

Арени.

Основні питання теми:

1. Класифікація ароматичних сполук
2. Моноядерні арени: номенклатура, ізомерія, фізичні властивості, методи добування, хімічні властивості, методи ідентифікації.
3. Багатоядерні арени.

Рекомендована література:

1. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко.- Київ: Ірпінь: „Перун”, 2005.- 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія/ Губський Ю.І.- К.: Нова книга. 2004.
3. Ластухін Ю.О. Органічна хімія// Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Л., 2000.- 864с.
4. Стеценко О.В. Біоорганічна хімія / О.В.Стеценко, Р.П. Виноградова. –К.: Вища школа, 1992.

Питання та завдання для самостійного опрацювання:

1. Охарактеризувати властивості гомологів бензену.
2. Зробити конспект питання: «Властивості представників багатоядерних аренів»
3. Підготувати реферативну доповідь на тему: «Властивості бензену».

Конспект лекції

1. Класифікація ароматичних сполук

За структурою ароматичні вуглеводні поділяються на *моноядерні* і *багатоядерні арени*.

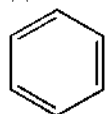
До першої групи належить бензен та його гомологи.

Багатоядерні арени розділяють на:

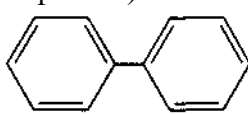
вуглеводні, в яких два або більше кілець сполучені безпосередньо одне з одним (біфеніл);

ди- і поліарилалкани (дифенілметан);

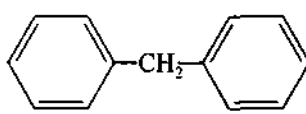
вуглеводні з конденсованими (анелірованими) ядрами, в яких одне або кілька кілець є бензоїдними (нафтаден).



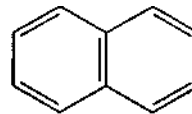
Бензен



Біфеніл



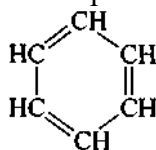
Дифенілметан



Нафтаден

2. Моноядерні арени

А. Кекуле запропонував зображати структуру бензену у вигляді циклу, в якому чергуються прості С—С і подвійні С=С зв'язки:

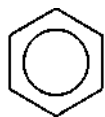


Проте ця структура незадовільно пояснює симетрію та характерну реакційну здатність бензену. Так, рентгеноструктурне та електроннографічне дослідження свідчать про те, що бензен є плоским правильним шестикутником (з довжиною всіх карбон-карбонівих зв'язків 0,139 нм), тоді як структура Кекуле має чергування простих і подвійних зв'язків з довжиною відповідно 0,154 і 0,134 нм. До того ж бензен не виявляє властивостей ненасичених сполук:

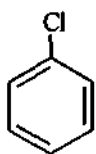
- 1) реагує з бромом тільки за наявності каталізаторів;
- 2) стійкий до окиснення, тоді як алкени окиснюються швидко;
- 3) важко гідрується, в той час як алкени гідруються значно легше. Отже, бензен відносно нереакційноздатний, повільно взаємодіє з тими реагентами, з якими алкени реагують швидко. Крім того, типовими реакціями бензену є реакції заміщення, тоді як для алкенів характерні реакції приєднання.

Є уявлення молекули бензену у вигляді кола, вписаного в шестикутник.

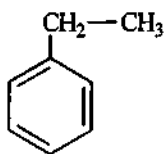
Проте структури Кекуле ще досить поширені, оскільки вони зручні для написання механізмів реакції, хоч слід пам'ятати, що це лише символ, а не дійсне уявлення структури:



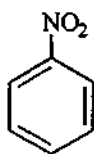
Номенклатура. Похідні бензену розглядають як продукти заміщення бензену, і їхня назва складається з назви замісника і слова *бензен*, наприклад:



Хлоробензен

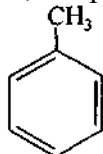


Етилбензен

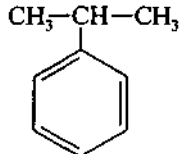


Нітробензен

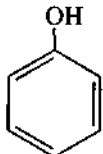
Деякі гомологи і похідні бензену мають тривіальні назви, які не пов'язані з назвою замісника, наприклад:



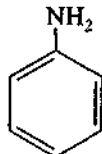
Толуен



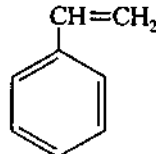
Кумен



Фенол

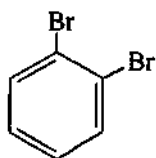


Анілін

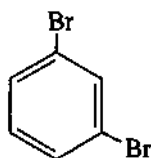


Стирен

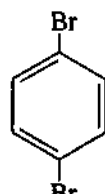
Для ізомерів положення з двома замісниками використовуються префікси *орто-*, *мета-* і *пара-* (скорочено *о-*, *м-*, *п-*):



