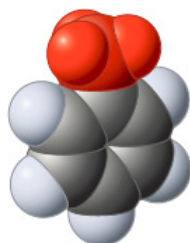


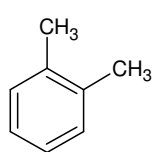
Ароматни въглеводороди – АРЕНИ



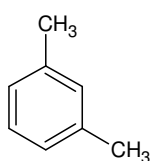
Methylbenzene
(Toluene)

1. Класификация, номенклатура. Много арени са познати от най-стари времена и носят тривиални наименования:

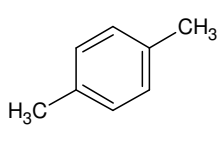
- **Хомолози на бензена:** бензен, толуен (метилбензен), етилбензен и др. – общо *алкилбензени* или *алкенилбензени* (напр. винилбензен, наречен *стирен*). 1,2-Дифенилетенът се нарича *стилбен* (*цис* или *транс*). *o*-, *m*- и *p*-Диметилбензени (*ксилени*) и полиалкилбензени (напр. 1,3,5-триметилбензен, наречен *мезитилен*);



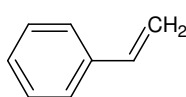
o-ксилен



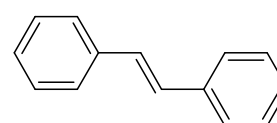
m-ксилен



p-ксилен

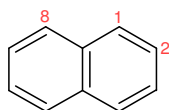


стирен

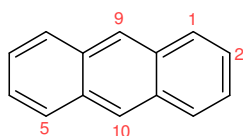


транс-стилбен

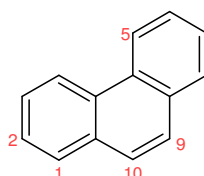
- **Многоядрени арени:** (1) с кондензирани ядра: *нафтаден*, *антрацен*, *фенант-рен*, *пирен*, *бензопирени*, *коронен* и др. (обърнете внимание на номерацията!);



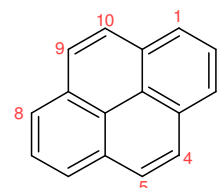
нафтаден



антрацен

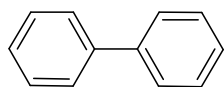


фенант-рен

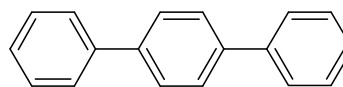


пирен

(2) с линейно свързани ядра: *бифенил*, *трифенил* и т. н.



бифенил



трифенил

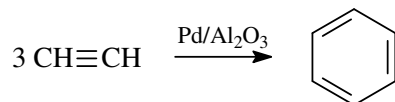
2. Методи за получаване

(а) От каменовъглен катран¹ и от нефт. Изолират се главно чрез фракционна дестилация. В катрана най-важните от тях се съдържат в следните количества: *бензен* 0,1%, *толуен* 0,2%, *нафтаден* 10,9%, *антрацен* 1,1%, *фенант-рен* 4,0%. Добиват се също и при преработката на земното масло (нефта) – петрохимия.

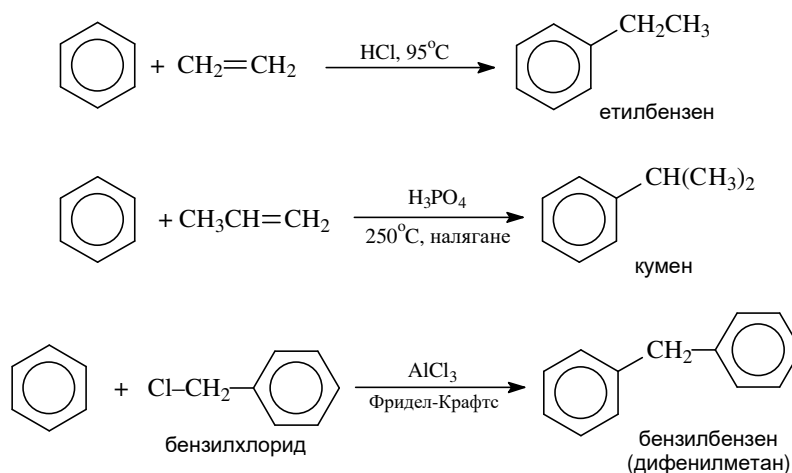
(б) Синтетични методи:

¹ Англ.: coal tar.

(1) бензен се образува чрез циклотримеризация на ацетилен (катализатор Pd върху алуминиев оксид). Процесът вероятно е пероцикличен.



(2) по-висши хомолози, например *етилбензен*, *кумен* и *бензилбензен*, могат да се получат чрез алкилиране на бензен (вж. по-долу) по реакциите на електрофилно заместване с алкени, с алкохоли или по *Фридел-Крафтс* с халогенопроизводни в присъствие на катализатор безводен AlCl_3 :

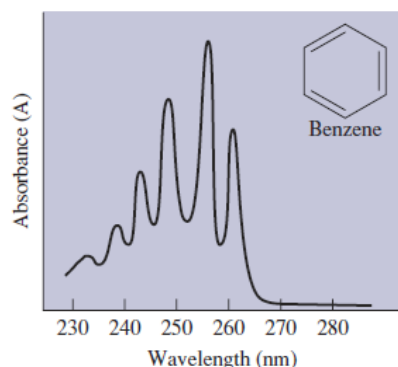


Физични и спектрални свойства

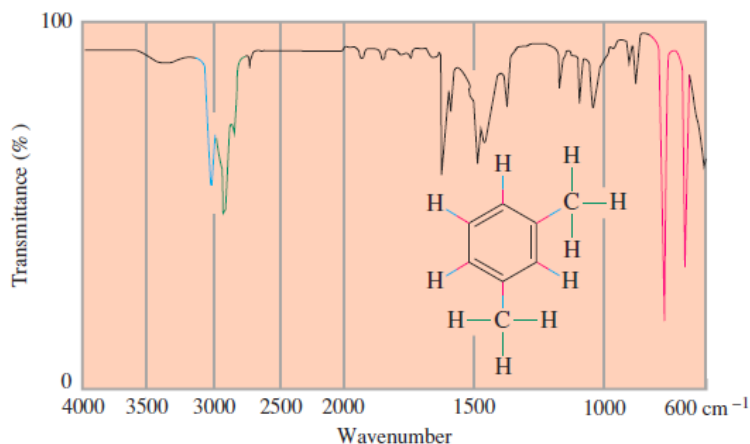
Бензенът (т. к. 80.1°C ; т. т. 5.5°C) и неговите хомолози са безцветни неполярни течности. Според клинични данни вдишването на бензенови пари води до апластична анемия, остра левкемия и аномалии на костния мозък. При работа с него в лабораторията трябва строго да се спазват правилата за безопасност. *Нафталенът* (т. т. $80-81^\circ\text{C}$) и останалите полиядрени арени са кристални вещества. Нафталенът се използва като инсектицид (срещу молци и др.). Съединенията от типа на нафталена и пирена са токсични и силно действащи канцерогенни вещества.

