Лекція за темою «Арени»

Будова бензену. Ароматичність

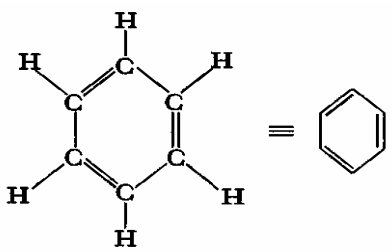
До ароматичних вуглеводнів відносять сполуки, молекули которих містять одне або декілька бензенових кілець. Для них вживають також назву **арени.** В залежності від кількості бензенових циклів, які входять до складу молекули, розрізняють **одноядерні (моноциклічні)** та **багатоядерні (поліциклічні) арени**. Багатоядерні арени підрозділяють на **арени з конденсованими циклами (анельовані)** та **арени з ізольованими циклами**.

Найпростішим представником одноядерних ароматичних вуглеводнів є бензен C_6H_6.

Вперше бензен був здобутий М. Фарадеєм у 1825 р. з конденсованих залишків світильного газу, який утворюється в процесі переробки кам'яного вугілля. Проте будова його молекули на протязі багатьох років залишалася для хіміків загадкою. Незважаючи на те що формула C_6H_6 має передумовою досить виражений ненасичений характер, бензен, на відміну від ненасичених сполук, виявився порівняно інертною сполукою. Так, він відносно стійкий до нагрівання та дії окислювачів, практично не вступає в характерні для ненасичених сполук реакції приєднання. Навпаки, для бензену більш характерними виявилися не властиві ненасиченим сполукам реакції заміщення.

Складу C_6H_6 приписувалися різні структурні формули, але всі вони не пояснювали повною мірою хімічні властивості бензену.

Важливий етап в установленні будови бензену визначила висловлена німецьким хіміком А. Кекуле ідея про циклічну будову його молекули. *У 1865 р. А. Кекуле запропонував формулу у вигляді циклу з шести атомів Карбону з розташованими по черзі простими та подвійними зв'язками. Ця формула ввійшла в органічну хімію як* ***формула Кекуле****:*



Формула Кекуле має передумовою рівноцінність усіх атомів Карбону та Гідрогену в молекулі, що пізніше було підтверджено дослідженнями А. Ладенбурга (1874 р.) і Е.А. Вроблевського (1878 р.).

Вірно відображуючи деякі властивості бензену, формула Кекуле проте не узгоджувалася з низкою встановлених фактів. Як і раніше, залишалося невизначеним, чому при наявності в молекулі трьох подвійних зв'язків бензен виявляє значну інертність у реакціях приєднання і набагато більше схильний до реакцій заміщення, чому він стійкий до нагрівання та дії окислювачів. Все це повертало хіміків до перегляду структури бензену.

У відповідності до сучасних уявлень, основаних на даних квантової хімії та фізико-хімічних досліджень, молекула бензену являє собою правильний плоский шестикутник. Усі атоми Карбону знаходяться у стані sp^2-гібридизації. При цьому кожний атом Карбону утворює три σ-зв'язки (один С—Н і два С—С), які лежать в одній площині під кутом 120° один до одного, і надає одну р-орбіталь для утворення замкненої спряженої системи, електронна густина в якій розподілена (делокалізована) між атомами Карбону та сконцентрована головним чином над і під площиною σ-скелета молекули. Утворення замкненої спряженої системи (ароматичного секстету) є для молекули енергетично вигідним процесом.

У бензеновому кільці немає простих і подвійних зв'язків. На кожний Карбон-Карбоновий зв'язок, окрім двох σ-електронів, припадає електронна густина одного π-електрона. Такий зв'язок називають ***ароматичним.*** Якщо довжина простого зв'язку С-С в алканах становить 0,154 нм, довжина подвійного зв'язку в алкенах-0,134 нм, то довжина Карбон-Карбонового зв'язку в молекулі бензену дорівнює 0,140 нм, тобто є проміжною між довжинами одинарного та подвійного зв'язків.

Делокалізацію π-електронної густини і вирівняність зв'язків в бензеновому кільці графічно зображують у вигляді кола всередині правильного шестикутника.

Однак поряд з таким зображенням в хімії широко використовується і формула Кекуле, яка особливо зручна для опису механізмів реакцій. Але, застосовуючи формулу Кекуле, необхідно розуміти делокалізацію π-електронної густини та вирівняність зв'язків у бензеновому кільці.

