
## ЛЕКЦІЯ №18

### РОЗДІЛ 21. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

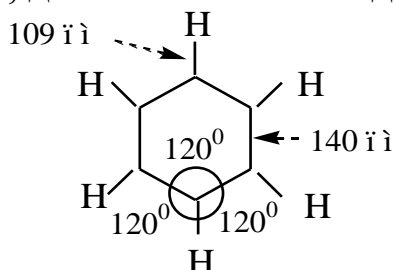
#### 21.1 Арени

*Ароматичними вуглеводнями* або *аренами* називаються сполуки карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійку циклічну групу – *бензенове кільце* (циклогексатрієновий цикл), яке володіє особливими фізичними й хімічними властивостями.

Формулу бензену ( $C_6H_6$ ) запропонував Кекуле (1865 р.). Проте, незважаючи на наявність трьох зв'язків  $-C=C-$ , для бензену не характерні реакції приєднання, а в основному – реакції заміщення. Крім того, він виявився термічно стійким. На основі цього Кекуле запропонував формулу, згідно з якою в молекулі бензену немає фіксованих подвійних зв'язків, і висунув ідею *осциляції (переходу) зв'язків*:

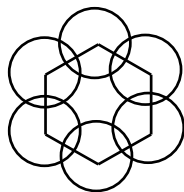


Сучасними фізичними методами встановлено, що молекула бензену має будову плоского шестикутника. Усі зв'язки між атомами карбону однакові, довжина яких складає 140 пм (1,4 Å):



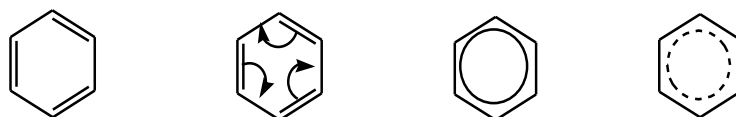
Під час гідрування бензену виділяється 208 кДж/моль, що значно менше ніж слід було б очікувати на основі розрахунку суми тепла, що виділяється при гідруванні циклогексатрієну (120 кДж/моль). Різниця теплот складає  $3 \cdot 120 - 208 = 152$  кДж/моль. Таку різницю між розрахованою й експериментальною величиною називають *енергією спряження* або *енергією резонансу*, яка свідчить про значну стабілізацію молекули бензену. Пояснення підвищеної стійкості молекули бензену в порівнянні з гіпотетичною молекулою циклогексатрієну з ізольованими подвійними зв'язками варто шукати в особливостях будови бензену. Атом карбону в бензені перебуває в

$sp^2$ -гібридному стані, а 6  $p$ -електронів, що залишились (їх ще називають  $\pi$ -електронами), розташовані перпендикулярно до площини кільця, їх осі паралельні одна до одної й утворюють єдину електронну хмару ( $\pi$ -хмара):



вид зверху

Тому можна стверджувати, що в молекулі бензену немає автономних  $\pi$ - і  $\sigma$ -зв'язків, а відбувається їх делокалізація або вирівнювання. Утворення такої електронної хмари з рівномірним розподілом електронної густини між усіма шістьма атомами карбону викликає особливі властивості бензену (“ароматичний” характер). Існують такі способи написання формули бензену:



формули Кекуле

Суть поняття “ароматичний” характер або “ароматичність” включає:

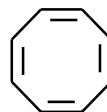
- 1) делокалізацію  $\pi$ -електронів у плоскій, замкнутій системі;
- 2) схильність до реакцій заміщення, а не приєднання;
- 3) високу стійкість ароматичних сполук;
- 4) підпорядкування правилу Хюккеля.

Е. Хюккель на основі квантово-механічних розрахунків сформулював правило, за яким замкнуті циклічні сполуки з кратними зв'язками можуть володіти ароматичним характером за умови, що вони містять  $4n+2$   $\pi$ -електронів, де  $n=0,1,2,3\dots$  – натуральний ряд цілих чисел.

Наприклад, у циклобутадієні число  $\pi$ -електронів становить 4, а в циклооктатетраєні – 8:



циклобутадієн



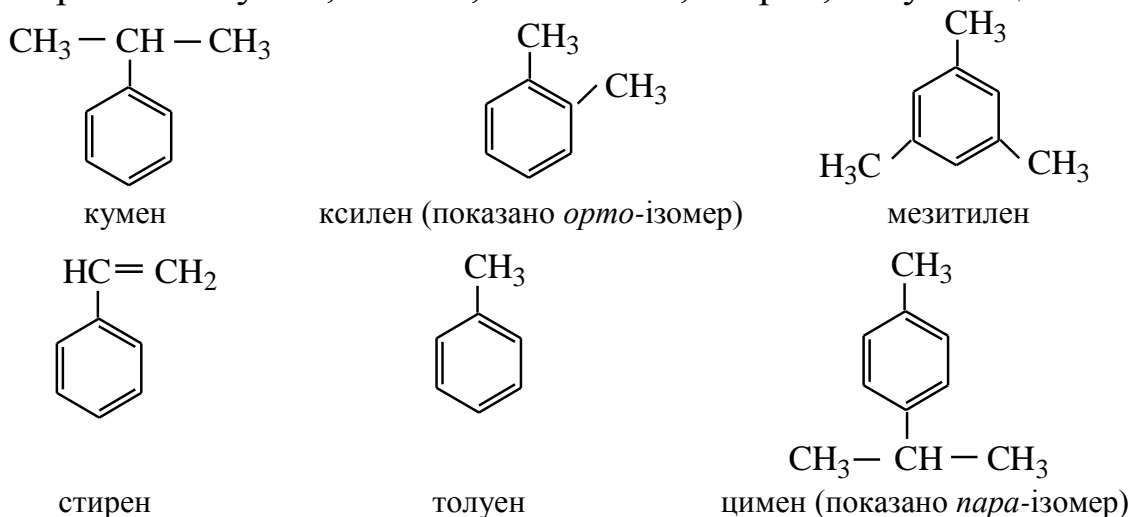
циклооктатетраєн

Тому вони не володіють ароматичними властивостями, це так звані *антиароматичні сполуки*.