о-Дибромобензен

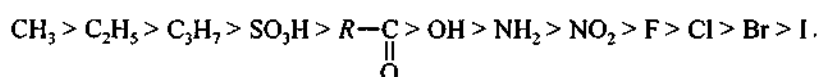


м-Дибромобензен



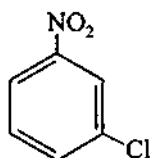
п-Дибромобензен

Якщо два замісники різні за характером і назва жодного з них у сполученні зі словом «бензен» не відповідає тривіальній назві монопохідного, то назви замісників пишуть послідовно перед словом «бензен» за алфавітним порядком або за їх старшинством.

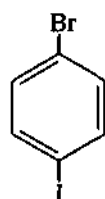


Старшинство замісників визначається в ряду:

„Старший” замісник у переліку вказується останнім.



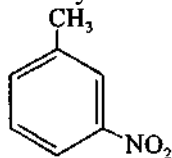
м-Хлорнітробензен



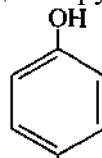
п-Іодобромобензен

Якщо назва однієї з груп у сполученні зі словом «бензен» відповідає тривіальній назві, то сполуку називають як похідну цієї тривіальної сполуки, наприклад:

Якщо з бензеновим кільцем сполучено більше двох груп, то їх положення позначають

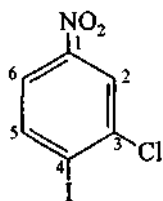


м-Нітротолуен



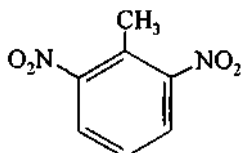
п-Бромфенол

цифрами. Нумерацію атомів Карбону кільця починають від «старшого» замісника і вибирають такий її порядок, щоб одержати найменшу комбінацію цифр. Замісник біля С] у переліку замісників зазначається останнім, а решта замісників мають відповідні номери, наприклад:



3-Хлор-4-іодонітробензен

Якщо одна з груп у сполученні зі словом «бензен» відповідає тривіальній назві речовини, то з цієї групи починається нумерація, наприклад:



2,6-Динітротолуен

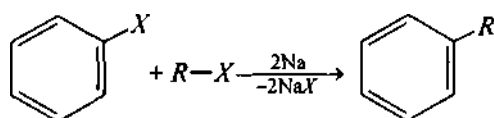
Фізичні властивості. Алкілбензени — малополярні сполуки і їхні фізичні властивості аналогічні властивостям аліфатичних вуглеводнів. Це безбарвні рідини, нерозчинні у воді, але легкорозчинні в органічних розчинниках. Легко загоряються і горять світлим, сильно кіптявим полум'ям.

Температури кипіння алкілбензенів зростають зі збільшенням молекулярної маси. Серед ізомерних дизаміщених бензенів *пара*-ізомер плавиться значно легше, ніж *орто*- і *мета*-ізомери. Як правило, *пара*-ізомер гірше розчиняється в певному органічному розчиннику.

Методи добування алкілбензенів. Існують два джерела органічних сполук— вугілля й нафта. Значну більшість ароматичних сполук виділяють безпосередньо з кам'яновугільної смоли або синтезують з алканів нафти. Нагрівання вугілля за відсутності повітря зумовлює утворення кам'яновугільної смоли, яка є складною сумішшю сполук. З цієї суміші можна виділити бензен, алкілбензени, нафтаден, антрацен і складніші ароматичні сполуки.

Для добування алкілбензенів використовують ряд синтетичних методів.

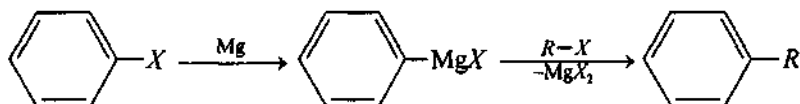
1. *Реакція Вюрца— Фіттіга* (1864 р.). Подібно методу синтезу алканів за реакцією Вюрца, під час взаємодії галогенбензенів і галогеналканів з натрієм утворюються



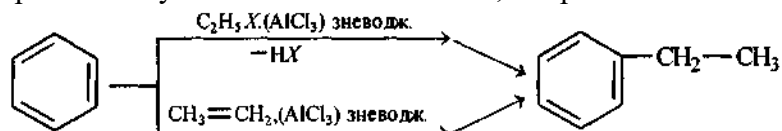
алкілбензени, наприклад:

У цьому разі утворюються побічні продукти біфеніл і алкани, які можна легко відділити від алкіларенів.