Сукупність специфічних властивостей бензену, а саме висока стабільність,

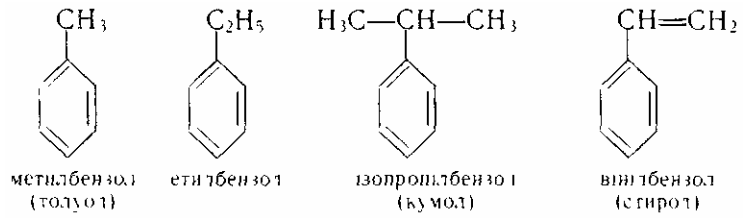
інертність в реакціях приєднання та схильність до реакцій заміщення, одержала назву ***ароматичність, або ароматичні властивості.***

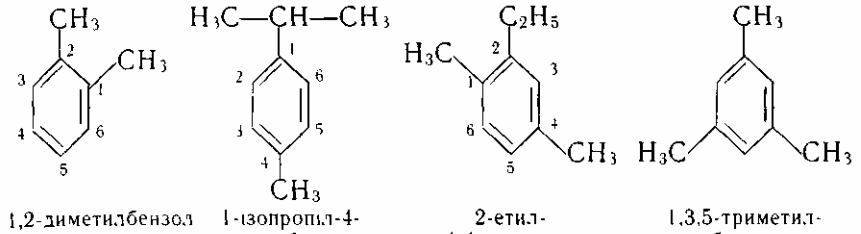
У 1931 р. німецький вчений Е. Хюккель на підставі квантово-хімічних розрахунків за допомогою методу МО сформулював правило стабільності циклічних спряжених систем, котре являє собою теоретично обгрунтований метод, який дозволяє завбачити, буде циклічна спряжена система ароматичною, чи ні. Згідно з правилом Хюккеля, критерієм ароматичності органічної сполуки є наявність в його структурі плоского циклу, що вміщує замкнену спряжену систему, яка включає $(4n + 2)$ π-електронів, де $n = 0, 1, 2, 3$ І т. д. До найбільш поширених ароматичних систем, котрі містять 6π-електронів ($n = 1$), відноситься бензен і його похідні. Правило Хюккеля застосовне і до систем з конденсованими ядрами:

Ізомерія та номенклатура

За замісниковою номенклатурою ІЮПАК одноядерні арені; розглядають як продукти заміщення бензену: метилбензен, етилбензен, вінілбензен і т. д. При наявності в бензеновому кільці двох і більше замісників їх положення вказують цифрами. Нумерацію атомів Карбону бензенового кільця здійснюють таким чином, щоб замісники мали якомога менші номери. У дизаміщених бензенах поряд із цифровим позначенням положень замісників застосовують також префікси: *орто-* (*о-*) положення-1,2; *мета-* (*м-*) положення-1,3 та *пара-*(*п-*) положення-1,4.

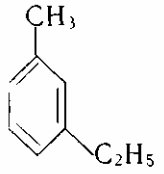
Крім систематичних назв в ряді одноядерних аренів збереглися і тривіальні назви: толуен, ксилен, кумен та ін. Нижче наведено деякі представники аренів (тривіальні назви подано в дужках):



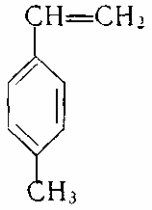


1,2-диметилбензол (*о*-ксилол) | 1-ізопропіл-4-метилбензол (*п*-цимол) | 2-етил-1,4-диметилбензол | 1,3,5-триметилбензол (мезитилен)

У ряді випадків моноциклічні ароматичні вуглеводні розглядають як похідні якогось іншого вуглеводню, котрий має тривіальну назву, наприклад толуену, стирену:

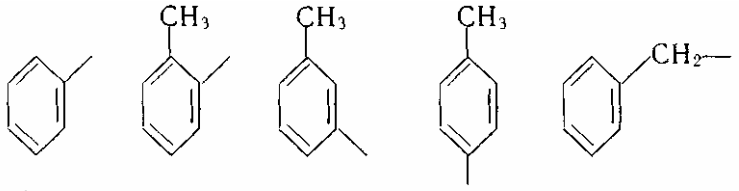


3-етилтолуол



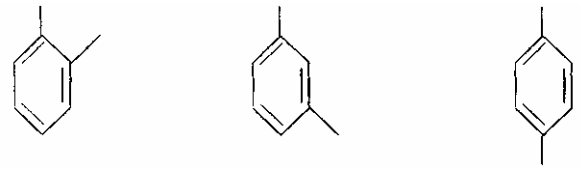
4-метилстирол

Одновалентні радикали ароматичних вуглеводнів мають назву **арили** (Ar)