У бензені число  $\pi$ -електронів, як уже вказувалося, становить 6 ( $n=1$ ). Правилу Хюккеля підпорядковуються і сполуки, що не є похідними бензену, так звані *бензоїдні ароматичні сполуки*, наприклад:

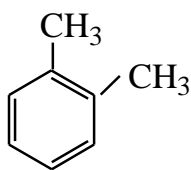


**Ізомерія і номенклатура.** Для ароматичних сполук до цього часу зберегли й використовують у великій кількості тривіальні назви. За правилами IUPAC збережено тривіальні назви: для незаміщеної сполуки – “бензен”, для моноциклічних, заміщених ароматичних гідрокарбонів – кумен, ксилен, мезитилен, стирен, толуен і цимен.

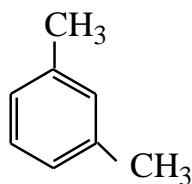


Інші моноциклічні заміщені гідрокарбони називають як похідні бензену або однієї з перелічених сполук. Вживаються, але не рекомендовані, назви ароматичних сполук, узяті з російської мови із суфіксом “ол”: бензол, кумол, ксилол, стирол, толуол і цимол.

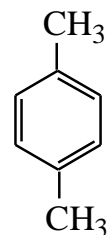
Положення замісників указують цифрами, за винятком тих випадків, коли при наявності всього двох замісників замість 1,2-, 1,3- або 1,4- можуть бути поставлені позначення *о*- (*орто*), *м*- (*мета*) і *п*- (*пара*) відповідно. Для двозаміщеного бензену-ксилену існують три ізомери:



*o*-ксилен (*орто*-ізомер)

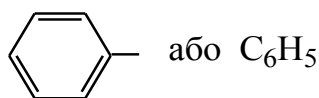


*m*-ксилен (*мета*-ізомер)



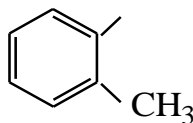
*p*-ксилен (*пара*-ізомер)

Радикали ароматичних гідрокарбонів, що найчастіше вживаються, перелічені нижче. Атом карбону, який несе вільну валентність, позначають номером 1:

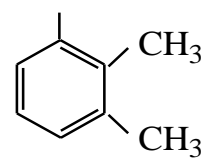


або  $C_6H_5$

феніл



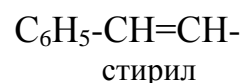
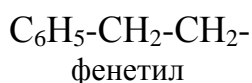
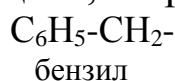
толіл (показано *o*-ізомер)



ксиліл (показано 2,3-ізомер)

Оскільки зберігається назва “фенілен” (*o*-, *m*- або *p*-) для радикалу  $C_6H_4$ -, двовалентні похідні бензену називають як заміщені феніленові радикали.

Для радикалів, які мають єдину вільну валентність у бічному ланцюзі, зберігають такі тривіальні назви:



### 21.1.1 Методи одержання аренів

#### 1. Отримання з природних джерел:

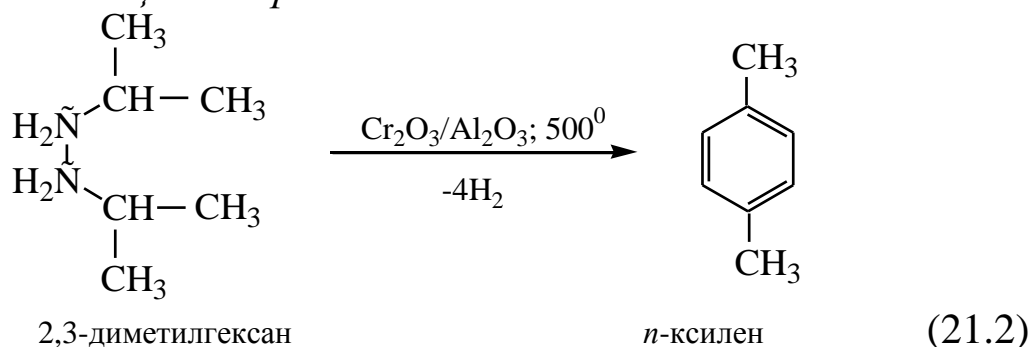
##### а) суха перегонка (без доступу повітря) кам'яного вугілля.

Вугілля за температури 900–1200°C розщеплюється на коксовий газ, кам'яновугільну смолу й кокс. У 1 м<sup>3</sup> коксового газу, що складається переважно з  $CH_4$ ,  $CH_2=CH_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_3H_6$ , міститься приблизно тільки 30 г бензену і 10 г толуену. У смолі, крім бензену й толуену, містяться ксилени, феноли, поліциклічні ацени та гетероциклічні сполуки (усього більше 100 компонентів), які за потреби виділяють;

**б) переробка нафти.** Ацени можуть бути виділені шляхом перегонки деяких сортів нафти (ароматичної), а також шляхом її піролізу (нагрів до 700–800°C) і каталітичного крекінгу (ароматизації) нафти. Крім того, можлива дегідрогенізація аліциклічних сполук (циклогексану), які виділяються з нафти.

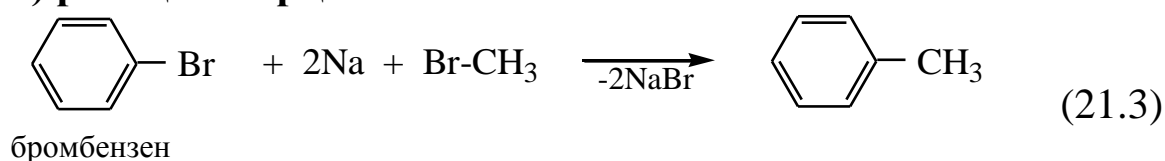
#### 2. Дегідроциклізація алканів (Казанський, Плате, Зелінський).