УВ-, ИЧ- и ЯМР-спектрална характеристика

УВ-Спектърът на бензена (Фиг. 1) показва фина вибрационна структура, дължаща се на многобройни поднива в молекулните му орбитали. Пример за ИЧ-спектър на един ароматен въглеродород е даден на Фиг. 2, където се наблюдават характерни за ароматните съединения ивици на поглъщане, като тези при 3030 , 690 и 765 cm^{-1} . В областта под 1000 cm^{-1} обикновено има комбинация от няколко интензивни ивици, по които може да се съди за типа дизамястване в ядрото – *орто*, *мета* или *пара*.



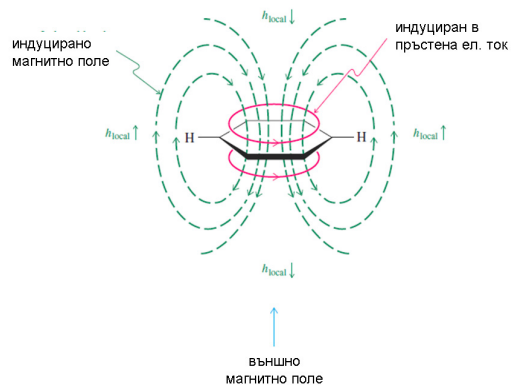
Фиг. 1: УВ спектър на бензен. Максимумът с най-голяма дължина на вълната (λ_{max}) е при 261 nm.



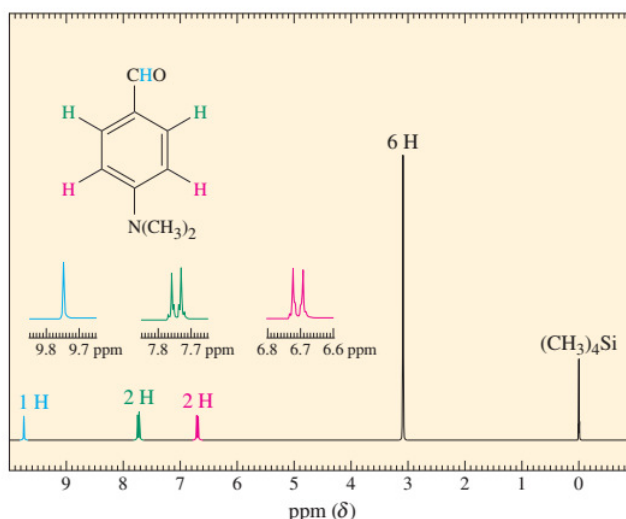
Фиг. 2: ИЧ спектър на 1,3-диметилбензен (*m*-ксилен). Наблюдават се две ивици за С–Н валентни трептения, едната се дължи на ароматните С–Н връзки (в синьо, при 3030 cm^{-1}), а другата – на С–Н от метиловите групи (в зелено, при 2920 cm^{-1}). Двете ивици при 690 и 765 cm^{-1} (в червено) са характерни за 1,3-дизаместени бензени.

Ароматните протони дават ^1H -ЯМР сигнал в областта $\delta = 6.0\text{--}9.5$ м. ч. Бензенът (C_6H_6) дава остър синглет за 6H при $\delta = 7.3$ м. ч. Отместването на сигнала към по-слабото поле в сравнение с алкените се обяснява с индукция на вторично магнитно поле около бензеновия пръстен (Фиг. 3). Спектрите на ^1H -ЯМР по един твърде категоричен начин дават доказателство за ароматния строеж. Това добре се илюстрира с рисунката на Фиг. 3, на която е показано как външното магнитно поле индуцира кръгов електричен ток в π -електронния секстет, в резултат на което периферните протони на бензена попадат в по-слабото поле в сравнение с олефиновите. На Фиг. 4 е даден ^1H -ЯМР с характерните спин-спинови разцепвания между *орто*- и *мета*-протоните в ядрото. Това води до появата на два дублета (при $\delta = 7.75$ и 6.70 м.ч.) – типична картина за *p*-дизаместените бензени. Синглетът при $\delta = 9.74$ се дължи на алдехидния протон (СНО), а интензивният синглет при $\delta = 3.10$ – на шестте еквивалентни протона от диметиламиногрупата $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

Във въглеродните спектри, т. е. ^{13}C -ЯМР, шестте сигнала на ароматните въглероди са в областта $125\text{--}160$ м.ч., като тези за четвъртични С-атоми са значително по-слабо интензивни. На Фиг. 5 е представен ^{13}C -ЯМР-спектърът на същия 4-(диметиламино)бензалдехид. Двата еквивалентни *орто*- (С-4) и двата еквивалентни *мета*-въглеродни атоми (С-2) дават по един сигнал, а четвъртичните въглеродни атоми са С-3 и С-5 и техните сигнали са по-слабо интензивни.

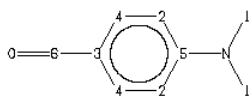
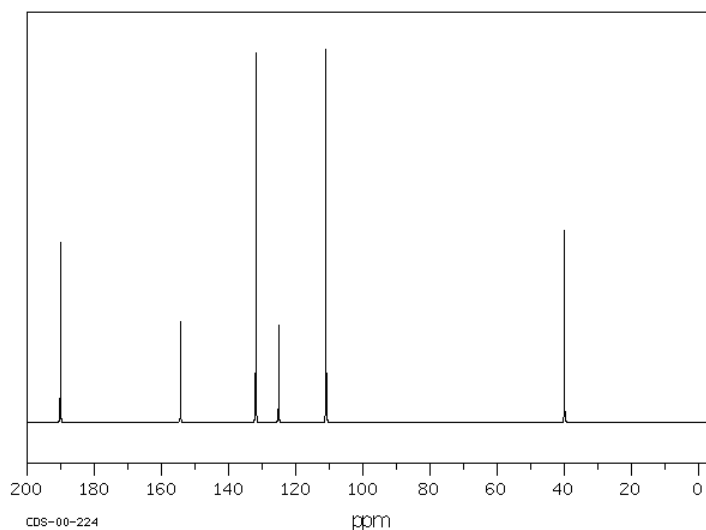


Фиг. 3: Обяснение за химичното отместване на ароматните протони в ^1H -ЯМР спектъра на бензена. Външното магнитно поле индуцира в бензолното ядро кръгов електричен ток, който на свой ред индуцира локално магнитно поле h_{local} . В областта на протоните то се наслажда с външното h_0 и го засилва. По тази причина сигналите на тези протони са отместени към по-слабото поле ($\delta = 7.3$ м.ч.)



