

Ароматичні вуглеводні. Арени

1. Загальна формула, будова молекули, гомологічний ряд

Існує велика група сполук Карбону з Гідроеном, назва якої доволі незвичайна – ароматичні вуглеводні. Вона пов'язана з тим, що раніше ці сполуки добували з природних духмянних смол. Проте спільна ознака таких сполук – не запах, а особлива будова молекул.

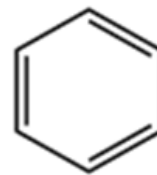
Ароматичні вуглеводні (арени) – циклічні вуглеводні, які містять бензольне ядро. Найпростіший представник – бензен (бензол) C_6H_6 .

Будова молекули бензену:

Цю сполуку відкрив у 1825 р. англійський учений М. Фарадей; вона у вигляді рідини накопичувалася в ємностях зі світільним газом, який використовували у вуличних ліхтарях.

Властивості бензену, виявлені хіміками, не давали змоги однозначно описати будову його молекули. Атомів Гідрогену в молекулі бензену C_6H_6 значно менше, ніж у молекулі насиченого вуглеводню гексану C_6H_{14} . Це вказувало на наявність у молекулі бензену подвійних або навіть потрійних зв'язків (тобто бензен мав бути ненасиченим вуглеводнем). Однак сполука виявилася хімічно пасивною (як і насичені вуглеводні), на відміну від алкенів і алкінів не знебарвлювала бромної води, розчину калій перманганату. Щоправда, за особливих умов молекула C_6H_6 усе ж приєднувала три молекули водню або хлору.

Ураховуючи сукупність виявлених фактів, учені запропонували кілька структурних формул молекули бензену. Із більшістю фактів найкраще узгоджувалася, формула німецького хіміка Ф.–А. Кекуле (1865 р.):



Однак і вона не пояснювала, чому бензен, маючи кратні зв'язки, за звичайних умов не вступав у реакції приєднання. Пізніше Кекуле припустив, що подвійні зв'язки не закріплені в молекулі C_6H_6 , а постійно переміщуються від одного атома Карбону до іншого.

Результати подальших досліджень підтвердили рівноцінність атомів Карбону в молекулі бензену, а також їх розміщення в одній площині, в кутах правильного шестикутника.

Структурна (рис.1.2.9) і просторова (рис.1.2.10) будова молекули бензолу:

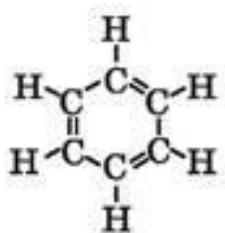


Рис.1.2.9

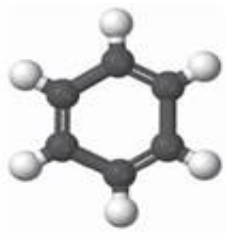
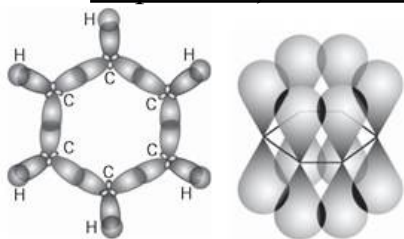


Рис.1.2.10



Гібридизація в молекулі бензену (рис.1.2.11).



Кожний атом Карбону є в стані sp^2 -гібридизації. Він зв'язаний з двома сусідніми атомами Карбону і атомом водню трьома σ -зв'язками. P -орбіталь (негібридизована) утворює шестиелектронний π -зв'язок, спільний для всіх атомів Карбону.

Рис.1.2.11

Згідно із сучасними уявленнями, між атомами Карбону в молекулі бензену немає звичайних простих і подвійних зв'язків. Орбіталі одного $2s$ -електрона і двох $2p$ -електронів кожного атома Карбону при утворенні хімічних зв'язків змінюють форму на однакову й розміщуються під кутами 120° . Вони перекриваються з відповідними орбіталями сусідніх атомів Карбону й атома Гідрогену.

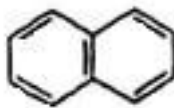
Молекула бензену завдяки своїй симетричності неполярна.