2. *Реакція Вюрца — Грін'єра*. Гомоли бензену можна добувати взаємодією фенілмагнійгалогенідів з галогеналканами:



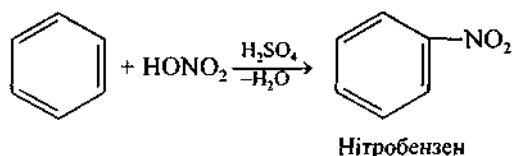
3. Алкілування за методом *Фріделя — Крафтса* (1877 р.). За наявності алюміній хлориду ариени алкілюються галогеналканами, спиртами або алкенами, наприклад:



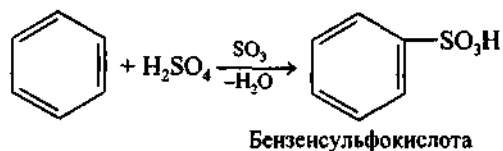
Реакції аренів.

Електрофільне заміщення бензену

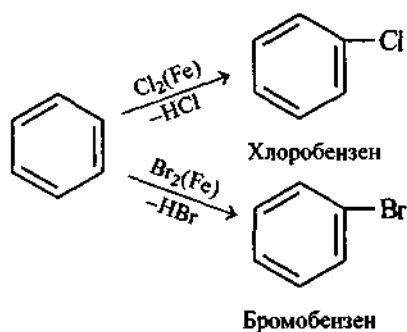
Нітрування



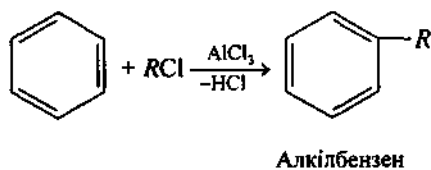
Сульфонування



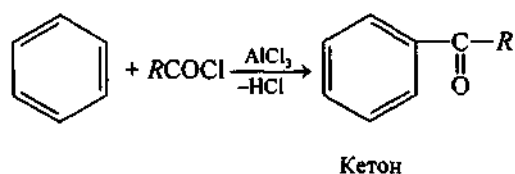
Галогенування



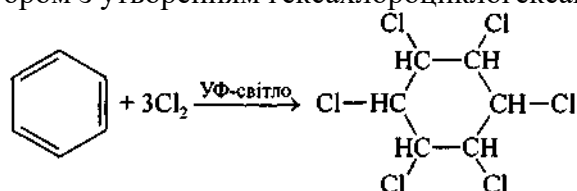
Алкилування за Фріделем—Крафтсом



Ацилування за Фріделем—Крафтсом

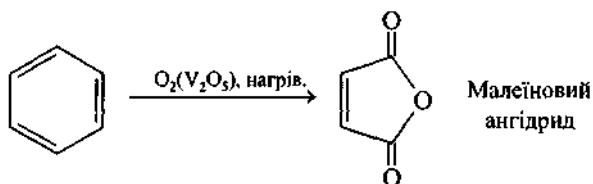


Реакції приєднання. Галогенування. Під час випромінювання УФ-світла бензен приєднує хлор і бром з утворенням гексахлороциклогексану:

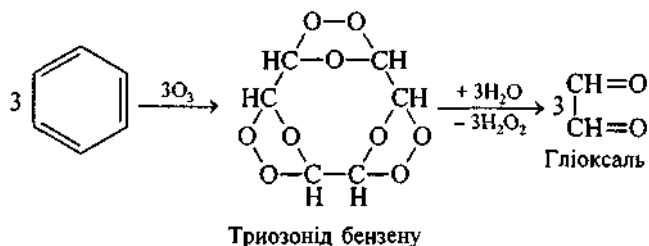


Гідрування і відновлення. Арени гідруються над платиновим або нікелевим каталізатором до відповідних циклогексанів:

Окиснення. Як уже зазначалось, бензен зовсім не реакційноздатний по відношенню до звичайних окиснювачів (KMnO₄, K₂S₂O₇ тощо), але за жорсткіших умов бензенове кільце піддається окиснювальному розщепленню. З бензену під час окиснення повітрям за наявності ванадій(V) оксиду добувають малеїновий ангідрид:



У процесі озонолізу бензену через стадію триозоніду утворюються три молекули гліоксалу:



Методи ідентифікації. Хімічні методи. Алкілбензени з насиченим бічним відгалуженням відрізняються від алкенів тим, що не знебарвлюють ні розчин бром у CCl_4 , ні холодний розбавлений нейтральний розчин калій перманганату.

Від алканів вони відрізняються тим, що легко сульфуються, тобто розчиняються в холодній димлячій сульфатній кислоті. Під дією хлороформу і хлористого амонію алкілбензени дають забарвлення від оранжевого до червоного.