Фиг. 4: Примерен ^1H -ЯМР спектър на типичен *p*-дизаместен бензен. Характерни са двата дублета (означени съотв. в зелено и в червено) за двата *орто*- и двата *мета*-протона спрямо алдехидната група.

В мас-спектъра на бензена основен е пикът на молекуления йон с $m/z = 78$ (100 %) и е налице много слаба фрагментация, което потвърждава изключителната термодинамична стабилност на бензеновата молекула.



ppm	Int.	Атом №
190.11	481	6
154.32	269	5
131.87	990	4
125.10	260	3
110.98	1000	2
39.96	514	1

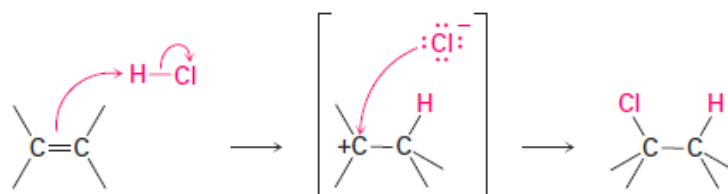
Фиг. 5: ^{13}C -ЯМР спектър на 4-(диметиламино)бензалдехид. Резонансните сигнали на C-2 и C-4 са по-интензивни, тъй като се дължат на двойки еквивалентни въглеродни атоми; същото се отнася и за двете *N*-метилови групи (C-1). Атомите C-3 и C-5 са четвъртични и затова сигналите им са слабо интензивни.

Спектрална задача. Ароматен въглеродород дава молекулен пик с $m/z = 134$. Най-интензивен пик в мас-спектъра е с $m/z = 119$ (100 %). В ^1H -ЯМР спектъра (90 MHz) има сигнали при $\delta = 7.02$ (уширен s, 4 H), 2.82 (септет, $J = 7.0$ Hz, 1 H), 2.28 (s, 3 H) и при 1.22 м.ч. (d, $J = 7.0$ Hz, 6 H); ^{13}C ЯМР спектър: $\delta = 21.3, 24.2, 38.9, 126.6, 128.6, 134.8$ и 145.7 м.ч. – ИЧ спектър: $\nu = 3030, 2970, 2880, 1515, 1465$ и 813 cm^{-1} ; UV $\lambda_{\text{max}} = 265\text{ nm}$ ($\epsilon = 450$). Какъв е строежът на съединението?

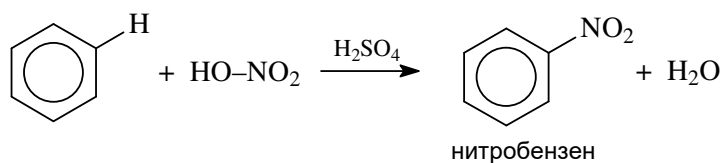
Химични свойства

Ароматен характер се нарича комплексът от химични свойства, типични за ароматните съединения, а именно:

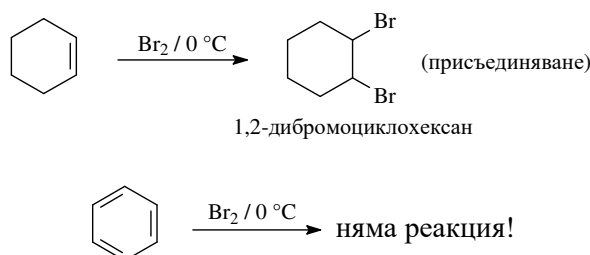
(а) За арениите най-важни са реакциите на **електрофилно заместване** (S_E). За алкените това бяха реакциите на електрофилно присъединяване (A_E) към двойната връзка, да си припомним например реакцията с хлороводород:

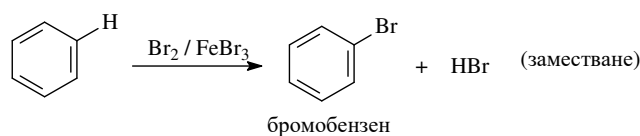


Вместо това при арениите лесно става **заместване** на водороден атом от ароматното ядро с нитрогрупа ($-\text{NO}_2$), с халоген, със сулфонова група ($-\text{SO}_3\text{H}$) и т. н. Такава например е реакцията **нитриране** със смес от концентрирана азотна и концентрирана сярна киселина (**нитрираща** или „**нитрирна**“ смес):

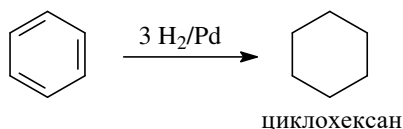


(б) Арениите – за разлика от алкените – сравнително **трудно присъединяват** халоген (Cl_2 или Br_2); вместо това става **заместване** на водороден атом, но в присъствие на катализатор. С флуор или с йод реакциите на бензена протичат по-сложно (вж. по-долу при **халогениране**).

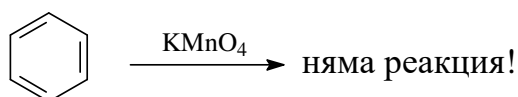
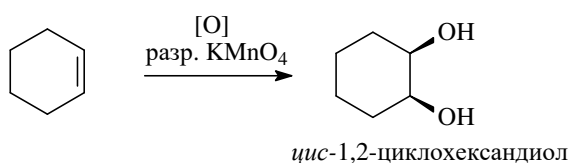




(в) Каталитичното хидрогениране на бензена (кат. Pt, Pd) протича **по-трудно** отколкото при алкените:

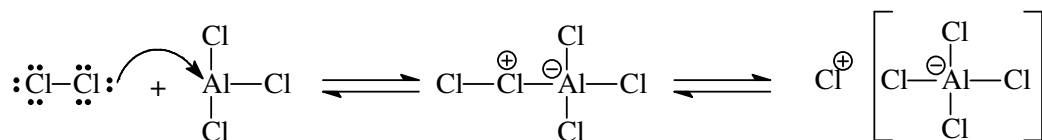


(г) Арениите **се окисляват трудно**. Както знаем, алкените се окисляват дори с разреден разтвор на KMnO_4 до *цис*-диоли, докато бензенът при тези условия остава непроменен:



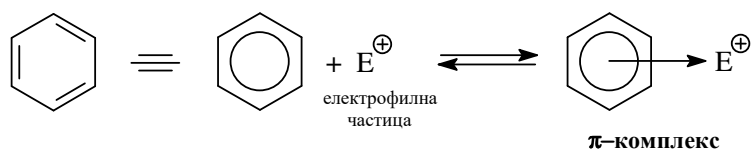
Механизъм на реакциите на електрофилно заместване (S_E).