Класифікація. Ароматичні вуглеводні бувають моно циклічними (містять одне бензольне ядро) і полі циклічними (мають кілька ядер бензолу).

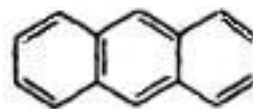
У поліциклічних ароматичних вуглеводнях ядра бензолу сполучаються простим зв'язком (дифеніл і його похідні) або мають кілька спільних атомів Карбону (нафталін, антрацен):



дифеніл



нафталін



антрацен

Моноциклічні ароматичні вуглеводні – це гомологи бензолу, у якого один або кілька атомів водню заміщені вуглеводневими радикалами R.

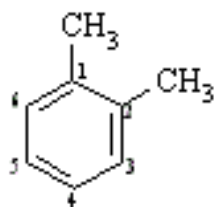
Номенклатура аренів. Вживається ще така загальна назва ароматичних вуглеводнів – ацени. Назву ароматичні вони одержали тому, що перші відомі їх представники мали приємний запах. Однак існує багато ароматичних вуглеводнів без запаху. Назви окремих аренів утворюються з назви першого представника їх гомологічного ряду – бензолу.

Гомологічний ряд. Всі гомологи бензолу розглядають як його похідні: ароматичні вуглеводні (арени) – циклічні вуглеводні, які містять бензольне ядро. Найпростіший представник – бензол C_6H_6 . Всі гомологи бензолу розглядають як його похідні.

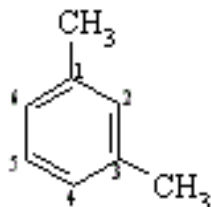
Гомологічний ряд бензену: $C_6H_5-CH_3$ – метилбензен; $C_6H_5-C_2H_5$ – етилбензен; $C_6H_5-C_3H_7$ – пропілбензен; $C_6H_5-C_4H_9$ – бутилбензен; $C_6H_5-C_5H_{11}$ – пентилбензен; $C_6H_5-C_6H_{13}$ – гексилбензен; $C_6H_5-C_7H_{15}$ – гептилбензен, $C_6H_5-C_8H_{17}$ – октилбензен; $C_6H_5-C_9H_{19}$ – нонилбензен; $C_6H_5-C_{10}H_{21}$ – декилбензен.

Ізомерія. Для бензолу і його гомологів можливі такі види ізомерії – ізомерія вуглеводневого радикалу та величини вуглеводневих радикалів. У ароматичних вуглеводнів, що містять два або більше замісників у ядрі, можлива ізомерія взаємного положення. 1,2 – положення замісників називається *орто*– (*o*–); 1,3 – *мета* (*m*–); 1,4 – *пара*–положенням(*p*–).

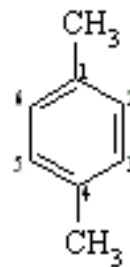
Наприклад: наведені формули трьох ізомерів ксилолу:



1,2–диметилбензол
(*о*–ксилол)



1,3 –диметилбензол
(*м*–ксилол)



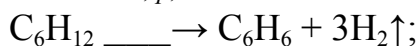
1,4 –диметилбензол
(*п*–ксилол)

2. Добування аренів

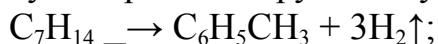
Ароматичні вуглеводні добувають такими методами:

- а) з продуктів коксування кам'яного вугілля. З окремих фракцій кам'яновугільної смоли виділяють чисті речовини: бензол, толуол, ксилоли, фенол, нафталін, антрацен тощо;
- б) з нафти;
- в) дегідрогенізація циклоалканів. Ця реакція відбувається за температури 300–500 °С, тиску 2533–5066 кПа та наявності каталізаторів:

t^0 , р, кат



- г) дегідроциклізація алканів. Ця реакція свідчить про існування генетичного зв'язку між різними групами вуглеводнів:



n-гептан толуен

- д) метод М. Зелінського. Ароматичні вуглеводні можна добути також шляхом синтезу. Бензол добувають під час пропускання ацетилену крізь трубку з активованим вугіллем за температури 600 °С. При цьому відбувається тримеризація ацетилену:

акт. С, 600 °С



- е) реакція взаємодії фенолу з цинком:

t^0



3. Фізичні властивості

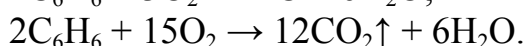
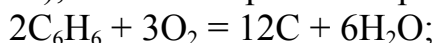
Бензол – безбарвна, летка, вогненебезпечна рідина з характерним запахом, легша за воду (густина 0,88 г/см³). Температура плавлення бензену +5,5 °С, кипіння +80,1 °С. Сполука погано розчиняється у воді, але добре – органічних розчинниках. Рідкий бензен і його пара отруйні. Це одна з найстійкіших органічних сполук; його пара не розкладається до 600 °С, а її взаємодія з повітрям утворює вибухову суміш.

За звичайних умов більшість ароматичних вуглеводнів – безбарвні рідини, нерозчинні у воді з специфічними запахами.

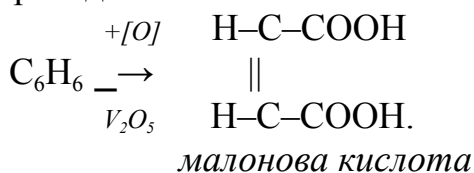
4. Хімічні властивості

Бензен хоч і є подібним до ненасичених вуглеводнів, проте виявляє достатню хімічну пасивність. Він не виявляє властивостей ненасичених сполук: не знебарвлює бромну воду та розчин перманганату калію. Характерними для сполуки є реакції заміщення, під час яких зберігається електронна система бензенового кільця. Реакції приєднання й окиснення за участю бензену призводять до руйнування цієї системи; вони відбуваються за високої температури, дії ультрафіолетового випромінювання, наявності каталізаторів.

1. *Горіння.* Бензен, як і інші вуглеводні, є горючою речовиною. Під час горіння сполуки на повітрі, крім вуглекислого газу і води, утворюється невелика кількість Карбону. Його часточки розжарюються в полум'ї (воно стає яскравим), а потім згоряють. Горіння бензену супроводжується появою кіптяви:

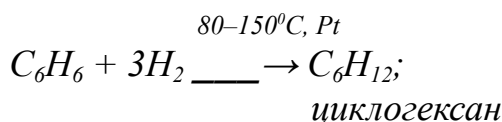
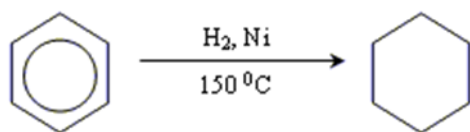


2. *Окиснення.* Окислення бензену з допомогою окисників відбувається, проте проходить важко:

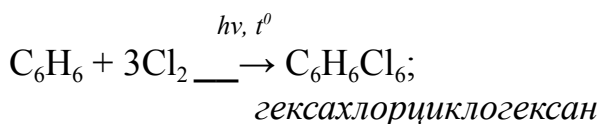
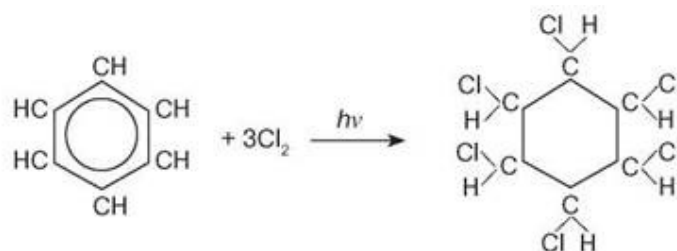


3. *Реакції приєднання:*

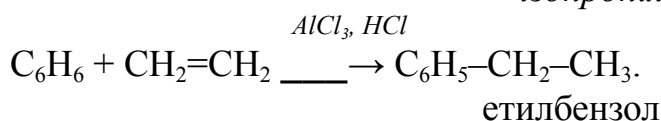
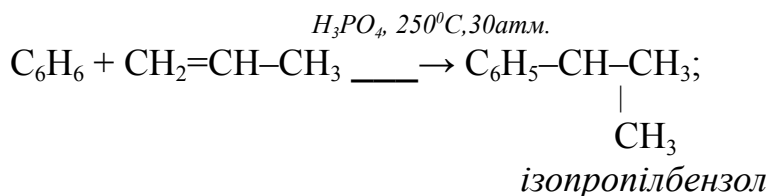
а) *взаємодія з воднем (гідрування):*