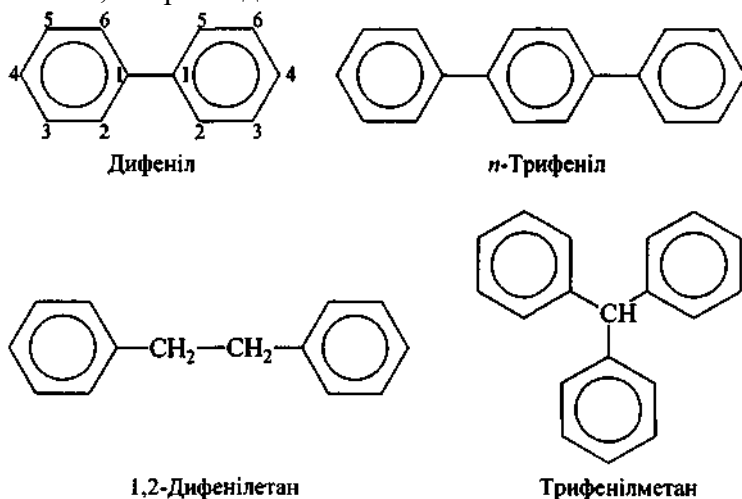
Фізичні (спектральні) методи. В ІЧ-спектрах бензену та його похідних виділяються смуги поглинання в області близько 1030 см^{-1} (валентні коливання C—H), а також в області $1500—1600 \text{ см}^{-1}$ (валентні коливання бен-зоїдних C=C). Для ідентифікації моно- і полізаміщених сполук важливою є область деформаційних коливань C—H при $650—850 \text{ см}^{-1}$.

В УФ-спектрах бензену та його алкілпохідних виділяються три смуги поглинання при 180, 200 і 255 нм.

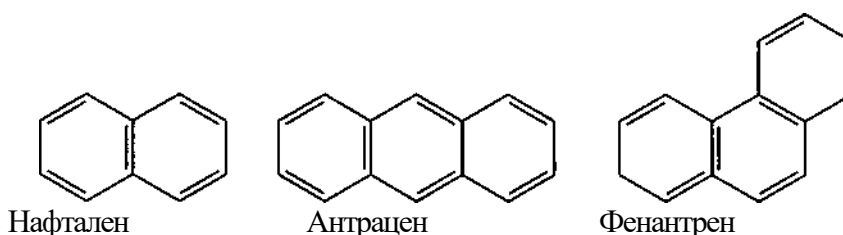
У спектрах ПМР бензену та його похідних сигнали ароматичних протонів мають величини δ від 6,5 до 8,5 м. ч.

3. Багатоядерні ацени

Номенклатура. Вуглеводні, в яких наявні два або більше бензенових кілець, сполучені простим зв'язком, називають (відповідно до кількості кілець) *ди-*, *три-*, *кватер-*, *квінкі-* і т. д. — фенілами, наприклад:



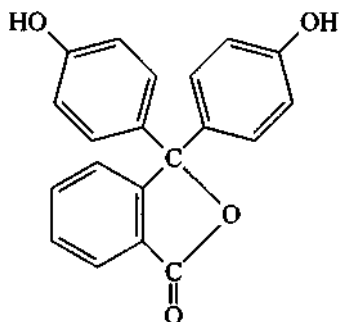
Конденсовані ацени називають за тривіальною номенклатурою:



Найважливіші багатоядерні ацени. *Дифеніл* — безбарвна кристалічна речовина ($T_{пл} =$

70,5 °С). Його хімічні властивості аналогічні властивостям моноядерних аренів, електрофільне заміщення відбувається в положеннях 2- і 4-.

Трифенілметан — безбарвна кристалічна речовина ($T_{пл} = 93\text{ °С}$), основа трифенілметанових барвників, які є аміно- та гідроксипохідними трифеніл-метанів. Серед них фенолфталеїн, кристалічна речовина ($T_{пл} = 261\text{ °С}$) не розчинна у воді:



Фенолфталеїн

Використовується в медицині під назвою *laxativum* (пурген) як слабе проносне. Його властивості як індикатора зумовлені тим, що він реагує з розбавленими розчинами лугів, утворюючи діаніон хіноїдної будови червоно-фіолетового кольору. В концентрованих лугах він перетворюється на безбарвний трианіон. У кислому та нейтральному середовищах він безбарвний.

Нафтален був виділений із кам'яновугільної смоли в 1819 р.

Нафтален використовується як вихідна сполука для синтезу барвників, лікарських препаратів, дубильних речовин. Використовується також як інсектицид.

Антрацен—безбарвна речовина ($T_{пл} = 216,6\text{ °С}$), яка флуоресцює в УФ-світлі. Ароматичний характер виражений менше, ніж у нафталену і бен-зену.

Антрацен використовується у виробництві барвників.

Фенантрен і його похідні важливі для виробництва барвників.