Електрофилните реагенти (E^\oplus) са катиони или неутрални частици със склонност към приемане на електронна двойка, т. е. съдържат положително зареден атом или атом с непопълнен валентен електронен слой. Типични електрофилни катиони са: протонът (H^\oplus), нитрониевият йон ($^\oplus\text{NO}_2$), нитрозониевият йон ($^\oplus\text{NO}$), сулфониевият йон ($^\oplus\text{SO}_3\text{H}$) и др. Неутрални електрофили са: серен триоксид (SO_3), боран (BH_3) и др. Понятието „електрофил“ до голяма степен се покрива с „луисова киселина“. Някои електрофили се образуват в хода на самите електрофилни реакции, например Cl^\oplus от хлорна молекула по равновесието:

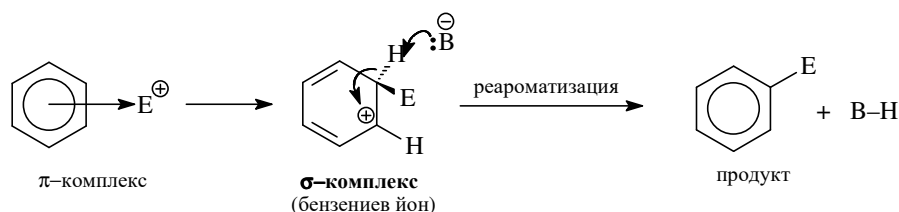


Механизмът на реакциите S_E трябва да се разглежда като двустадийен.

(а) Първи стадий – обратимо образуване на нестабилен **π -комплекс** чрез слаба донорно-акцепторна връзка с целия π -електронен секстет:

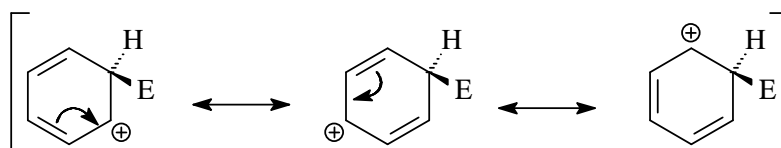


(б) Втори стадий – образуване на междинен продукт, наречен **σ -комплекс** (бензениев йон) – постъпващият заместител E^{\oplus} образува нова σ -връзка, приемайки двойка електрони от ароматния π -електронен секстет. Ароматният строеж се нарушава, а въглеродният атом, свързан с E , става тетраедричен (в sp^3 -хибридизация). Така в ядрото остават четири π -електрона и възниква един положителен заряд, образува се бензениев² йон, който е стабилизиран чрез делокализация на положителния заряд върху останалите пет sp^2 -хибридизирани въглеродни атоми. Противойон е анионът A^{\ominus} , образуван при генерирането на E^{\oplus} . Накрая се възстановява ароматният строеж (реароматизация), при което се отцепва протон с помощта на съответната основа, присъстваща в реакционната смес:



Строежът на σ -комплекса може да се изрази по два начина:

- чрез метода на резонанса – във всяка от трите гранични структури положителният заряд е локализиран на *o*- или *p*-местата спрямо постъпващия нов заместител E :



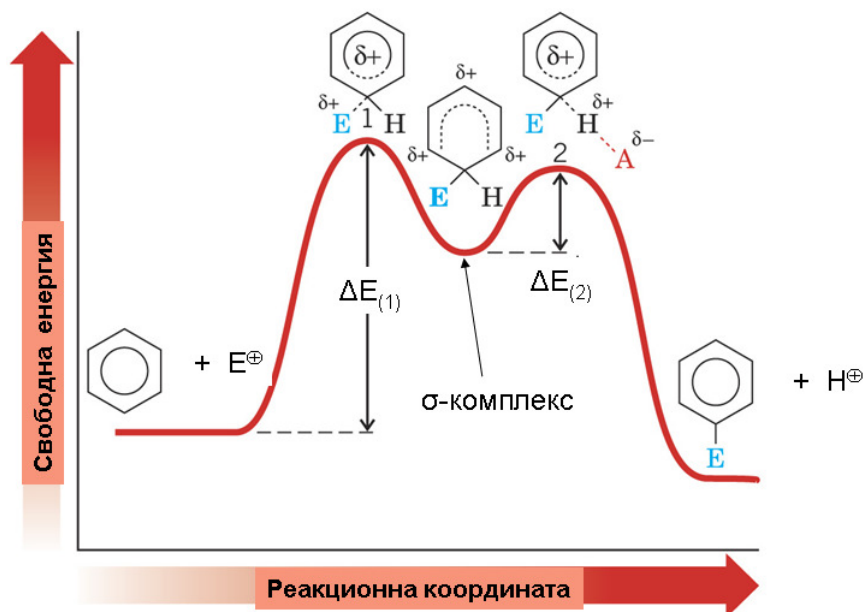
- чрез мезомерни структури – делокализирани π -връзки и частични положителни заряди на *o*- и *p*-местата:



Енергетична диаграма на електрофилното заместване (Фиг. 1). Както се вижда от диаграмата, σ -комплексът (относителен минимум на енергията) трябва да се разглежда

² Общото наименование е *арениеви йони* (Ar^{\oplus}).

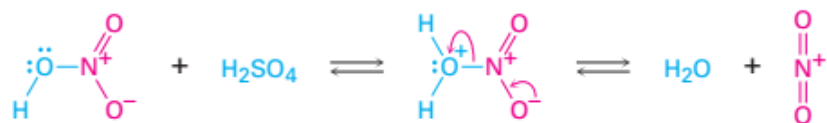
като междинен продукт. Ако си припомним *постулата на Хамънд*³, в този случай преходното състояние с по-висока енергия (ПС 1) е най-близко по енергия до σ -комплекса и следователно по строежа на σ -комплекса може да се съди за строежа на преходното състояние. Второто преходно състояние (ПС 2) се отнася до бързото превръщане на σ -комплекса в краен продукт, като междинно се преминава през един крайно нестабилен π -комплекс.