б) *взаємодія з галогенами (галогенування):*

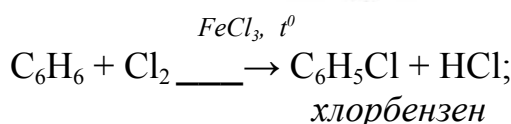
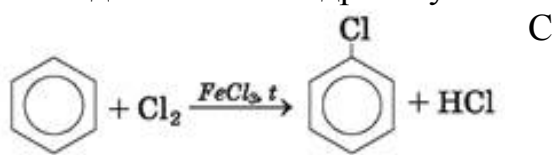


в) *взаємодія з алкенами:*

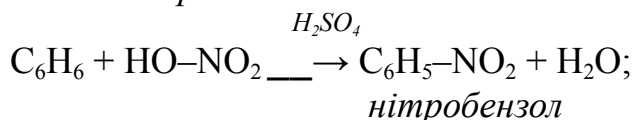


4. Реакції заміщення:

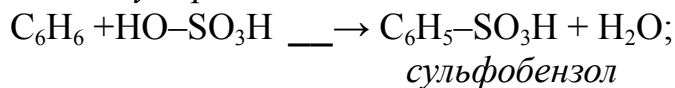
а) взаємодія з галогенами. Атоми Гідрогену в молекулі бензену можуть заміщуватись на атоми галогенів. Із хлором і бромом сполука взаємодіє за наявності каталізаторів. Найлегше відбувається перша стадія хлорування – заміщення одного атома Гідрогену в молекулі бензену:



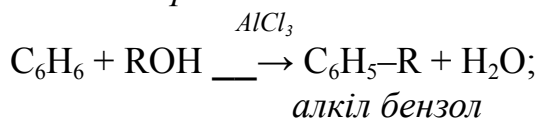
б) взаємодія з нітратною кислотою:



в) взаємодія з сульфатною кислотою:



г) взаємодія з спиртами:



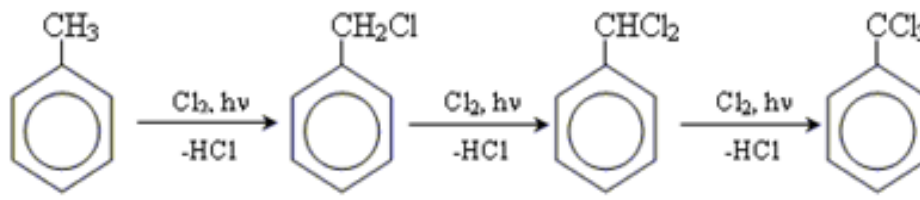
Правила заміщення в бензольному ядрі. Якщо в бензольному ядрі вже є замісник, тоді інший замісник займає положення, яке залежить від характеру першого. Всі замісники за характером їх спрямовуючої (орієнтуючої) дії можна поділити на дві групи.

Орієнтанти першого роду: Cl–, Br–, I–, –CH₃, –OH, –NH₂ спрямовують нові замісники в орто– і пара–положення. Як правило, ці орієнтанти не містять кратних зв'язків. Усі вони, крім галогенів, полегшують реакції заміщення. Орієнтанти другого роду: –COOH, –CONH₂, –SOOH, –NO₂, які спрямовують нові замісники в метаположення. Для них характерна наявність кратних зв'язків або позитивних зарядів. Замісники другого роду утруднюють реакції заміщення.

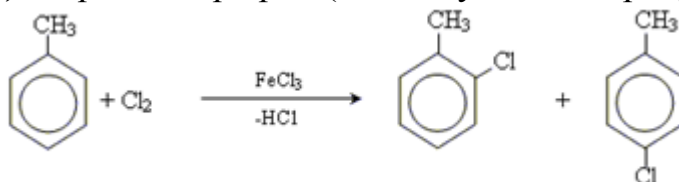
Хімічні властивості гомологів бензолу. Реакції заміщення протікають значно легше, ніж у випадку бензолу, оскільки метильна група суттєво активує бензольне ядро.

1. Реакція галогенування:

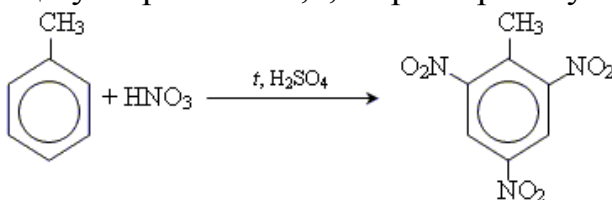
а) при галогенуванні гомологів бензолу при нагріванні або освітленні йде реакція заміщення водню в бічному радикалі:



б) реакція Фріделя-Крафса (галогенування в присутності каталізатора):

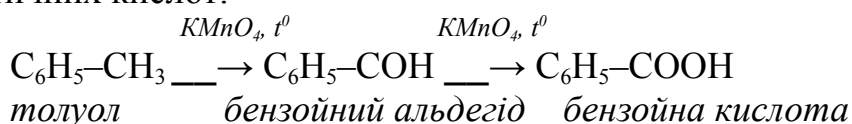


2. Реакція нітрування. Толуол нітрується легше, ніж бензол. У результаті цієї реакції утворюється 2,4,6-тринітротолуол – вибухова речовина:



Реакція нітрування толуолу свідчить, що атоми водню в його ядрі заміщуються легше, ніж у бензолі. Це пояснюється впливом групи $-\text{CH}_3$, яка як орієтант першого роду полегшує реакції заміщення в ядрі бензолу. Групи $-\text{NO}_2$ спрямовуються в *орто*– та *пара*–положення щодо групи $-\text{CH}_3$ і в *мета*–положення один відносно одного. Поряд з цим бензольне ядро впливає на залишок метану $-\text{CH}_3$ в молекулі толуолу.

2. Окислення. Як відомо, метан не окислюється перманганатом калію. У толуолі окислюється Карбон радикалу, зв'язаного з бензольним ядром. На відміну від бензолу, його гомологи легко окисляються до альдегідів і ароматичних кислот:



Ці реакції підтверджують положення теорії хімічної будови речовини О.М. Бутлерова про взаємний вплив атомів і груп атомів у молекулі. Таким чином, ароматичні вуглеводні можуть вступати у реакції заміщення та приєднання, проте за інших умов, ніж насичені та ненасичені вуглеводні.

5. Застосування

Бензол та його гомологи застосовують для добування хлорбензолу, барвників, лікарських речовин, отрутохімікатів, високомолекулярних сполук, вибухових і пахучих речовин. Бензол додають до моторного палива, використовують як розчинник.

Толуен широко використовується в хімічній промисловості. Застосовують для одержання вибухових речовин (тринітротолуол), фарбників, для синтезу різних сполук та як розчинник. Має сильну наркотичну дію.

Важливе значення має похідна сполука бензолу – *стирол* (або вінілбензол), результатом полімеризації якої є полістирол. Це безбарвна тверда

пластмаса, що має добрі електроізоляційні властивості. З нього виготовляють електро- та радіодеталі, трубки, крани, посуд тощо. Цю речовину використовують також для виробництва пінопластів.

❖ **Завдання для самоконтролю:**

1. Обґрунтуйте твердження «арени» та поясніть будову молекули бензену.
2. Чому арени можуть вступати в реакції заміщення та приєднання? Наведіть приклади рівнянь реакцій.
3. Напишіть формулу толуену та назвіть замісники I і II роду.
4. Зобразіть структурну формулу бензину, визначте типи ковалентних σ - і π -зв'язків в молекулі.
5. Хто вперше запропонував структурну формулу бензену у 1865?
6. Які продукти утворюються в результаті бромовання бензину в присутності каталізатора?
7. В результаті нітрування 15,6 г бензену добули 0,15 моль нітробензену. Одчисліть відносний вихід продукту реакції.
8. Виведіть формулу вуглеводню, якщо після його згоряння утворилося 0,6 моль вуглекислого газу і 0,3 моль води. Відносна густина пари сполуки за повітрям дорівнює 2,69.
9. Де застосовують бензен?