У випадку нафтового джерела таких алканів процес називається *ароматизацією нафти*:

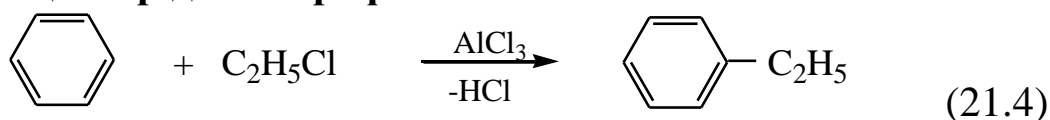


### 3. Алкілювання бензену і його гомологів:

#### а) реакція Вюрца–Фіттига:

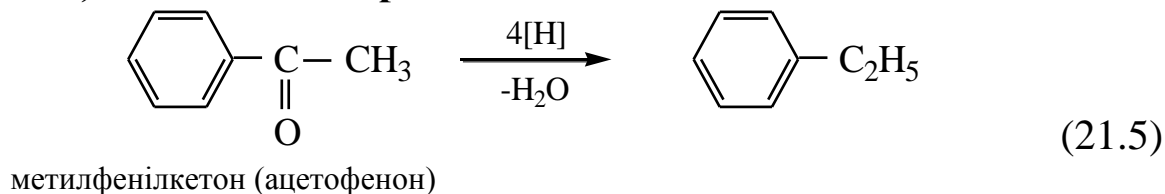


#### б) реакція Фріделя–Крафтса:

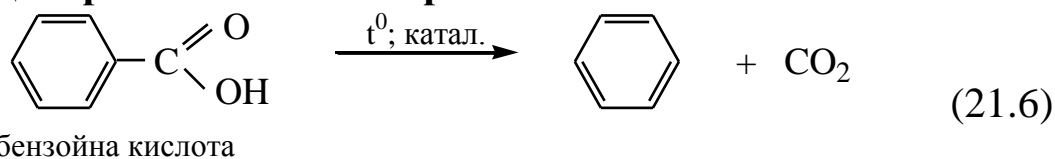


### 4. Синтез з оксигеновмісних аренів:

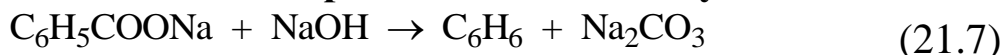
#### а) відновлення ароматичних кетонів:



#### б) декарбоксілювання аренових кислот:



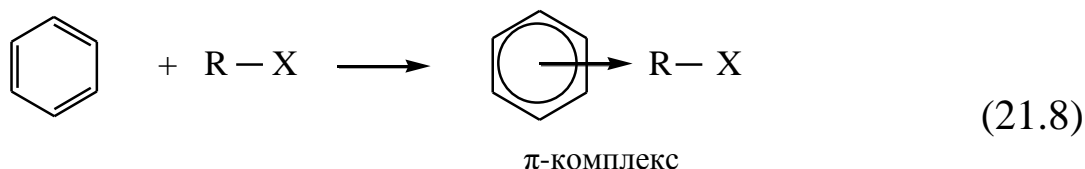
#### в) сплавлення солей аренових кислот із лугами:



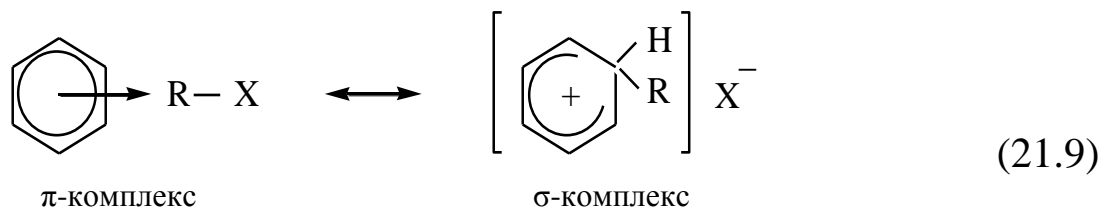
## 21.1.2 Хімічні властивості аренів

Для аренів найбільш характерні реакції заміщення.

**I. Реакції електрофільного заміщення  $S_E$ .** Реакції  $S_E$  мають іонний характер і протікають у дві стадії. Вони мають багато спільного з реакціями електрофільного приєднання до алкенів (частина 1, розділ 5). На першій стадії швидко проходить утворення  $\pi$ -комплексу:



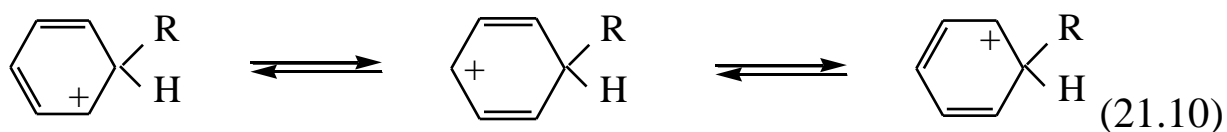
На другій стадії π-комплекс переходить у σ-комплекс.



При цьому 2 *p*-електрони ароматичного секстету виходять зі спряження й утворюють новий σ-зв'язок (C-R), а решта 4 *p*-електрони перерозподіляються між п'ятьма атомами карбону. σ-Комплекс являє собою спряжений карбокатион без ароматичних властивостей, де 5 атомів карбону знаходяться в *sp*<sup>2</sup>-гібридному стані, а один – у *sp*<sup>3</sup>-гібридному стані. Обидва замісники R і H лежать у площині, яка перпендикулярна площині бензенового кільця.

Утворення σ-комплексу не потребує значної затрати енергії, і це не перехідний стан молекули, а реальний проміжний комплекс. Тим не менше σ-комплекс малостабільний у порівнянні з вихідною ароматичною структурою і легко перетворюється в бензенове кільце шляхом відщеплення, як правило, протону (H<sup>+</sup>).

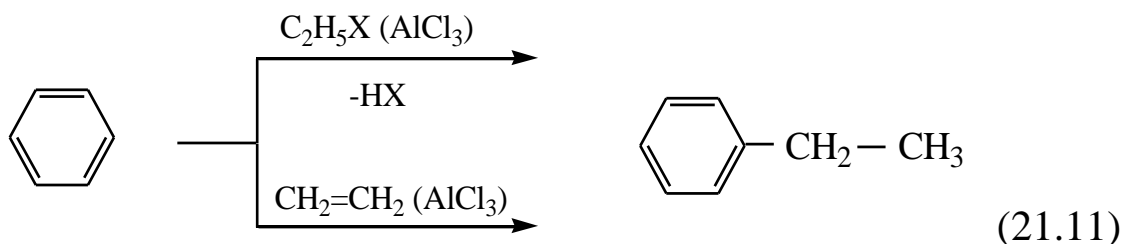
Розподіл електронної густини спряженого карбокатиона (циклогексادیєніл-катиона) у σ-комплексі можна зобразити трьома резонансними (граничними) структурами:



Унаслідок незначної енергії активації утворення π-комплексу він незначно впливає на напрям реакції заміщення. Тому π-комплекс часто не враховується, а розглядаються тільки умови утворення σ-комплексу.