Фиг. 6: Енергетична диаграма на реакциите на електрофилно заместване (S_E).
[1 и 2 – преходно състояние на първия и на втория стадий; $\Delta E_{(1)}$ и $\Delta E_{(2)}$ – съответните активиращи енергии. π -Комплексите не са отразени за по-голяма яснота.]

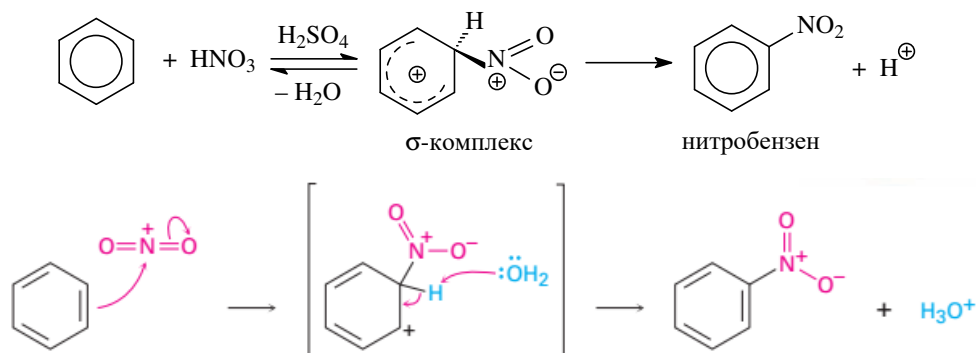
Конкретни реакции на електрофилно заместване (S_E) [7 вида]: нитриране, халогениране, алкилиране, ацилиране, сулфониране, сулfoxлориране, деутериране. При обсъждане на механизма на тези реакции най-съществено е да се изясни начинът, по който се генерира електрофилната частица (E^\oplus или E).

I. Нитриране. Първоначално се образува т. нар. *нитрониев йон* ($^\oplus\text{NO}_2$) с участието на сяряната киселина, която протонира хидроксилната група в азотната киселина и така подпомага отцепването на вода:



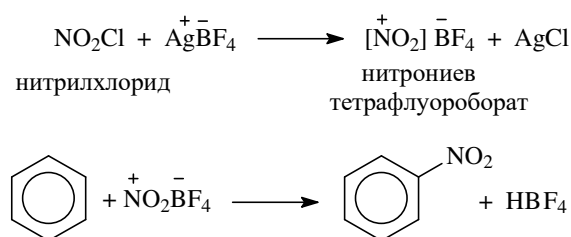
³ Кратка дефиниция: на близки енергии съответстват близки структури.

По-нататък по общия механизъм възниква последователно π - и σ -комплекс и накрая – след реароматизация – се получава крайният продукт нитробензен (токсична светложълта течност с мирис на горчиви бадеми).

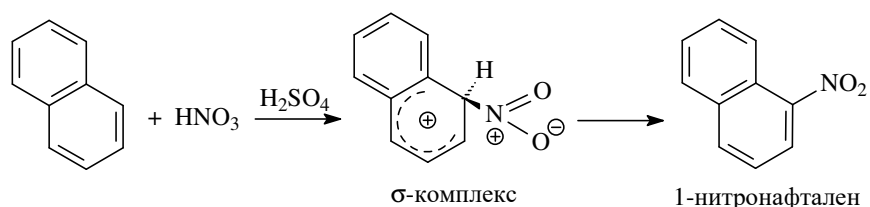


(тук σ -комплексът е представен само с една от трите възможни гранични структури)

Образуването на нитрониев йон е доказано чрез изолиране на стабилна негова сол – нитрониев тетрафлуороборат. С тази сол нитрирането протича бързо и чисто:

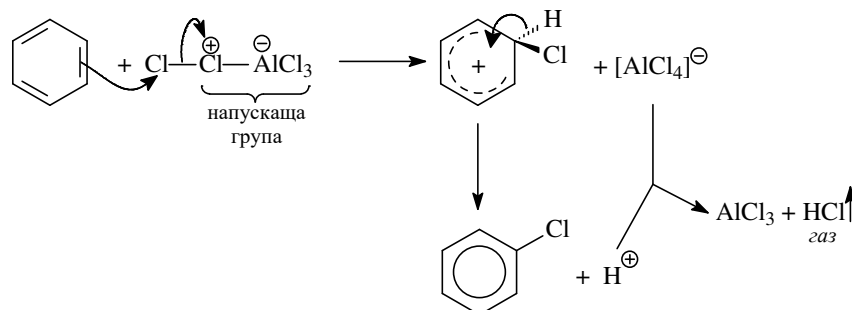
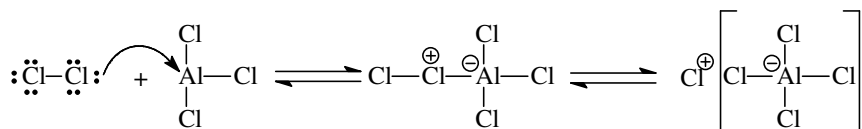


Нитрирането на нафтаден се провежда при 50 °С също с нитрираща смес и води избирателно само до 1-нитронафтаден (α -нитронафтаден), жълти кристали с т. т. 61 °С.

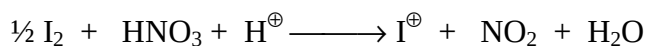


(Задача. В резонансната стабилизация при делокализацията на положителния заряд в σ -комплекса участва и съседното бензолно ядро – опитайте се да изразите всички гранични структури самостоятелно.)

II. Халогениране. В този случай е необходимо в реакционната смес да се създаде електрофилен халогенен атом или йон. Това се постига с помощта на катализатори – луйсови киселини от типа FeX_3 , AlX_3 и др. подобни. Без катализатор халогениране практически не настъпва. Логично е да се очаква, че при хлориране като катализатори ще се използват съответните хлориди (FeCl_3 , AlCl_3), а при бромиране – бромиди (FeBr_3 , AlBr_3):



Реакционната способност на халогените както обикновено намалява в реда $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 \gg \text{I}_2$. Флуорирането протича прекалено бурно – заместват се всички водородни атоми (до C_6F_6), а за йодирането са необходими по-специални реагенти, осигуряващи електрофилен йоден йон. Например при окисление на йод с азотна киселина възниква йоден катион (I^\oplus) по схемата:

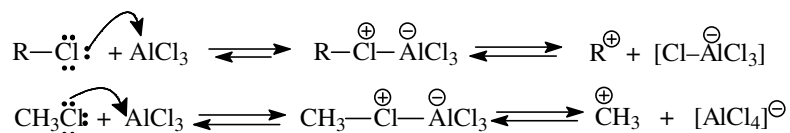
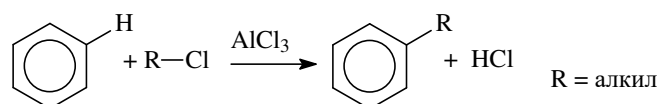


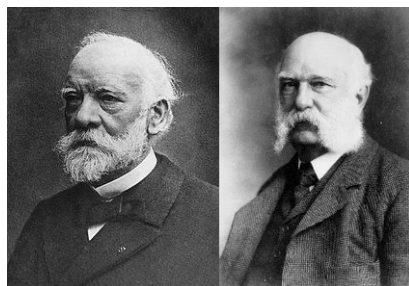
или като източник на I^\oplus се използва йоден монохлорид $[\delta^\oplus\text{I}-\text{Cl}^{\delta\ominus} \rightleftharpoons \text{I}^\oplus + \text{Cl}^\ominus]$.

III. Алкилиране на арени.

III-1. Алкилиране с халогенопроизводни по Фридел-Крафтс.

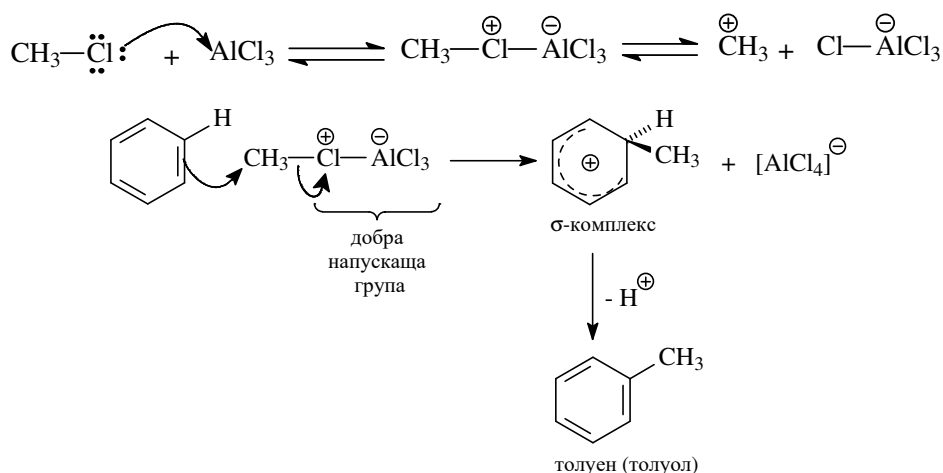
В общия случай алкилирането на арени по Фридел-Крафтс с халогенопроизводни и катализатор безводен AlCl_3 се използва за получаване на хомолози на арените:





Фиг. 7: Шарл Фридел⁴ и Джеймс Мейсън Крафтс⁵

Конкретен пример: получаване на толуен от бензен с помощта на метилхлорид ($\text{CH}_3\text{-Cl}$) в присъствие на безводен AlCl_3 по схемата:



Ролята на катализатора е да благоприятства образуването на електрофилен въглеводороден карбокатион R^{\oplus} , който да реагира по-нататък с ароматното съединение по механизма на електрофилното заместване (S_{E}). Тoluенът рядко се произвежда синтетично, тъй като се съдържа заедно с бензена и ксилените в каменовъгления катран.

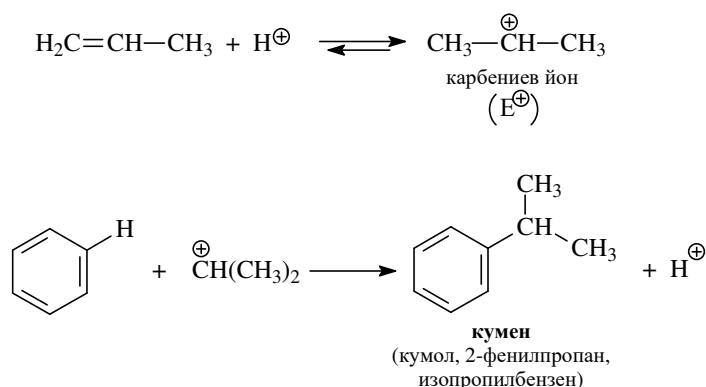
Реакциите на Фридел-Крафтс се характеризират с катализатор *луисова киселина*, най-често безводен алуминиев хлорид (AlCl_3), който – като ковалентно съединение – е разтворим в бензен и в други ароматни въглеводороди. По-рядко се използват за катализатори алуминиев бромид (AlBr_3), борен трифлуорид (BF_3), борен трихлорид (BCl_3) и т. н.

III-2. Алкилиране с алкени и катализатор минерална киселина (HF , H_2SO_4 , H_3PO_4). Показателен е примерът за промишлено производство на **кумол** – важна суровина за доби-

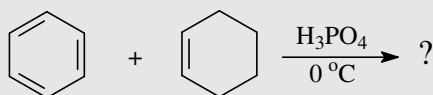
⁴ Charles Friedel (1832 – 1899): френски химик, роден в Страсбург. Бил е студент на Луи Пастър в Париж. От 1876 г. е професор в Сорбоната.

⁵ James Mason Crafts (1839 – 1917): американски химик, роден в Бостън. Следвал е химия в Германия, бил е асистент при Бунзен и при Вюрц в Париж, където се запознава с Шарл Фридел. През 1865 г. се връща в САЩ, става професор в Корнелския университет (Итака) и в Масачузетския технологичен институт (MIT). През 1874 г. отново отива в лабораторията на Вюрц и там довършват съвместните си изследвания с Фридел. Реакцията е публикувана през 1877 г. През 1891 година Crafts продължава работата си в MIT (САЩ) като професор по органична химия.

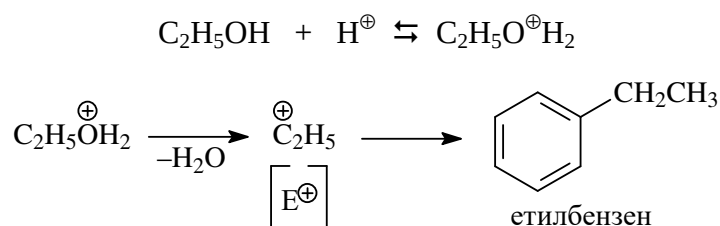
ване на фенол и ацетон по т. нар. *кумол метод*⁶. При протонирането на пропен (получен от крекинга на нефт) се формира електрофилният изопропил-катион:



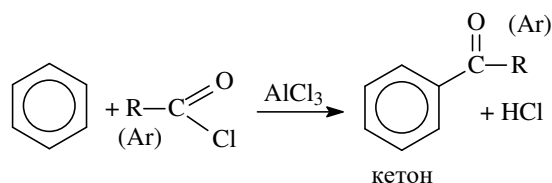
Задача: Изразете механизма на алкилиране на бензен с циклохексен и катализатор фосфорна киселина. Назовете продукта.