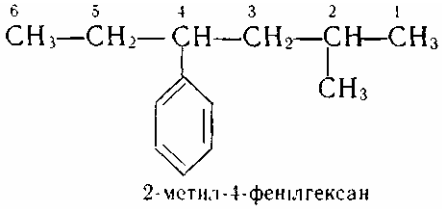
феніл- | *о*-толіл- | *м*-толіл- | *п*-толіл- | бензил

Двовалентний радикал бензолу називають **фенілен**:



о-фенілен | *м*-фенілен | *п*-фенілен

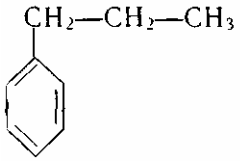
Вищі гомологи бензолу найчастіше розглядають як похідні аліфатичних вуглеводнів, що містять як замісник бензенове ядро:



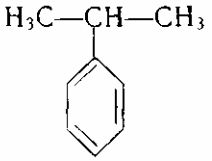
2-метил-4-фенілгексан

Ізомерія гомологів бензену зумовлена різними структурами, числом і положенням замісників у бензеновому кільці.

Однозаміщені гомологи бензену не мають ізомерів положення, оскільки всі атоми Карбону в бензеновому кільці рівноцінні. Разом з тим для них характерна ізомерія, яка пов’язана з різною структурою замісника:

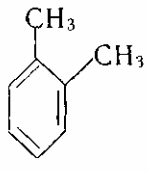


пропілбензол

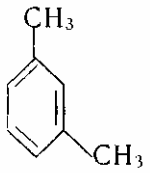


ізопропілбензол

Дизаміщені похідні бензену існують у трьох ізомерних формах, які мають різне розміщення замісників у бензеновому кільці (ізомери положення):



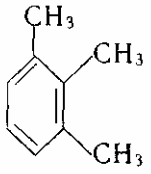
1,2-диметилбензол (*о*-ксилол)



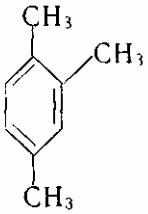
1,3-диметилбензол (*м*-ксилол)

1,4-диметилбензол (*п*-ксилол)

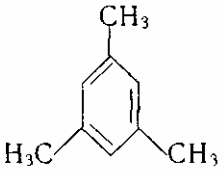
Тризаміщені бензени з однаковими замісниками в бензеновому кільці також мають три ізомери положення, наприклад:



1,2,3-триметилбензол

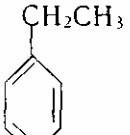


1,2,4-триметилбензол

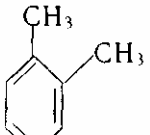


1,3,5 триметилбензол (мезитилен)

Крім того, для гомологів бензену характерна ізомерія, зумовлена різною кількістю замісників у бензеновому кільці, наприклад:



етилбензол



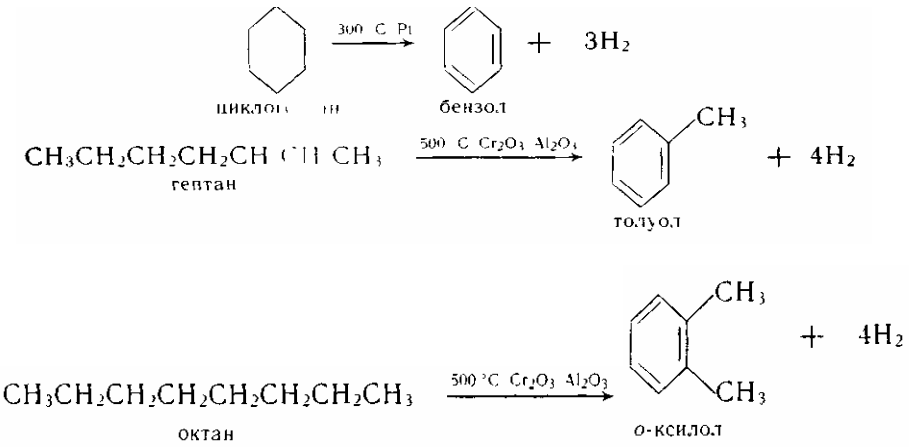
о-ксилол

Способи добування:

1) ***Природні джерела***

Основними природними джерелами ароматичних вуглеводнів є нафта і кам'яне вугілля.

Добування з нафти. В сирій нафті міститься невелика кількість ароматичних вуглеводнів. Тому з метою збільшення їх масової частки нафту піддають так званій ароматизації, тобто нагрівають при високих температурі та тиску в присутності каталізаторів. При цьому проходять процеси дегідрування, ізомеризації та циклізації. Нижче наведено схеми деяких типових реакцій:

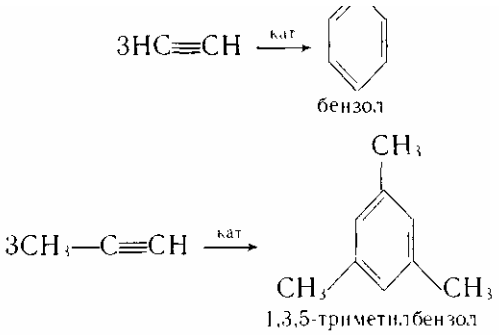


У результаті ароматизації вихідна сировина, яка містить близько 10% аренів і 65% алканів, перетворюється на продукт, що включає 50-65% аренів.