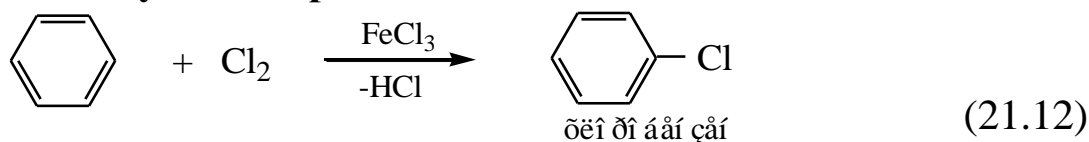
До найважливіших реакцій електрофільного заміщення належать реакції алкілювання, галогенування, нітрування, сульфонування й ацилювання.

### 1. Алкілювання аренів (див. реакцію Фріделя–Крафтса):

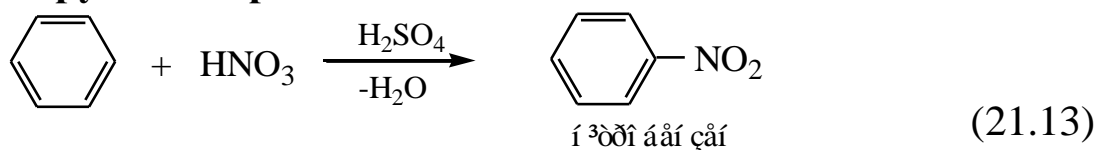


Бензен алкілується важче, ніж його гомолог – толуен.

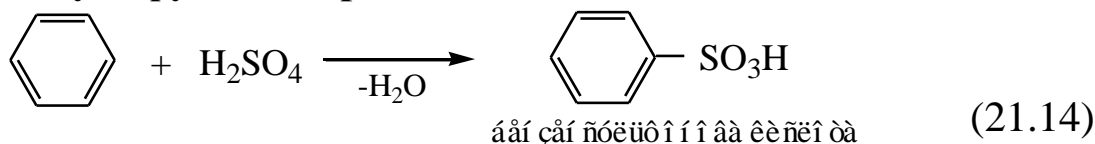
## 2. Галогенування аренів:



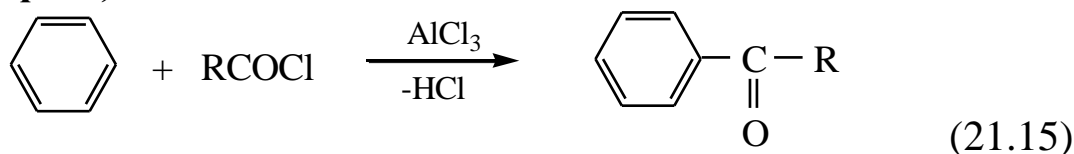
## 3. Нітрування аренів:



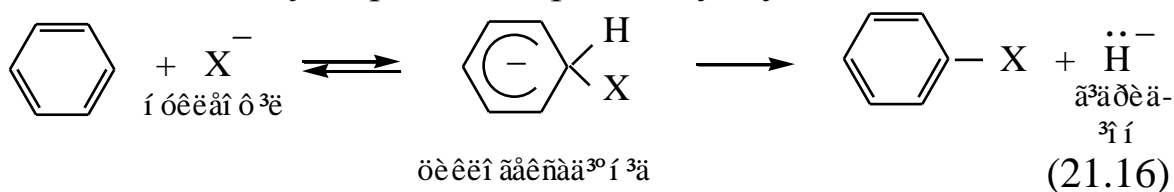
## 4. Сульфування аренів:



## 5. Ацилювання аренів (у присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса):

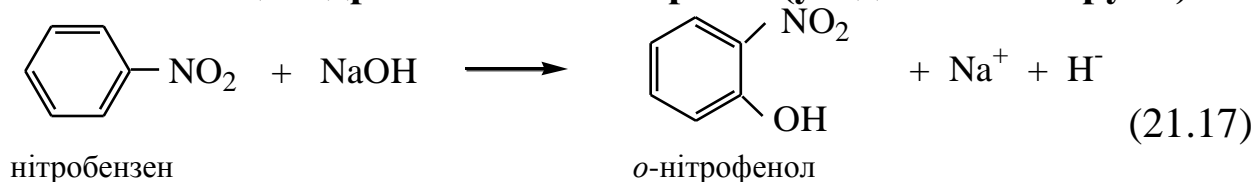


**II. Реакції нуклеофільного заміщення S<sub>N</sub>.** Незаміщений бензен із нуклеофільними реагентами не взаємодіє, тому що циклогексадієнід, що утворюється при цьому, дуже нестабільний:



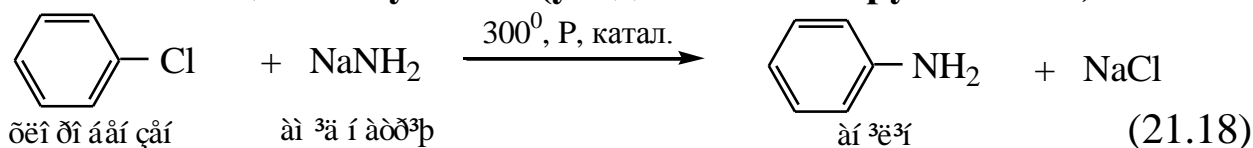
Арени здатні реагувати із сильними нуклеофілами в разі наявності в бензеновому ядрі електроноакцепторних груп, наприклад, NO<sub>2</sub>-групи.