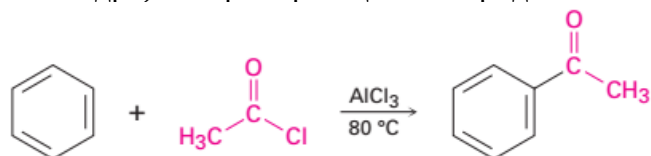
III-2. Алкилиране с алкохоли в присъствие на киселина. Алкохолите също се протонират обратимо от минерални киселини и след отцепване на вода от тях се генерират електрофилните карбениеви йони R[⊕]. Така с помощта на етанол може да се добива етилбензен (а от него чрез каталитично дехидрогениране се произвежда *стирен*):



IV. Ацилиране по Фридел-Крафтс: осъществява се с ацилхалогениди или с киселинни анхидриди, отново в присъствие на безводен алуминиев хлорид:



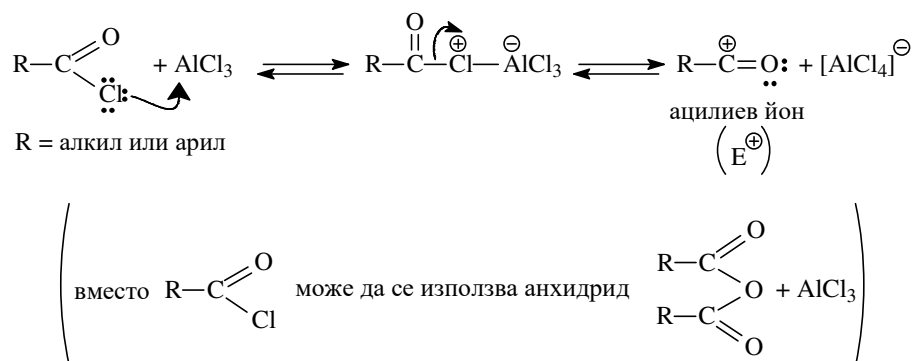
Получените ароматни кетони⁷ носят названието *фенони* (ако карбонилната група е пряко свързана с ароматното ядро). Например с ацетилхлорид се синтезира *ацетофенон*:



⁶ Вж. раздела *Алкохоли и феноли*: <http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/roharoh.pdf>

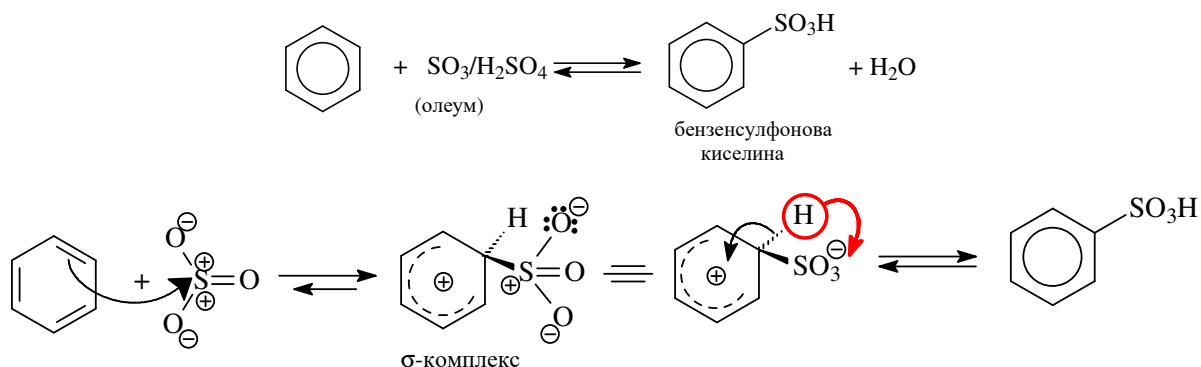
⁷ Вж. в главата *Алдехиди и кетони*: http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/ald_keto.pdf

Образуването на електрофилния *ацилиев йон* под действието на катализатора се основа на следното обратимо донорно-акцепторно взаимодействие:

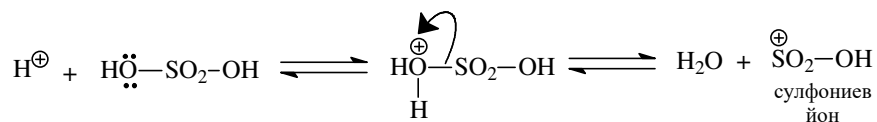


Задача. Изразете с механизъм ацилирането на бензен с бензоилхлорид и катализатор безводен AlCl_3 . Назовете продукта като фенол и по IUPAC.

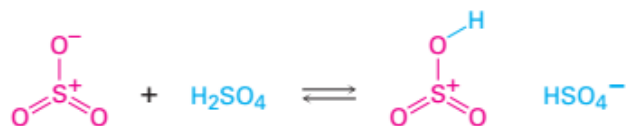
V. Сулфониране – въвеждане на *сулфонова група* ($-\text{SO}_2\text{OH}$ или $-\text{SO}_3\text{H}$). За разлика от останалите електрофилни замествания сулфонирането е обратима реакция. В зависимост от реакционните условия електрофилният реагент може да е или неутралната молекула серен триоксид, когато се използва олеум:



или т. нар. *сулфониев йон*, образуващ се след откъсване на молекула вода от протонираната форма на сярната киселина по равновесието:

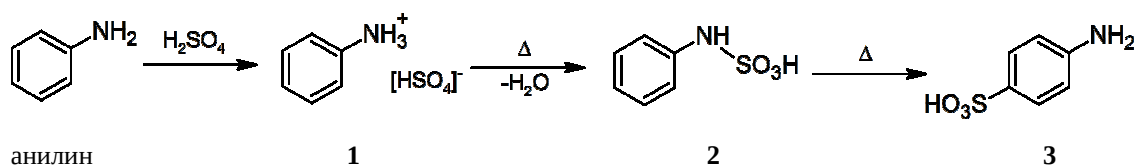


Другият начин за образуване на същия електрофил е прякото протониране на серния триоксид от сярната киселина:



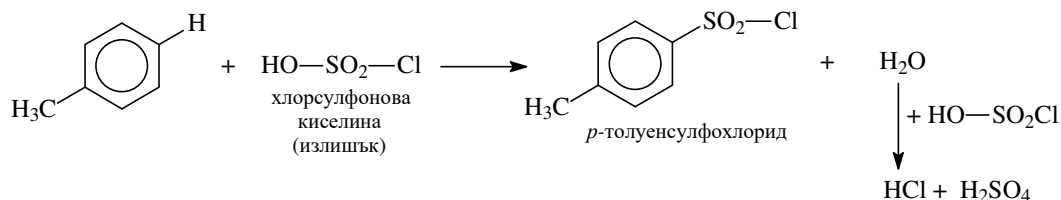
Процесът сулфониране е изцяло обратим. Ето защо с помощта на прегрята водна пара може да се постигне пълно отстраняване на сулфовата група (десулфониране).