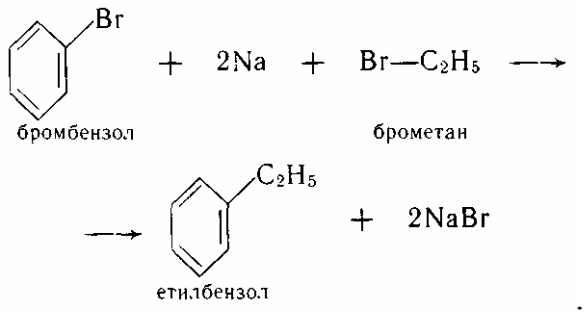
Добування з кам'яного вугілля. При нагріванні кам'яного вугілля без доступу повітря утворюється кокс, коксовий газ і кам'яновугільна смола. Кам'яновугільна смола є складною сумішшю органічних сполук. Піддаючи її фракційній перегонці, одержують одноядерні ароматичні вуглеводні (бензен, толуен, ксилени), багатоядерні арени (нафтален, антрацен), феноли, гетероциклічні сполуки та ін. Всього з кам'яновугільної смоли виділено понад 120 індивідуальних речовин.

2) ***Синтетичні методи добування***

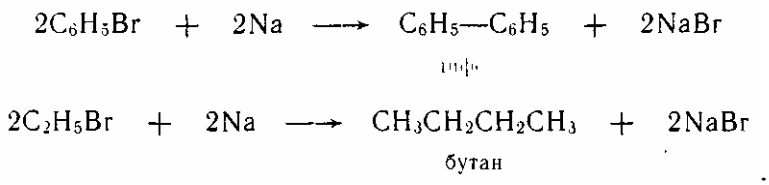
а) Циклотримеризація алкінів. При нагріванні в присутності комплексних нікельорганічних каталізаторів алкіни утворюють бензен і його гомологи.



б) Взаємодія суміші алкіл- і арилгалогенідів з металічним натрієм (реакція Вюрца-Фіттіга). При обробці металічним натрієм суміші галогеноалканів і галогеноаренів утворюються гомологи бензену:



Як побічні продукти в процесі реакції Вюрца-Фіттіга утворюються алкани, а також дифеніл і його гомологи:



в) Алкілування ароматичних вуглеводнів за Фріделем-Крафтсом.

Реакція Фріделя-Крафтса (1837 р.) є загальним методом добування гомологів бензену, основаним на взаємодії ароматичних вуглеводнів з алкілуючими реагентами-галогеноалканами, алкенами або спиртами.

Фізичні властивості

За звичайних умов бензен і нижчі члени гомологічного ряду є рідини, що мають сильний специфічний запах. Усі ароматичні вуглеводні нерозчинні у воді і добре розчиняються в органічних розчинниках. Багато з них самі є хорошими розчинниками для інших органічних речовин. Через високий вміст Карбону ароматичні вуглеводні горять сильно коптячим полум'ям. Бензен дуже отруйний. Тривале вдихання його парів викликає лейкемію.

Хімічні властивості

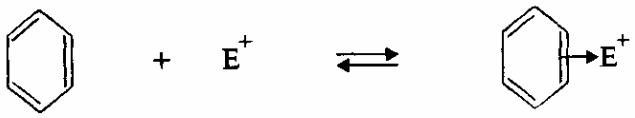
Реакційна здатність бензену і його гомологів визначається головним чином наявністю в структурі замкненої π-електронної системи, яка є областю підвищеної електронної густини молекули і здатна притягувати позитивно заряджені частинки-електрофіли. Тому ароматичні вуглеводні, як і алкени, мають нуклеофільний характер. Проте арени, на відміну від алкенів, при взаємодії з електрофільними реагентами більше схильні до реакцій заміщення, оскільки при цьому зберігається їх ароматична система. Ці реакції носять назву реакцій електрофільного заміщення S_E. Реакції приєднання для аренів менш характерні, бо вони призводять до порушення ароматичності, дуже важко вступають ароматичні вуглеводні і в реакції окислення.