## 1. Реакції гідроксилювання аренів (уведення ОН-групи):

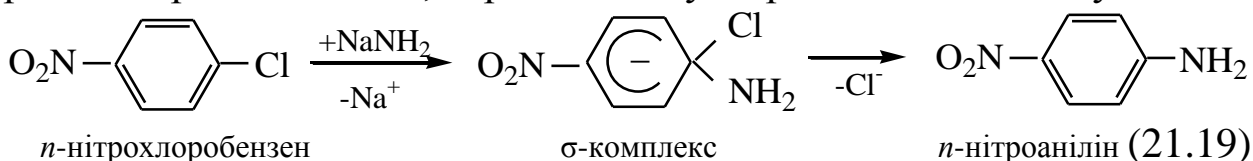


Ще легше реакція протікає, коли в ароматичному кільці знаходяться два або три електроноакцепторні замісники.

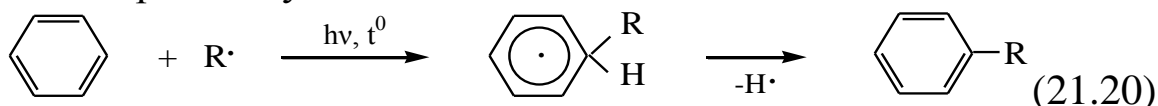
## 2. Реакція амінування (уведення аміногрупи – NH<sub>2</sub>):



Указана реакція протікає важко, у жорстких умовах. За введення в *o*-або *n*-положення до галогену електроноакцепторних груп реакція протікає легше, через стадію утворення  $\sigma$ -комплексу:



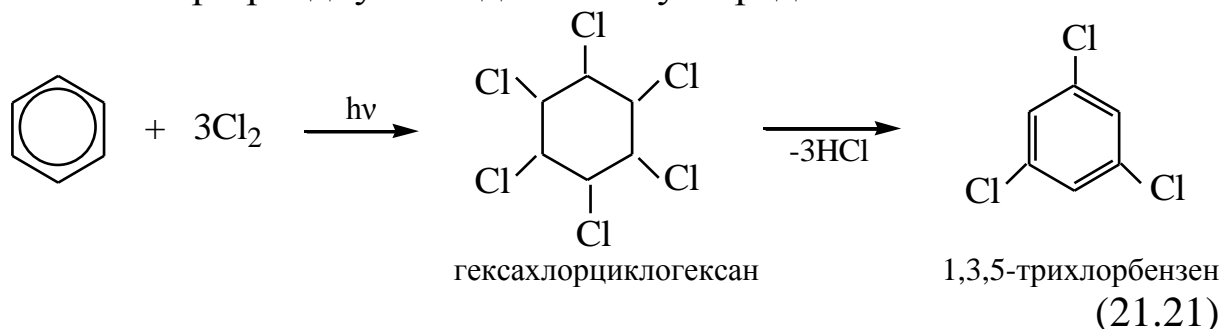
**III. Реакції радикального заміщення S<sub>R</sub>.** Бензен є відносно інертним до реакції S<sub>R</sub>, що пояснюється малою стабільністю проміжного радикалу:



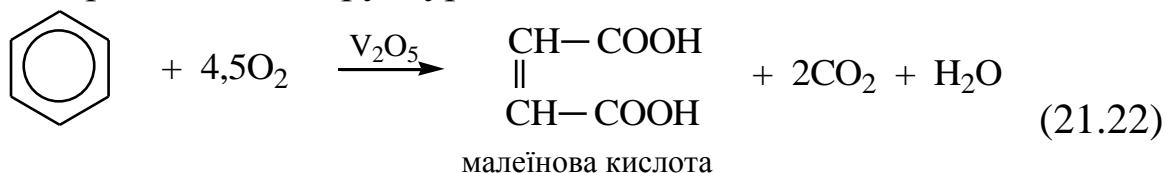
## IV. Реакції приєднання.

1. Приєднання водню (гідрування) (частина 2, розділ 3).

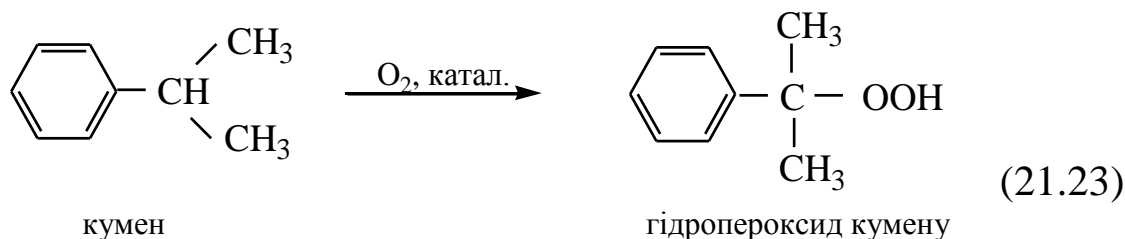
2. Приєднання галогенів. На світлі або під дією УФ-опромінення хлор приєднується до бензену за радикальним механізмом:



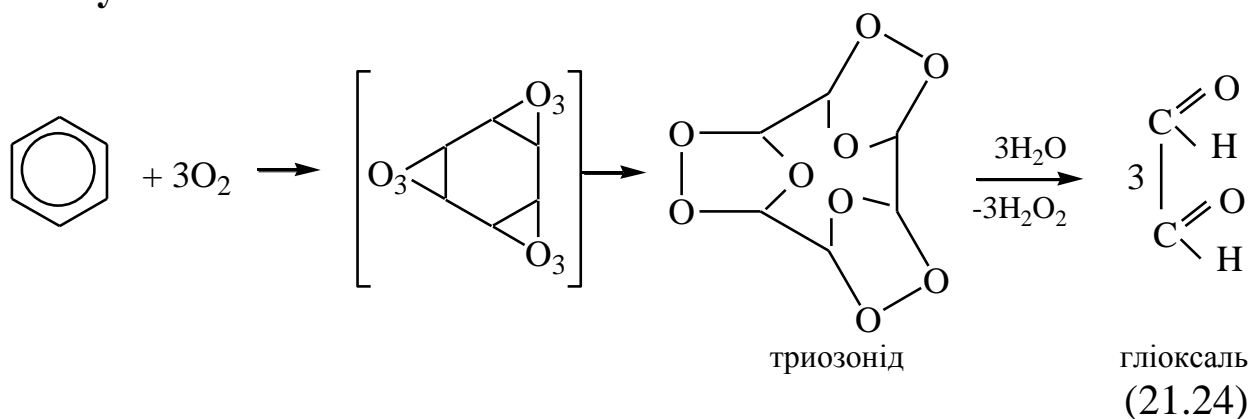
**V. Реакції окиснення.** У силу ароматичного характеру бензенного ядра останній не окиснюється навіть HNO<sub>3</sub>. Тільки в присутності каталізаторів типу V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> протікає реакція, яка має промислове значення. Гомологи бензену окиснюються легше, зі збереженням ароматичної структури:







### Озонування:



### 21.1.3 Теорія заміщення в ароматичному ядрі

Якщо в бензеновому ядрі перебуває який-небудь замісник, то входження тої чи іншої групи проходить селективно, залежно від природи замісника.

Реакційна здатність атома карбону в бензеновому кільці визначається:

- 1) положенням і природою вже наявного замісника;
- 2) природою діючого реагенту (електрофіл чи нуклеофіл);
- 3) умовами проведення реакції.

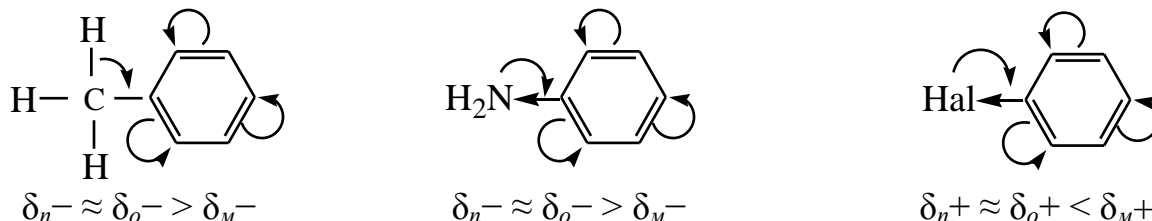
Присутність замісників порушує рівномірний розподіл електронної густини й по кільцю з'являється полярність – *альтернуючий ефект* ( $\pm\sigma$ ).

Усі відомі замісники поділяють на дві групи.

#### I. Замісники I роду (*o*-, *p*-орієнтанти в реакціях електрофільного заміщення):

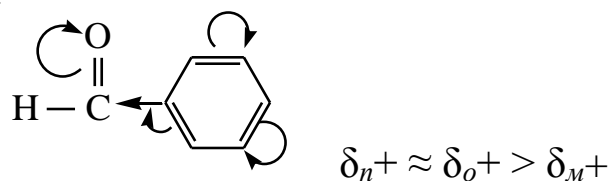
- замісники, які мають  $+I$  ефект і не мають  $M$ -ефекту. До цієї групи належать алкільні групи, які направляють електрофільний замісник переважно в *орто*- і *пара*-положення й дещо полегшують його входження;
- замісники, які мають незначний  $-I$  ефект і великий  $+M$  ефект. Сюди належать групи  $-OH$  і  $-OAlk$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHAlk$  і  $-N(Alk)_2$ . Ці

- замісники значно прискорюють реакції електрофільного заміщення і направляють новий замісник в *орто*- і *пара*-положення;
- замісники, які мають великий  $-I$  ефект і невеликий  $+M$  ефект. Сюди належать галогени. Унаслідок великого  $-I$  ефекту, галогени затруднюють протікання реакції  $S_E$ , але направляють заміщення в *орто*- і *пара*-положення:



## II. Замісники II роду (*м*-орієнтанти в реакціях електрофільного заміщення):

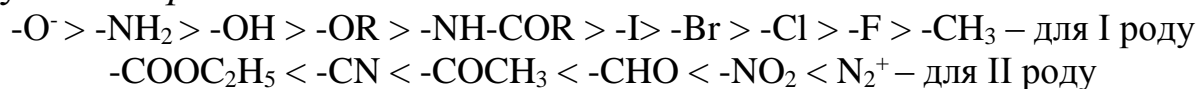
- замісники, які мають  $-I$  і  $-M$  ефекти. Сюди належать групи  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COAlk}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CON}(\text{Alk})_2$ . Ці замісники сильно затруднюють протікання реакції  $S_E$  і направляють замісник переважно в *мета*-положення:



- замісники, які мають  $-I$  ефект і  $M$  ефект, що дорівнює нулю. Сюди належать групи  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CCl}_3$ . Ці замісники сильно утруднюють протікання реакцій  $S_E$  і направляють замісник у *мета*-положення.

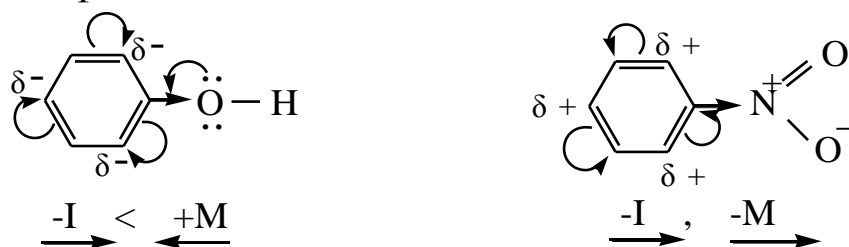
Крім указаних двох груп замісників, є замісники змішаного характеру, що мають одночасно як  $+I$ , так і  $-I$  ефект, але  $M$ -ефект, який дорівнює нулю. Сюди належать групи  $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CHCl}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . Ці замісники дещо сповільнюють реакцію  $S_E$  і дають у різних співвідношеннях суміші трьох ізомерів.

За силою орієнтувального заміщення замісники розташовуються в *ряди Голлемана*:

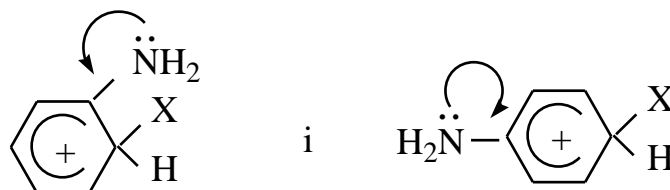


Замісники, які знаходяться в бензеновому кільці, можуть взаємодіяти з існуючими двома шляхами: 1 – за рахунок індукційного

ефекту ( $\pm I$ ) і 2 – за рахунок мезомерного ефекту ( $\pm M$ ). Напрямок цих електронних ефектів може збігатися або не збігатися:



У випадку збігу напрямів зміщення електронної густини вирішальне значення має мезомерний ефект. Вирішальним фактором, який визначає напрям реакції електрофільного заміщення, є вплив замісника на стійкість утвореного проміжного  $\sigma$ -комплексу. Так, замісники I роду, які володіють, як правило,  $+I$  і  $+M$ -ефектом, підвищують стійкість  $\sigma$ -комплексу в *o*- і *n*-положеннях, завдяки частковій компенсації позитивного заряду за рахунок  $+I$  і  $+M$ -ефекту замісника. При цьому в *m*-положенні X-замісник у спряженні участі не бере:

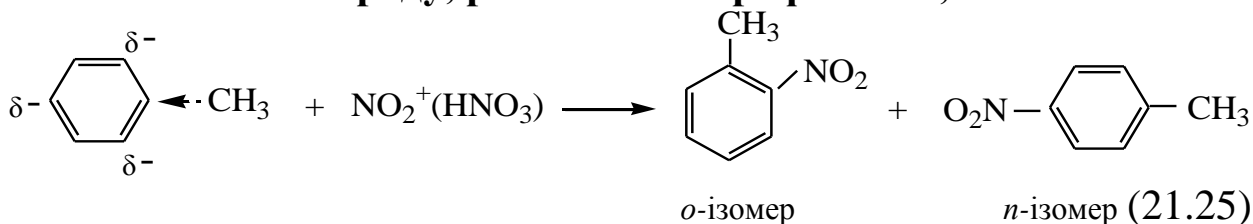


Більш стійкі під час введення замісників II роду ( $-I$ ,  $-M$ -ефект)  $\sigma$ -комплекси в реакціях  $S_E$  утворюються, якщо замісники знаходяться в *m*-положенні.

У випадку реакцій нуклеофільного заміщення визначальними будуть фактори, які стабілізують негативно заряджений проміжний комплекс. Електроноакцепторні замісники, які знаходяться в *орто*- і *пара*-положенні відносно місця заміщення, значною мірою полегшують нуклеофільне заміщення. Послідовність зміни реакційної здатності галогенів в арилгалогенідах у реакціях  $S_N$ , зазвичай, така:  $F \gg Cl > Br > I$ .

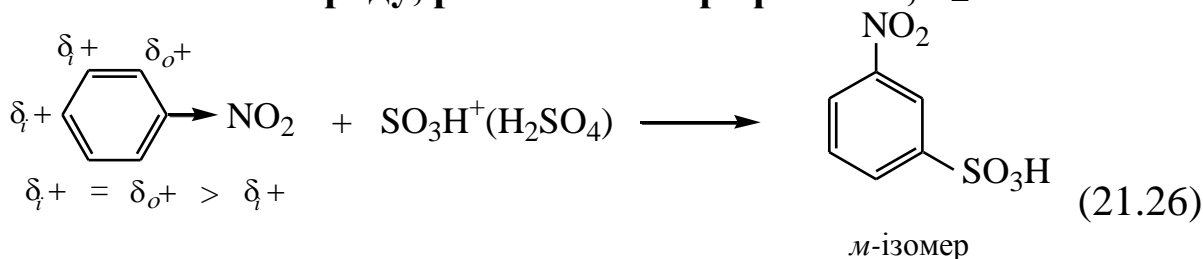
Таким чином, реакція заміщення для гомологів бензену може протікати теоретично чотирма шляхами:

### 1. Замісник I роду, реагент електрофільний, $S_E$ :

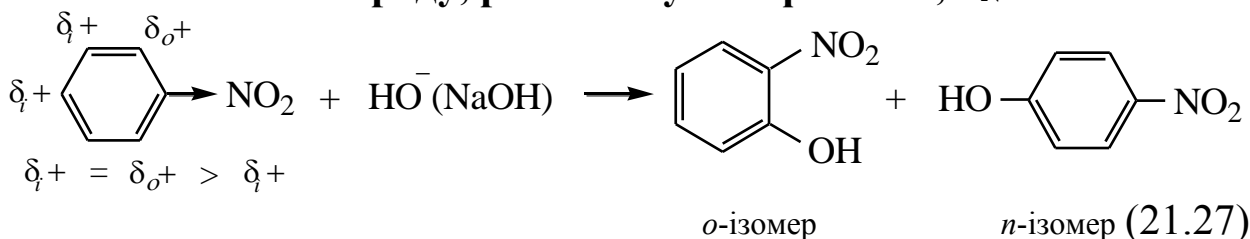


(Тут і далі знак + або – вказує на відносну величину заряду на атомі карбону.)

**2. Замісник II роду, реагент електрофільний, S<sub>E</sub>:**



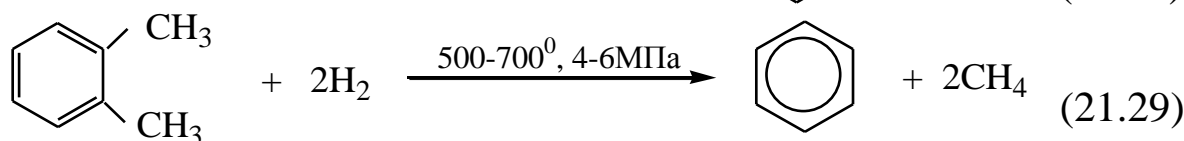
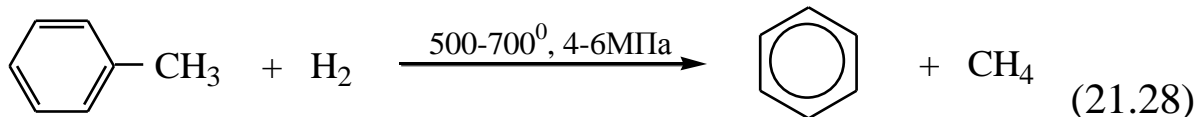
**3. Замісник II роду, реагент нуклеофільний, S<sub>N</sub>:**



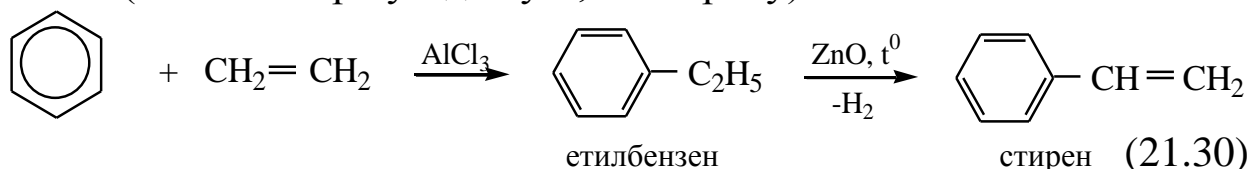
**4. Замісник I роду, реагент нуклеофільний, S<sub>N</sub>.** Зазначені реакції проходять дуже важко і їх приклади з достовірно відомим механізмом невідомі.

**Окремі представники аренив**

**Бензен.** Донедавна основним джерелом отримання бензену була кам'яновугільна смола, одержана сухою перегонкою кам'яного вугілля. Бензен отримують дегідроциклізацією гексану й деметилуванням толуену й ксиленив:



Бензен використовують як розчинник, а також як вихідну сировину в хімічній промисловості. З бензену отримують стирен, необхідний для виготовлення пластмас і синтетичних каучуків типу СКБС (співполімер бутадієну-1,3 і стирену):

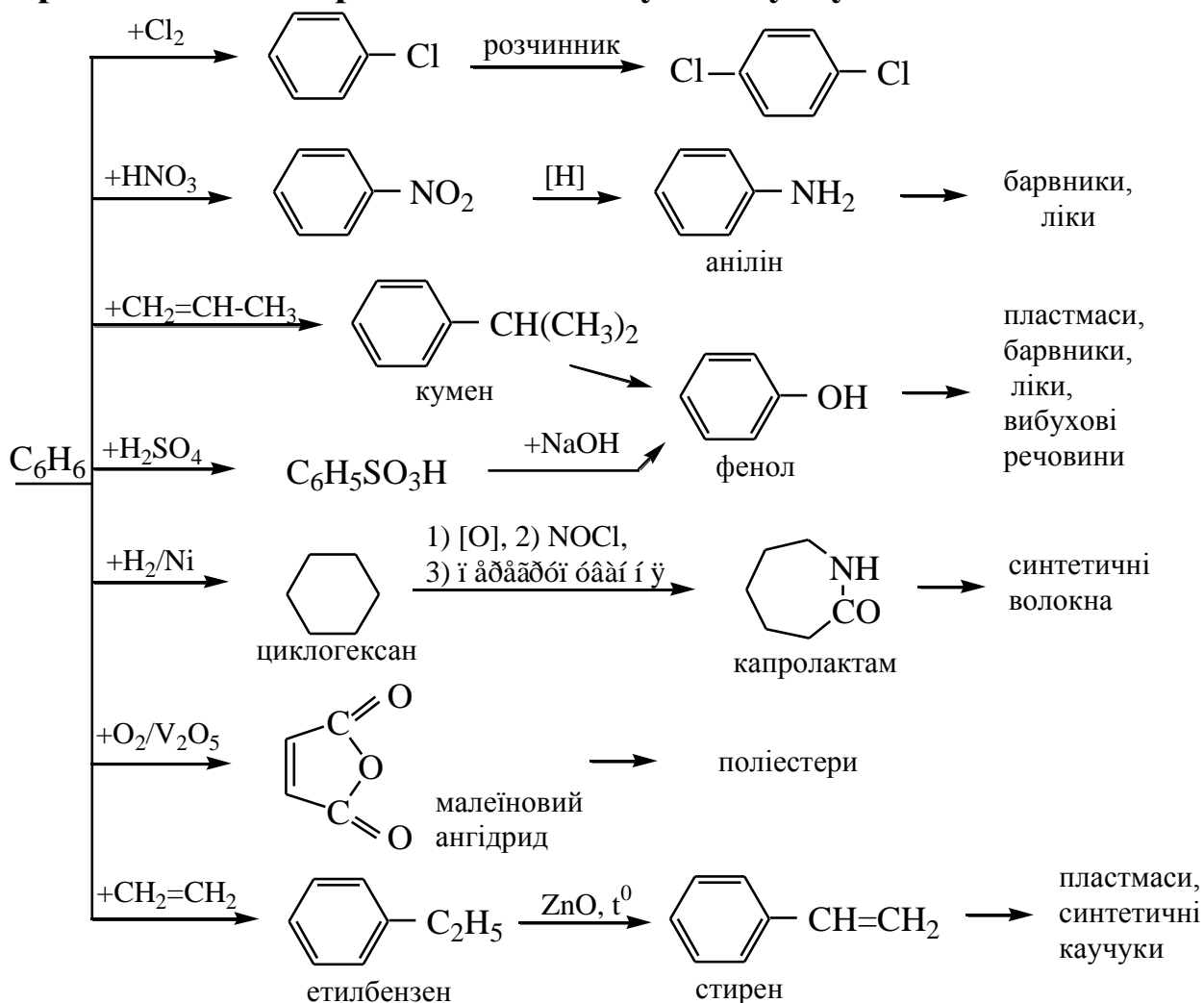


**Толуен** отримують із кам'яновугільної смоли або реакцією дегідроциклізації гептану. Це розчинник і сировина для промислового органічного синтезу.

**Ксилени** одержують також із продуктів переробки кам'яного вугілля і дегідроциклізації октанів. Утворену суміш ізомерних ксиленів розділяють на чисті ксилени різними методами. Використовують як розчинники компоненти високооктанових бензинів, сировину для промислової хімії.

**Стирен** отримують з бензену й використовують для синтезу полімерів і співполімерів на основі полістиролу та інших високомолекулярних сполук, що мають широке використання в промисловості та побуті.

**Промислове використання бензену й толуену:**



(21.31)