Сулфониране на анилин. Протича при 190 °С с концентрирана сярна киселина. Първоначално още при стайна температура се образува обичайната сол – анилиниев хидрогенсулфат (1). При повишаване на температурата се отцепва молекула вода до *N*-сулфонова киселина, която се нарича *N*-фенилсулфаминова киселина (2), а тя при високата температура търпи вътрешномолекулна прегрупировка с междинно прескачане на молекула серен триоксид на *p*-място в ядрото. Така се получава крайният стабилен продукт сулфанилова киселина (3):



Сулфониране на нафтаден⁸. В зависимост от температурата се получава α- (при 80 °С) или β-нафтаденсулфонова киселина (при 160 °С).

VI. Сулfoxлорирание. Протича аналогично на сулфонирането, като от хлорсулфоновата киселина след отцепване на вода се генерира електрофилният хлорсулфониев катион $\text{SO}_2\text{Cl}^{\oplus}$:

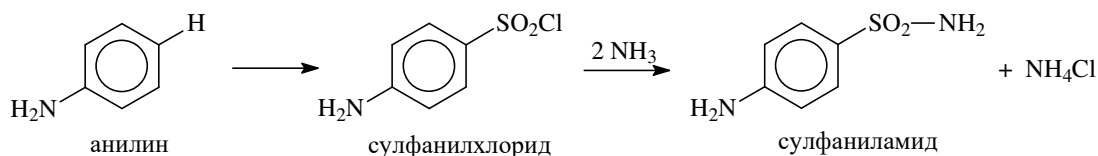


Сулfoxлоридите намират важно приложение в органичния синтез. Така от анилин през сулfoxлорид се получават популярни лекарствени вещества с антибактериално действие, които са намирали широко приложение за лечение на инфекционни заболявания преди широкото въвеждане на антибиотиците. Тези лекарства, познати като група на сулфонамидите, все още се прилагат, например за лечение на менингит или на инфекции на уринарния тракт (напр. сулфатиазол⁹).

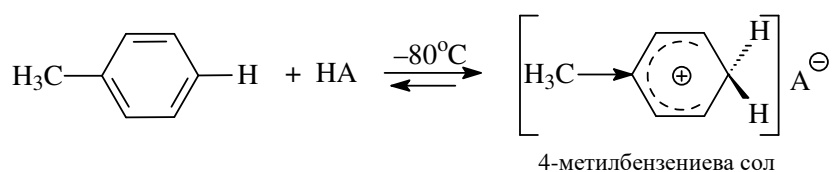
⁸ По-подробно сулфонирането на нафтадена е разгледано в главата „Механизъм на органичните реакции” във връзка с кинетичния и термодинамичния контрол на реактите (стр. 10-11).

<http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/mechanism.pdf>

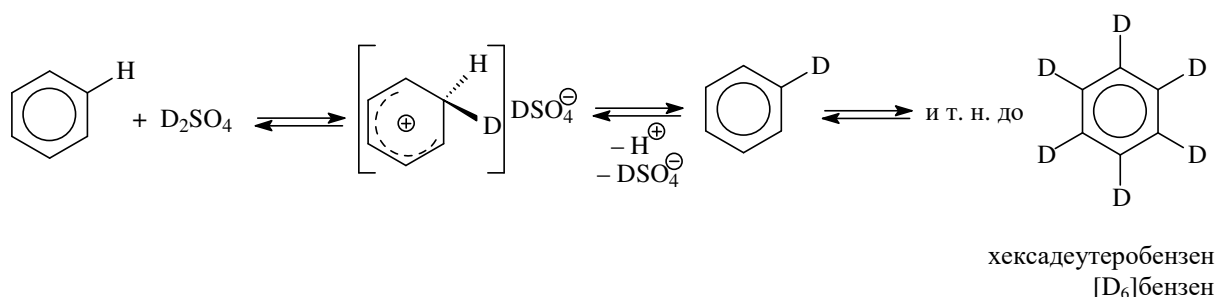
⁹ Вж. раздела Оксазоли, тиазоли, диазоли: <http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/oxa-thia-diazoles.pdf>



VII. Протониране и деутериране – базични свойства на бензена. С много силни киселини (НА) при ниски температури могат да се изолират т. нар. бензениеви соли¹⁰. Това е косвено потвърждение на възможността за образуване на σ -комплекси, при които ароматният строеж е нарушен (т. е. те са неароматни). Даден е пример с толуен, чиято метилова група чрез своя +I-ефект допълнително стабилизира катиона:



Благодарение на това свойство е лесно осъществимо пълно деутериране на бензена до хексадеутеробензен (C_6D_6) с помощта на деутериев сулфат ($[\text{D}_2]$ сярна киселина):



Тъй като не съдържа протони, хексадеутеробензенът е един подходящ разтворител за заснемане на протонни ядреномагнитни спектри (¹H-ЯМР).

Нуклеофилно заместване в ароматно ядро (S_{N} аром.). Реакциите S_{N} са възможни при арилхалогениди $\text{Ar}-\text{Hal}$, но протичат много трудно, ако няма електроноакцепторни заместители в ядрото. Реакциите $\text{S}_{\text{Nаром.2}}$ се реализират по два различни механизма, които бяха подробно обсъдени в раздела *Халогенопроизводни*¹¹ след нуклеофилното заместване при наситен въглероден атом.

Ivo Ivanov © 2007-2016

19.5.2016

Revised: 21.10.2016

Bookmarks: 21.10.2016

¹⁰ Isolating Benzenium Ion Salts, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1796.

¹¹ <http://ochemist.losttribesource.org/orgchem/pdf/halogeno.pdf> (стр. 9-10).