I. Реакції електрофільного заміщення (S_E)

Електрофільна частинка, що атакує π-електронну систему бензенового кільця, може являти собою позитивно заряджений іон E^+ або частину нейтральної молекули, яка має центр зі зменшеною електронною густиною $E^+ \rightarrow X^-$

Загальний механізм

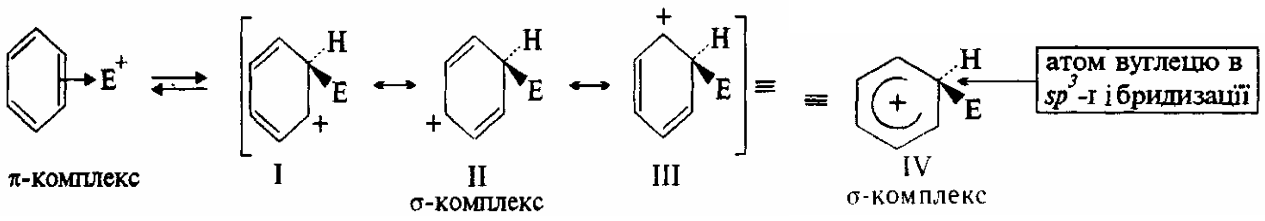
При атаці електрофільною частинкою π-електронної системи бензенового кільця спочатку в результаті електростатичної взаємодії утворюється нестійкий π-комплекс:



π-комплекс .

π-Комплекс являє собою координаційну сполуку, в якій бензенове кільце є донором електронів, а електрофіл-акцептором. Утворення π-комплексу є швидкою та оборотною стадією реакції. Ароматичність бензенового кільця при цьому не порушується.

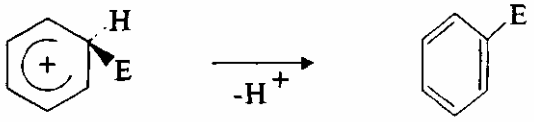
Будову σ-комплексу можна представити у вигляді резонансного гібрида структур I, II та III, але частіше його зображують структурою IV:



π-комплекс I II III IV

σ-комплекс σ-комплекс

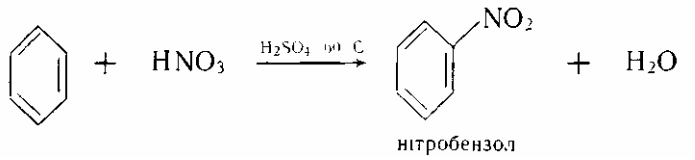
Утворення σ-комплексу є найбільш високоенергетичною стадією реакції, яка визначає швидкість усього процесу. Щоб набути більшої стабільності, σ-комплекс відщеплює протон від атома Карбону, зв'язаного з електрофілом, і через те саме відновлює ароматичність бензенового кільця:



До найважливіших реакцій електрофільного заміщення в бензеновому ядрі відносяться реакції нітрування, галогенування, сульфування, алкілування і ацилування.

1) Нітрування. Це процес заміщення атома Гідрогену в бензеновому ядрі на нітрогрупу $-NO_2$. Як нітруючі реагенти в реакції нітрування частіше використовують

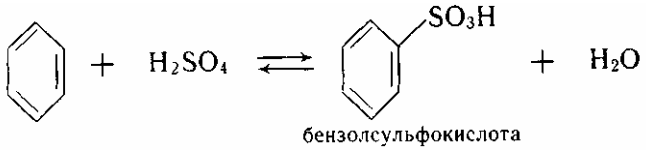
концентровану нітратну кислоту або суміш концентрованих нітратної та сульфатної кислот (**нітруюча суміш**). З концентрованою нітратною кислотою бензен і його гомологи реагують повільно. Тому для нітрування аренів найширше застосовується нітруюча суміш:



нітробензол

2) Сульфування. Це процес заміщення атома Гідрогену в бензеновому ядрі на сульфогрупу $–SO_3H$.

Для сульфування бензену та його гомологів частіше застосовують концентровану сульфатну кислоту або димлячу сульфатну кислоту (олеум). В результаті взаємодії утворюються аренсульфокислоти:

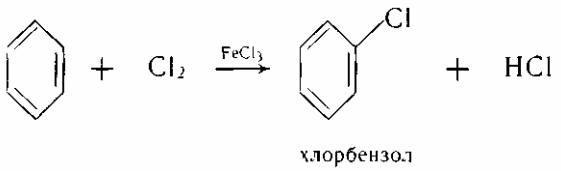


бензолсульфокислота

Сульфування аренів є оборотною реакцією. Вода, яка утворюється в процесі взаємодії, зміщує рівновагу вліво. Тому для збільшення виходу цільового продукту беруть надлишок концентрованої сульфатної кислоти або використовують олеум (розчин SO_3 в сульфатній кислоті).

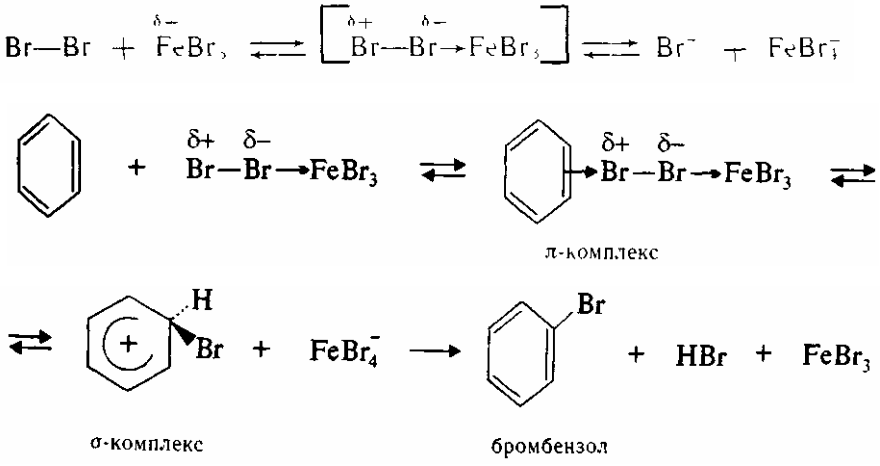
3) Галогенування. Бензен і його гомологи хлоруються, бромуються та йодуються.

Заміщення атома Гідрогену в бензеновому ядрі на атом Хлору або Брому здійснюють дією вільного хлору або брому в присутності каталізаторів-кислот Льюїса ($AlCl_3$, $FeBr_3$, $ZnCl_2$ та ін.):

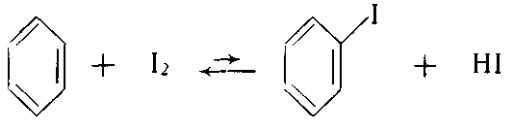


хлорбензол

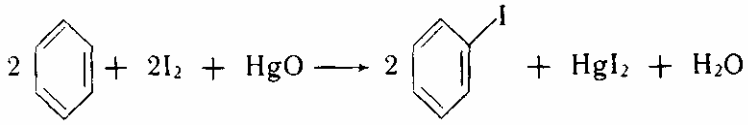
Під дією каталізатора, на атомі металу котрого є дефіцит електронної густини, молекула галогену поляризується. Атакуючою електрофільною частинкою в цьому випадку служить або комплекс поляризованої молекули галогену з кислотою Льюїса, або катіон галогену, що утворюється в процесі іонізації даного комплексу:



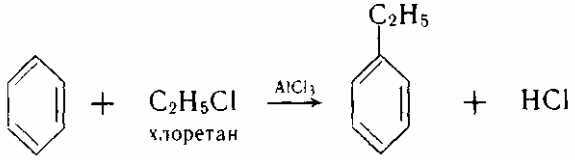
Молекулярний йод у порівнянні з хлором і бромом є слабким галогенуючим реагентом. При взаємодії йоду з бензеном рівновага реакції практично повністю зміщена в бік вихідних речовин:



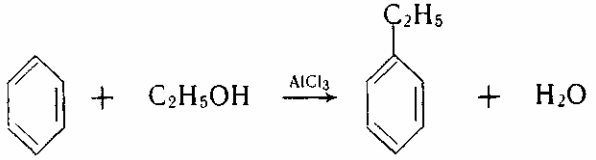
Тому пряме галогенування аренів проводять йодом в присутності окисників, таких, як HNO_3 або HgO. Роль окисника полягає у зв'язуванні гідроген йодиду, який утворюється:



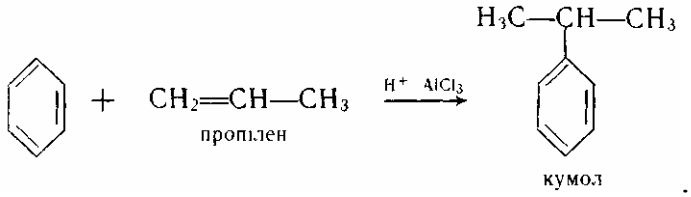
4) Алкілування за Фріделем-Крафтсом. Для введення алкільної групи в молекулу бензену та його гомологів як електрофільні реагенти найчастіше використовують галогеноалкани. Взаємодія аренів з галогеноалканами відбувається в присутності каталізаторів-кислот Льюїса, з яких найчастіше застосовують алюміній хлорид:



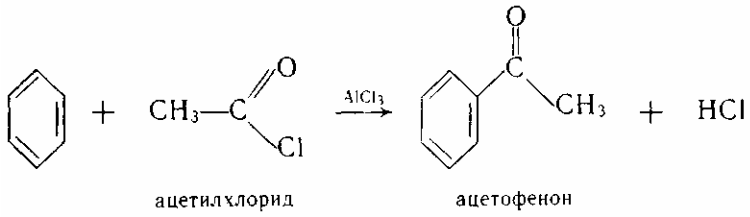
Крім галогеноалканів для алкілування аренів можуть використовуватися спирти і алкени. Реакції за участю спиртів проходять в присутності кислот Льюїса або мінеральних кислот (H_3PO_4, H_2SO_4):



Алкілування аренів алкенами вимагає присутності як каталізатора кислот Льюїса та мінеральної кислоти в ролі джерела протонів:



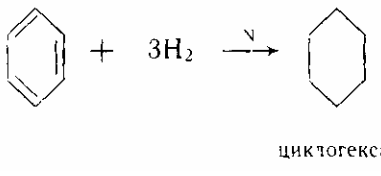
5) Ацилування за Фріделем-Крафтсом. Ацилуванням називають процес введення в молекулу органічної сполуки ацильної групи $(R-C=O)$. Ацилування бензену та його гомологів за Фріделем-Крафтсом звичайно здійснюють галогеноангідридами або ангідридами карбонових кислот у присутності кислот Льюїса. Реакція служить загальним методом добування ароматичних кетонів:



II. Реакції приєднання

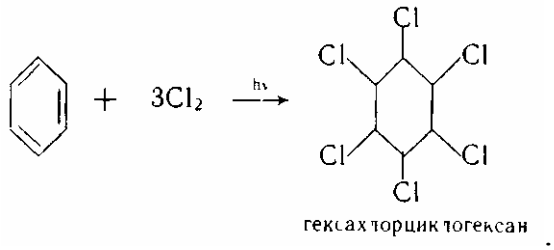
Як відмічалося раніше, реакції приєднання для ароматичних вуглеводнів не є характерними, проте за жорстких умов вони все ж відбуваються.

1) Гідрування. При підвищених температурі та тиску, в присутності каталізаторів, з яких частіше використовують дрібнопористий нікель (нікель Ренея), бензен і його гомологи приєднують три молекули водню, утворюючи циклогексан і його похідні:



2) Хлорування. При інтенсивному сонячному освітленні або під дією ультрафіолетового випромінювання бензен приєднує хлор. Реакція проходить за радикальним механізмом, з утворенням суміші стереоізомерів гексахлороциклогексану

(гексахлорану):



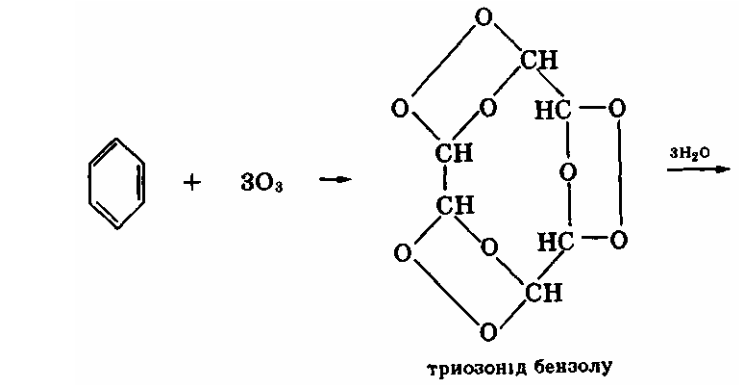
III. Реакції окиснення

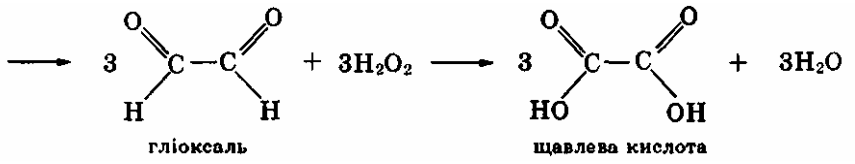
1) Окиснення бензенового циклу. Бензенове кільце дуже стійке до дії окисників. За звичайних умов такі сильні окисники, як калій перманганат, нітратна кислота, хром (VI) оксид, гідроген пероксид та інші, не окиснюють бензен. Але за жорстких умов, наприклад при дії кисню повітря в присутності ванадій (V) оксиду як каталізатора, при температурі 400-500 °С бензенове ядро окиснюється, утворюючи малеїновий ангідрид:

2) Окиснення гомологів бензену. Алкілбензени, на відміну від незаміщеного бензену, окиснюються значно легше. В цьому випадку при дії сильних окисників ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ та ін.) піддаються окисненню бокові ланцюги. Кожний алкільний радикал в бензеновому кільці окиснюється в карбоксильну групу:

За реакційною здатністю до дії окислювачів алкільні групи розташовуються в такій послідовності $CHR_2>CH_2R>>CH_3$. Третинні алкільні групи при бензеновому ядрі до карбоксильної групи не окиснюються.

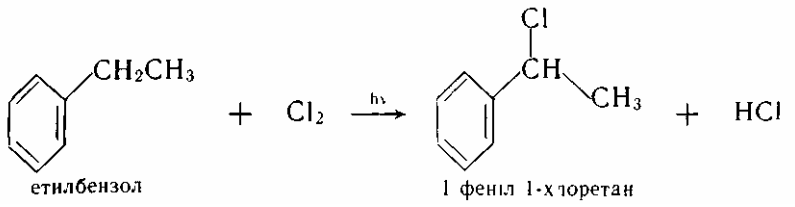
3) Озонування. Подібно до алкенів, бензен і його гомологи реагують з озоном, утворюючи вибухонебезпечні продукти приєднання-триозоніди. Під дією води триозоніди розкладаються з утворенням дикарбонільних сполук і продуктів їх дальшого окиснення-дикарбонових кислот:



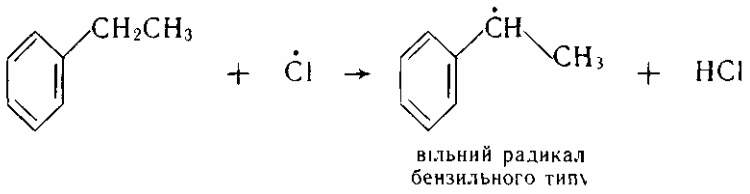


IV. Галогенування гомологів бензену за участю бокового ланцюга

Взаємодія гомологів бензену з галогенами (хлором або бромом) за умов вільнорадикального заміщення здійснюється за участю бокового ланцюга. При цьому на атом галогену заміщується, як правило, атом Гідрогену при атомі Карбону, що безпосередньо зв'язаний з бензеновим кільцем (*α*-положення):



Такий напрямок заміщення зумовлено утворенням як проміжної активної частинки вільного радикала бензильного типу, в якому електронна густина значно делокалізована за рахунок спряження з бензеновим кільцем:



Вплив замісників у бензеновому кільці на напрям та швидкість реакцій електрофільного заміщення

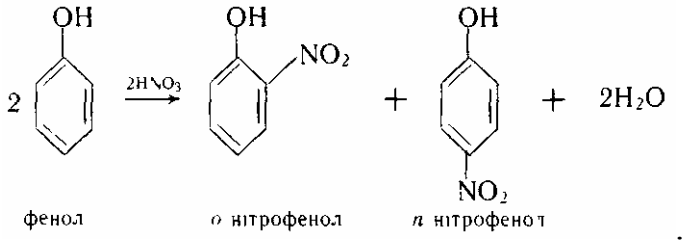
За впливом на напрям реакцій електрофільного заміщення і на реакційну здатність бензенового кільця замісники можна розділити на дві групи:

- замісники I роду (*орто*-, *пара*-орієнтанти);
- замісники II роду (*мета*-орієнтанти).

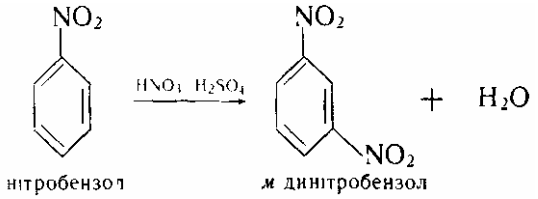
До замісників I роду відносяться атоми і атомні групи, що виявляють

позитивний індуктивний або позитивний мезомерний ефекти: $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-OH$,

$-OR$, $-NHCOR$, $-OCOR$, $-SR$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-Alk$. Замісники I роду (за винятком галогенів) збільшують електронну густину в бензеновому кільці та тим самим активують його в реакціях електрофільного заміщення, замісники I роду спрямовують заміщення головним чином в *орто*- та *пара*-положення:



До <u>замісників II роду</u> відносяться групи:

$+NH_3$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-CN$, $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONH_2$, $-CCl_3$.

Замісники II роду зменшують електронну густину в бензеновому кільці та знижують швидкість реакцій електрофільного заміщення у порівнянні з незаміщеним бензеном. При цьому вступаючий замісник спрямовується переважно в *мета*-положення: