

## IX тарау АРЕНДЕР (АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕР)

### 1. Жалпы мағлұматтар, ароматтылық белгілері

Ароматты көмірсутектердің (арендердің) табиғи алғашқы өнімдерінің (өсімдік шайырлары, бальзамдар, эфир майлары, т.б.) өздеріне тән хош иісі болды. Бірақ соңғы кезде қасиеттері бойынша ароматты топқа жататын, алайда хош иісі жоқ көптеген қосылыстар белгілі. Дегенмен тарихи атауы сақталып қалды.

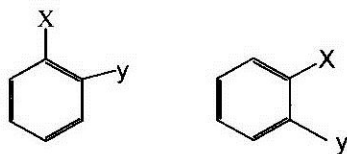
Қазіргі кезде **ароматтылық** деп кейбір қанықпаған қосылыстардың қосылу реакцияларына емес орын басу реакцияларына оңай түсуін, тотықтырғыштардың, температураның, т.б. әсеріне тұрақтылығын айтады.

Бұл түсінік бензол қатарының  $C_nH_{2n-6}$  қасиеттерін зерттеу барысында қалыптасты. Ароматты көмірсутектердің аса маңызды және қарапайым өкілі – бензол  $C_6H_6$ . Бензолды 1825 ж. Фарадей жарықтандырғыш газдан тапқан, 1845 ж. Гофман оны тас көмір шайырынан бөліп алды. Бензол молекуласында 6 көміртек, 6 сутек атомы бар. Қанығу үшін 8 сутек атомы жетпейді. Соған қарамастан қосылу реакциясына өте қиын түседі. Бұл оның құрылысының ерекшелігін білдіреді.

XIX ғасырдың 60-жылдарында ұсынылған көптеген құрылымдық формулалардың ішінде ең сәттісі Кекуле формуласы болды (1865 ж). Бензол алты мүшелі циклды көмірсутек циклогексатриен-1,3,5 түрінде бейнеленді:

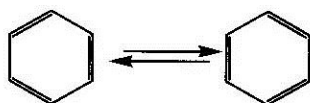


Бензолдың құрамын дұрыс сипаттағанымен, бұл формула да бензолдың ерекше қасиеттерін толық сипаттай алмады. Мысалы, нәсілктен бензол қанықпаған көмірсутектердің қасиеттерін көрсетпейді. Кезектескен жай және қос байланыстар болғандықтан бензолда ди-орынбасқан 2 *o*-изомер болуы тиіс:

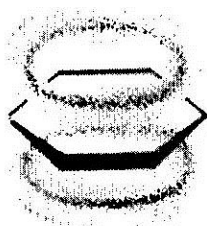


Алайда, мұндай изомерлер жоқ. Сонымен бірге, бензол молекуласында 6 көміртек атомы арасындағы байланыстар бірдей, ал Кекуле бойынша бірдей болмауы керек. Зерттеулердің көрсетуі бойынша, бензолда C-C байланыстарының ұзындығы 0,140 нм. Ал қос байланыстың ұзындығы 0,132 нм, жай байланыстың ұзындығы 0,154 нм болуы тиіс. Яғни, бензолдағы C-C байланыстары бірдей және ұзындығы бойынша жай және қос байланыстың аралығында. Бұл тығырықтан шығу үшін Кекуле бензол молекуласындағы байланыстар осцилляцияланып (сақина

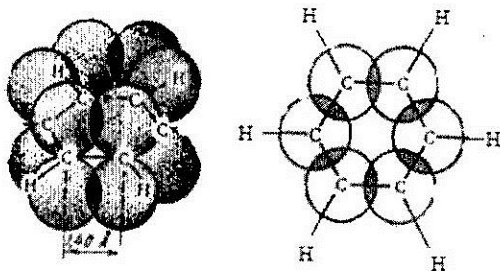
ішінде көшіп тұрады) тұрады және іс жүзінде бензол молекуласының құрылымы мынадай деген ұсыныс жасады:



Көміртек атомының қазіргі заманғы электрондық құрылыс теориясы тұрғысынан бензол молекуласының құрылысын былайша түсіндіруге болады. Бензолда көміртек атомдары  $sp^2$ -гибридтелген күйде. Бір-бірімен  $\sigma$ -байланысқан 6 көміртек атомы бір жазықтықта дұрыс алтыбұрыш түзіп орналасады. Алты көміртек атомының гибридтелмеген 6  $p$ -электронының орбитальдері бұл жазықтыққа перпендикуляр және сақинаның астында және үстінде қосарланып, біртұтас  $\pi$ -электрон бұлтын түзеді (18,19-суреттер).



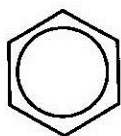
18-сурет. Бензол молекуласында электрон тығыздығының таралуы



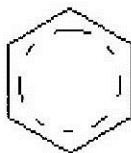
19-сурет. Бензол молекуласы құрылымының схемалық суреттелуі

Бұл  $\pi$ -электрон бұлты алты көміртек атомына бірдей таралған. Бензол сақинасының осындай симметриялылығы (барлық байланыстардың бірдейлігі) бензол молекуласына айрықша тұрақтылық қасиет береді. Бұл айтылғанды энергетикалық тұрғыда қарастырсақ, бензол молекуласы 3 жай байланыс, 3 қос байланыстан және алты C-H байланысынан тұрады деп есептесек, түзілу энергиясы  $3 \cdot 339 + 3 \cdot 616 + 6 \cdot 415 = 5355$  кДж/моль болуы керек еді. Бірақ, шын мәніндегі бензолдың түзілу энергиясы 5505 кДж/моль. Айырмашылық 150 кДж/моль бензол сақинасының қосарлану энергиясы болып табылады және ароматты сақинаның энергетикалық тиімділігін көрсетеді. Бұл бензол молекуласында қосарлануды (ароматтылықты) бұзу үшін осынша энергия жұмсау керек деген сөз және оның тұрақтылығын жақсы түсіндіреді.

Бензол молекуласында барлық байланыстардың бірдейлігін көрсету үшін төмендегідей құрылымдық формулалар жиі қолданылады:

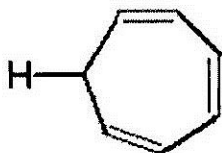


Полинг  
формуласы



Робинсон  
формуласы

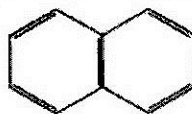
Дегенмен, химиялық әдебиетте Кекулс формуласы да, оның кемшіліктерін ескере отырып, жиі қолданылады. Қосарланудың бір шарты – ортақ  $\pi$ -байланыстар түзетін  $p$ -электрон орбитальдерінің параллель болуы. Ол үшін сақина міндетті түрде жазық болуы тиіс. Әйтпесе жүйе ароматты болмайды. Сонымен бірге, ароматты сақинада қосарланудың үздіксіз болуы да міндетті. Олай болмаған жағдайда ароматтылық тағы да болмайды. Мысалы, циклогептатрисен ароматты емес:



циклогептатрисен

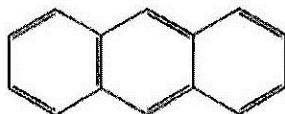
1931 ж. Хюккель кванттық-механикалық есептеулерге сүйене отырып, ароматтылық ережесін тұжырымдады: молекуласында  $(4n+2)$   $p$ -электронның қосарлануынан түзілген электрон бұлты бар жазық сақиналы қосылыстар ароматтылық қасиеттер көрсетеді. Мұндағы,  $n=0, 1, 2, 3$ , т.б. Бұл ереже бойынша, 2,6,10,14, т.с.с. қосарланған  $p$ -электроны бар жүйелер ароматты болады. Мысалы:

$n=1; 4 \cdot 1 + 2 = 6; C_6H_6$  – бензол;  $n=2; 4 \cdot 2 + 2 = 10; C_{10}H_8$



нафталин

$n=3; 4 \cdot 3 + 2 = 14; C_{14}H_{10}$



антрацен

Нафталин немесе антрацен де ароматтылық қасиеттер көрсетеді (орынбасу реакцияларына оңай түседі, тотықтырғыштардың әсеріне тұрақты, қосылу реакцияларына қиын түседі). Ескеретін нәрсе, Хюккель ережесі бір сақиналы қосылыстар үшін жақсы орындалады, ал біріккен сақиналы жүйелер үшін бірқатар ауытқулар байқалады.

Сонымен, ароматтылық шарттарын қорытатын болсақ, олар мыналар:

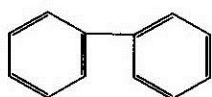
- 1) циклды жүйе түзілгенде энергия ұтысы болуы;
- 2) сақинаның жазықтығы;
- 3) қосарланудың үздіксіздігі;
- 4) Хюккель ережесіне сәйкес,  $(4n+2)$   $p$ -электрон қосарланған сақинаның болуы.

## 2. Классификациясы

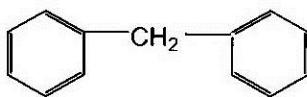
Ароматты көмірсутектерді былай классификациялауға болады:

1) Бір сақиналы ароматты көмірсутектер. Бұларға бензол, оның гомологтары жатады.

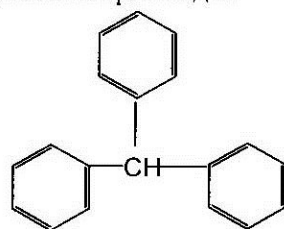
2) Көп сақиналы ароматты көмірсутектер. Бұларға ароматты сақиналары тікелей немесе көмірсутек топтары арқылы байланысқан қосылыстар жатады:



дифенил

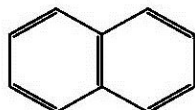


дифенилметан

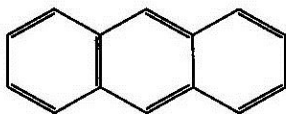


трифенилметан

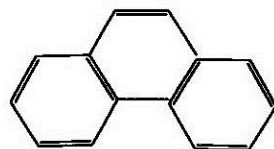
3) Біріккен сақиналы (конденсацияланған) ароматты көмірсутектер. Бұларға, мысалы, нафталин, антрацен, т.б. жатады:



нафталин



антрацен



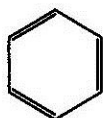
фенантрен

Қазір біз бір сақиналы ароматты көмірсутектерді, яғни бензол және оның гомологтарын қарастырамыз.

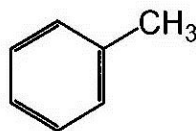
## 3. Изомериясы және номенклатурасы

Жоғарыда көрсеткеніміздей, бензолдың гомологтық қатарының жалпы формуласы  $C_nH_{2n-6}$ , мұндағы  $n=6,7,8$ , т.с.с.

Бензол мен оның алғашқы гомологы – толуолдың (метилбензол)  $C_7H_8$  изомерлері жоқ. Себебі, бензолда барлық көміртек атомдары бірдей:

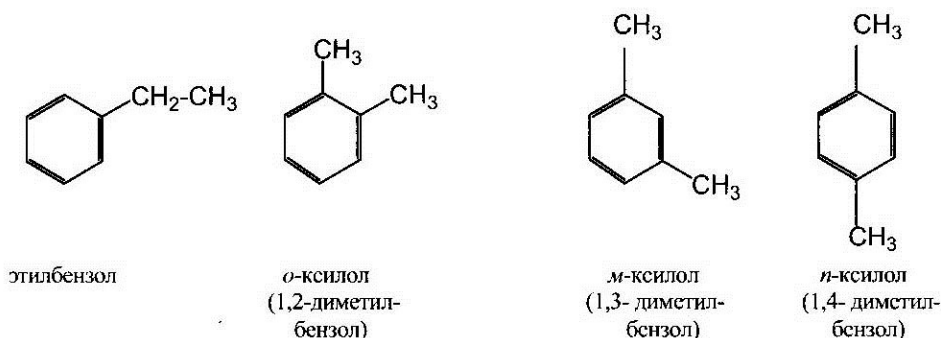


бензол



толуол (метилбензол)

Келесі гомологтың  $C_8H_{10}$  4 изомері бар:

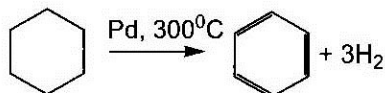


#### 4. Алу жолдары

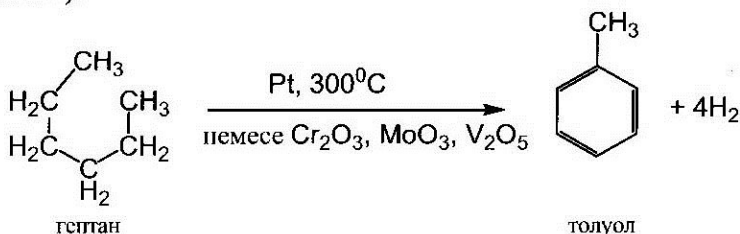
Бензолдың гомологтары көп мөлшерде мұнайдың құрамында кездеседі, соларды өндегенде алынады. Сонымен бірге, тас көмір шайырынан айдау арқылы алады. Бензол және оның гомологтарын синтетикалық алу әдістерін бейароматты және ароматты қосылыстардан алу деп екіге бөлуге болады.

**Бейароматты қосылыстардан алу**

1) Циклогександы және оның туындыларын катализдік дегидрлеу (Н.Д. Зелинский, 1911 ж):



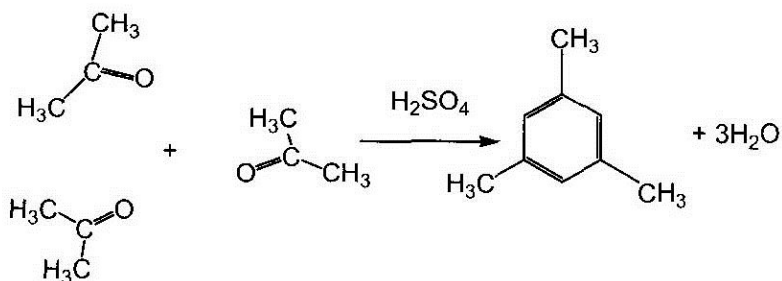
2) Алкандарды катализдік дегидроциклдау (Б.А. Казанский, А.Ф. Платэ, Б.А. Молдавский):



Осылайша октаннан этилбензол, ксилолдар алуға болады. Бұл қарастырылған әдістер мұнайды ароматтандыру процесінің негізін құрайды, мұнайдағы алкандар мен циклоалкандарды ароматты көмірсутектерге айналдыруға мүмкіндік береді және практикалық маңызы үлкен.

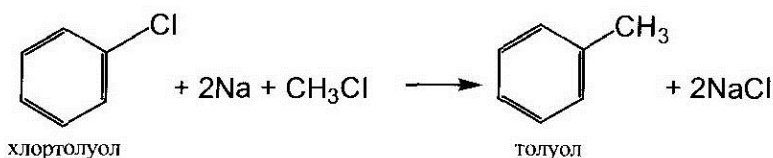
3) Ацетилен және оның гомологтарын тримерлеу (Н.Д. Зелинский, «Алкиндер» қараңыз).

4) Ацетонды күкірт қышқылының әсерімен конденсациялау:

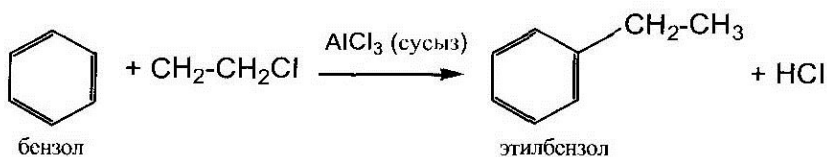


Ароматты қосылыстардан алу

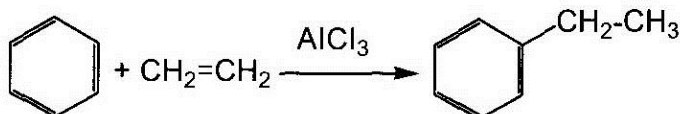
1) Ароматты және алкилгалогентуындыларға металл натриймен әсер ету (Вюрц-Фиттиг әдісі):



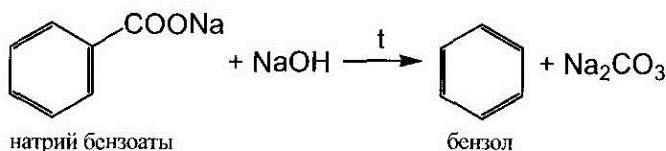
2) Ароматты көмірсутектерді алкильдеу (Фридель-Крафтс реакциясы):  
а)



ә)



3) Ароматты қышқылдардың тұздарын сілтімен балқытып айдау:



## 5. Физикалық қасиеттері

Бензол және оның жақын гомологтары түссіз, өздеріне тән иісі бар сұйық заттар. Жоғарғылары қатты заттар (12-кесте).

Құрамындағы көміртек мөлшері көп болғандықтан қатты күйленіп жанады. Суда ерімейді, органикалық еріткіштерде өте жақсы ериді. Тығыздықтары мен балқу, қайнау температуралары сәйкес алкандар мен алкендердікінен жоғары. Буы

жәнс сұйықтықтары улы, кейбіреулері канцерогенді. Сондықтан олармен жұмыс істегенде абай болу керек.

12-кесте

### Кейбір арендердін физикалық қасиеттері

Атауы	$t_6, ^\circ\text{C}$	$t_6, ^\circ\text{C}$	Салыстырмалы тығыздығы, $d_4^{20}$
Бензол	+5,5	80,1	0,879
Толуол	-95	110,6	0,866
Этилбензол	-94	136,2	0,866
Ксилол (диметилбензол)			
o-	-25	144,4	0,896
m-	-47	139,1	0,881
p-	+13	138,4	0,854
Пропилбензол	-99	159,2	0,861
Кумол (изопропилбензол)	-96	152,4	0,862
Стирол (винилбензол)	-31	145,0	0,906
Фенилацетилен	-45	142,0	0,930

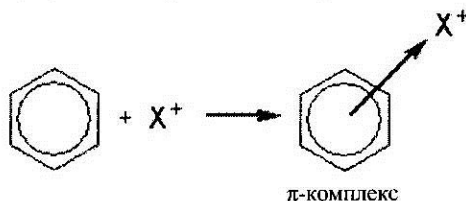
## 6. Химиялық қасиеттері

Жоғарыда айтқанымыздай, өте жоғары қанықпау дәрежесіне қарамастан ароматты көмірсутектер қаныққан көмірсутектерге тән химиялық қасиеттер көрсетеді: орын басу реакциялары жеңіл, қосылу реакциялары қиын жүреді. Ароматты көмірсутектерге әсіресе электрофильді орын басу реакциялары тән. Дегенмен, нуклеофильді орын басу және радикалды реакциялар да байқалады. Ароматты сақинада электрофильді орынбасу реакциясының механизмін қарастырайық. Бұл екі сатылы иондық процесс.  $\pi$ -электрондық жүйесі бар ароматты сақина электрофильді реагенттер шабуылына аса қолайлы нысан.

Орын басу реакциясының алдында электрофильді реагент ыдырап, электрофильді бөлшек түзілуі керек:



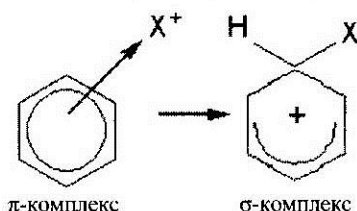
Ары қарай, реакцияның бірінші баяу сатысында электрофил ароматты сақинаның  $\pi$ -электрондық бұлтымен әрекеттесіп, аралық  $\pi$ -комплекс түзеді:



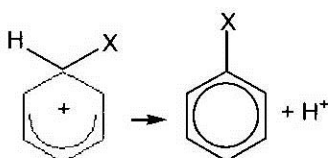
$\pi$ -Комплекс нағыз химиялық байланысқан қосылысқа жатпайды, мұнда электрофил бүкіл  $\pi$ -электрон бұлтына тартылады.

Сосын алты  $\pi$ -электронның екеуі бір көміртек атомына шоғырланып,

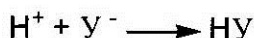
электрофильмен  $\sigma$ -байланыс түзеді. Қалған төрт  $\pi$ -электрон бес көміртек атомы арасында таралып,  $\sigma$ -комплекс түзіледі. Ароматтылық бұзылып, сақинаның шабуылданып отырған көміртек атомы  $sp^3$ -гибридтік күйге көшеді.



Ароматтылықтың бұзылуы энергетикалық тиімсіз, себебі ароматты сақина өте тұрақты екенін білеміз. Сондықтан, жылдам жүретін екінші сатыда протон жылдам бөлініп, ароматтылық қалпына келеді:

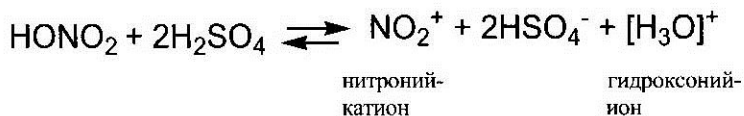


Бөлініп шыққан протон  $Y^-$  анионымен реакцияның қосалқы өнімін түзеді:

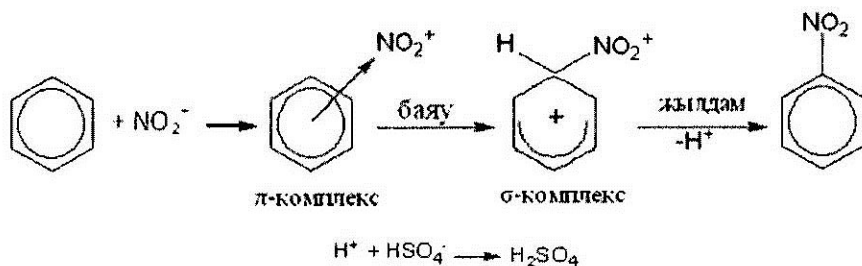


Енді маңызды электрофильді орын басу реакцияларының нақты мысалдарын қарастырамыз.

1) **Нитрлеу.** Реакцияны концентрлі азот және күкірт қышқылдарының қоспасымен жүргізеді. Алдымен электрофильді бөлшек  $NO_2^+$ -нитроний катион түзіледі:

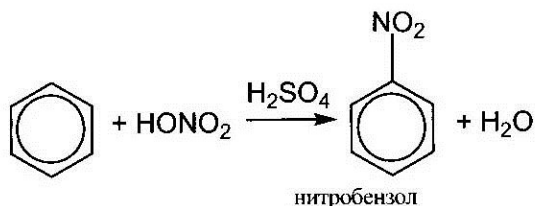


Нитроний-катион ароматты сақинаны жоғарыдағы схема бойынша шабуылдайды:

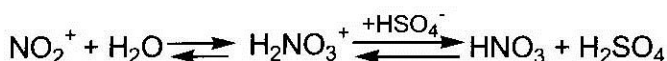


Жиынтық реакцияны схема түрінде былайша беруге болады:



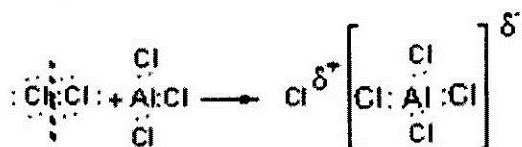


Реакциялық ортада судың болуы реакцияның жүруіне кедергі болады. Себебі, су нитроний-катионды байланыстырып, тепе-теңдікті кері бағытқа ығыстырады:

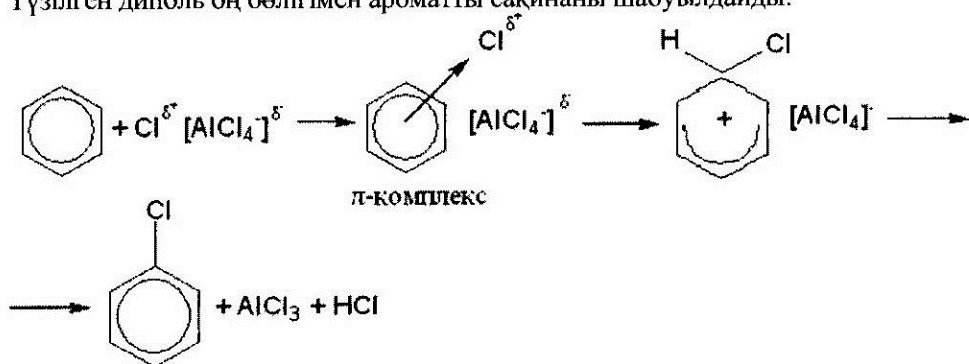


Сондықтан концентрлі күкірт қышқылының артық мөлшерін алады.

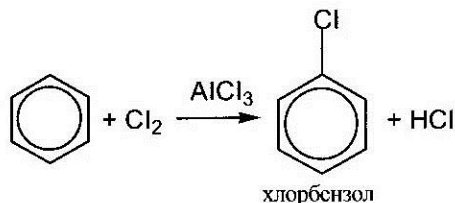
2) **Галогендеу.** Ароматты сақинаны галогендеуді галогендермен және сусыз  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$  т.б. катализаторлар қатысында жүргізеді. Бұл катализаторлар галогеннің молекуласын полярлап, диссоциацияға, яғни электрофильді бөлшектің түзілуіне жағдай жасайды:



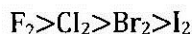
Түзілген диполь оң бөлігімен ароматты сақинаны шабуылдайды:



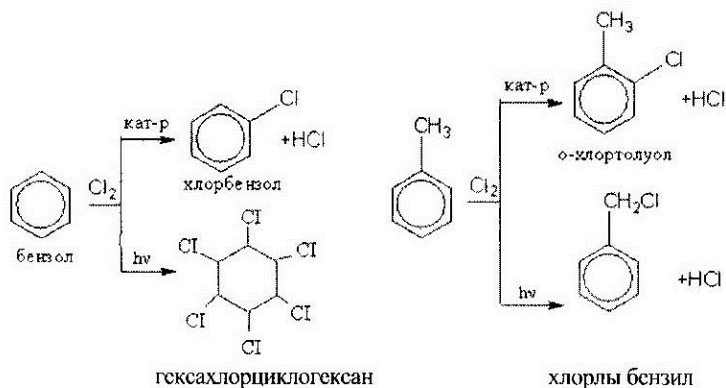
Жиынтық реакция:



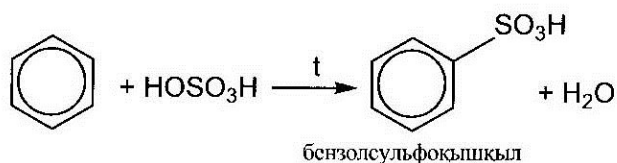
Галогендердің реакцияға бейімділігі мына қатарда кемиді:



Ароматты қосылыстарға хлор мен бром радикалды орын басу жағдайында (жарық, қыздыру) әсер еткенде бүйірлік сақинадағы сутектің орнын басады немесе галоген молекулалары қосылып, циклогексан туындылары түзіледі. Осыған орай, келесі схеманы берген дұрыс деп ойлаймыз:

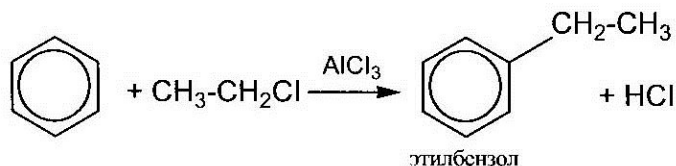


3) Сульфирлеу. Реакцияны концентрлі күкірт қышқылы немесе олеумның әсерімен қыздыра отырып, жүргізеді:

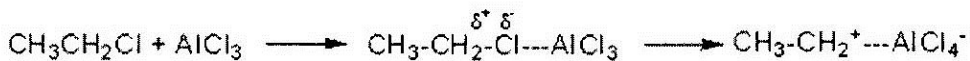


4) Алкильдеу. Екі түрлі реагенттермен алкильдеуге болады.

а) ароматты қосылыстарды галогеналкилдермен катализатор ретінде сусыз алюминий галогенидтері қатысында (Фридель-Крафтс, 1977 ж.):



Бұл реакцияның механизмі де жоғарыда қарастырылған галогендеу реакциясындағыдай: катализатор реагентті полярлайды:



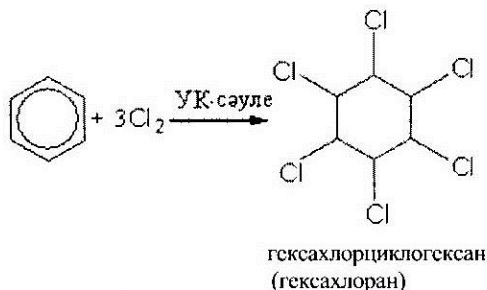
Ары қарай ұқсас, π-, σ-комплексер түзілу арқылы жүреді.

ә) олефиндермен алкильдеу, катализатор ретінде күшті минералды қышқылдар қолданылады:



практикалық маңызды реакция, циклогексан еріткіш ретінде және адипин қышқылы мен капролактама синтезінде көп қолданылады.

2) Галогендерді қосып алу. Күн сәулесінің (жарық) немесе УК-сәуленің әсерімен бензол үш молекула хлорды қосып алып гексахлорциклогексан (гексахлоран) түзеді:

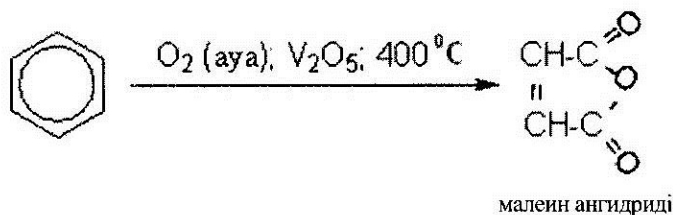


Гексахлоран инсектицид ретінде қолданылады.

### Тотығу реакциялары

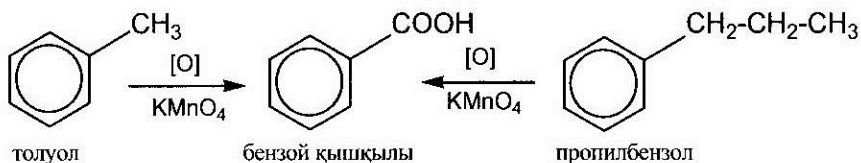
Бензол азот қышқылы, калий перманганаты, бром суы, сутек пероксиді, хром қоспасы сияқты тотықтырғыштардың әсеріне тұрақты. Бұл жағынан ол алкандардан да тұрақты.

1) Бензол  $V_2O_5$  катализаторы қатысында,  $400^\circ C$ -де ауа оттегісімен тотығып малеин ангидридін түзеді:



Бұл малсин ангидридін алудың өнеркәсіптік әдісі.

2) Бензолдың гомологтары оңай тотығады – оларда тотығуға бүйірлік тізбектері – алкил радикалдары түседі. Бүйірлік радикал қандай үлкен болмасын тотығуға  $\alpha$ -көміртек атомы түседі. Бүйірлік тізбек біреу болса бензой қышқылы түзіледі:



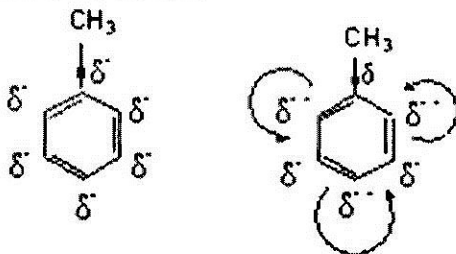
Бензолдың екі бүйірлік тізбегі бар гомологтары тотыққанда екі негізді қышқылдар түзеді:



I текті орынбасарлары бар бензол сақинасында орын басу, әдетте, бензолдың өзіне қарағанда жеңіл жүреді, яғни сақинаны активтендіреді. Ал II текті орынбасарлары бар бензолдың туындыларында орын басу бензолдың өзімен салыстырғанда қиынырақ жүреді, яғни сақинаны пассивтендіреді.

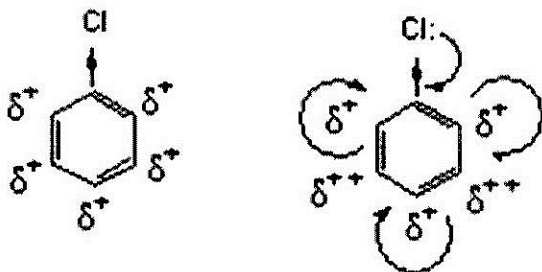
Орынбасарлар бензол сақинасымен скі түрлі әрекеттесуге түседі. Біріншіден, бензол сақинасына индуктивті (*I*-эффект) әсер етеді. Сонымен бірге, бензол сақинасымен қосарлану процесіне (*M*-эффект) түседі. Бұл электрондық эффектілер нәтижесінде бензол сақинасындағы көміртек атомдарында электрон тығыздығы айтарлықтай өзгереді.

I текті орынбасарлары бар мысалдар қарастырайық. Орынбасар оң индуктивті эффект (+*I*) көрсететін метил тобы болсын:



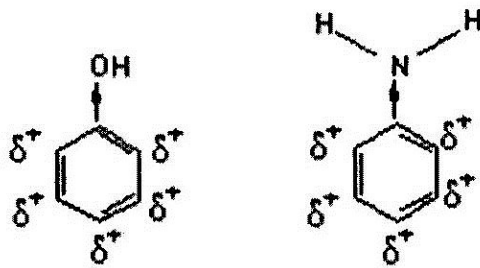
Метил тобының оң индуктивті эффектісі бензол сақинасының электрон тығыздығын арттырады, ал қосарлану эффектісі нәтижесінде *o*-, *p*-орындарда ең жоғары электрон тығыздықтары пайда болады. Электрофильді бөлшек осы *o*-, *p*-орындарға бағытталады.

Орынбасар галоген болған жағдайда (мысалы, хлор) электрон тығыздығы басқаша таралады. Метил тобынан ерекшелігі – хлор бензол сақинасына электрофильді орын басуды дезактивтендіреді. Оның себебі хлор күшті теріс индуктивті эффект (-*I*) көрсетеді де, бензол сақинасында көміртек атомдарына ішінара оң заряд береді:

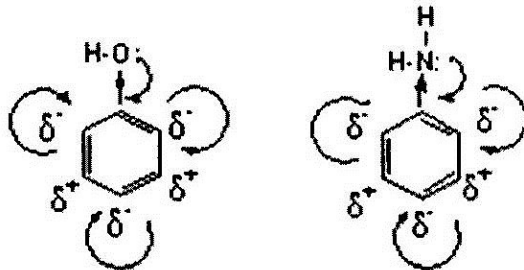


Алайда, хлор атомы әлсіз оң мезомерлік эффект де (+*M*) береді. Бұл қосарлану эффектісі қарама-қарсы бағытта әсер ете отырып, *o*- және *p*-орындарда электрон тығыздығын біршама арттырады. Сондықтан келесі орынбасар бірінші кезекте *o*-, *p*-орындарға барады. Бірақ, бензолдың өзімен салыстырғанда орын басу қиынырақ жүреді.

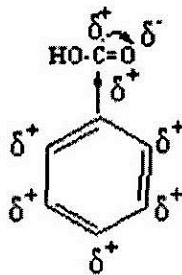
Келесі жиі кездесетін жағдай әлсіз индуктивті эффект (-*I*) және күшті мезомерлік эффект (+*M*) көрсететін орынбасары бар ароматты сақина. Мұндай орынбасарларға, мысалы, OH, NH<sub>2</sub> топтары жатады. Фенол мен анилиннің молекулаларында теріс индуктивті эффектінің әсерінен сақинаның барлық көміртек атомдарында әсіресе *o*-, *p*-орындарда электрон тығыздығы төмендейді:



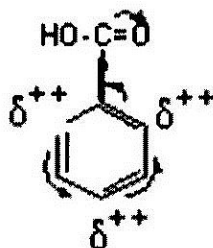
Бірақ амин және гидроксил тобының оттегі атомдарының бөлінбеген электрон жұптары қосарлану эффектісіне түсіп, сақинадағы *o*-, *n*- орындардың электрон тығыздығын арттырады. Осыған байланысты электрофильді шабуыл осы *o*-, *n*- орындарда оңай жүреді:



Енді II текті орынбасары бар бензолдың туындыларын қарастырайық. Мысалы, бензой қышқылы:

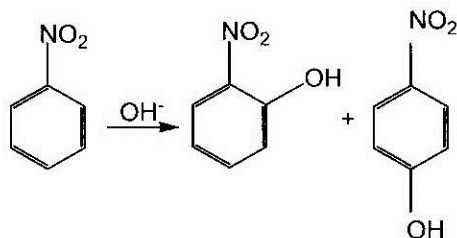


Карбоксил тобы, оның ішінара оң зарядталған көміртек атомы теріс индуктивті эффект (*-I*) көрсетіп, сақинаның электрон тығыздығын төмендетеді. Нәтижесінде бензол сақинасының барлық көміртек атомында ішінара оң заряд пайда болады. Карбонильдік C=O қос байланыспен қосарлану (*-M*) нәтижесінде *o*-, *n*-орындардың оң заряды одан да арта түседі. Себебі, осы орындардың  $\pi$ -электрондары қосарлануға түседі. Ал *m*-орындарда, керісінше, электрон тығыздығы біршама жоғарылайды:



Сондықтан электрофильді шабуыл *m*-орындарға жасалып, осы орындарда орын басу жүзеге асады.

Бензол сақинасында электрофильді орын басу жеңіл жүреді дегенмен, нуклеофильді орын басу реакциялары да кездеседі. Бензолдың өзі нуклеофильді реагенттермен әрекеттеспейді, ол үшін сақинада II текті орынбасар болуы керек. II текті орынбасар (электрон-акцептор), мысалы, NO<sub>2</sub>-топ, бензол сақинасының электрон тығыздығын қатты төмендетіп, нуклеофильді орын басу мүмкін болады. Мысал ретінде нитробензолды гидроксильдеу реакциясы:



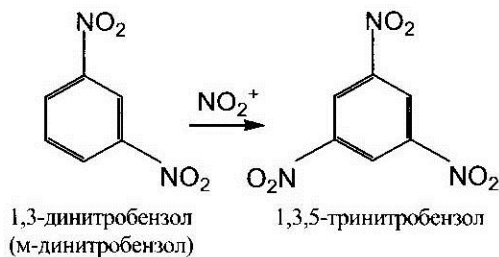
Ескеретін жағдай, нуклеофильді орын басу реакцияларында бензол сақинасында тұрған орынбасарлар электрофильді орынбасуға қарама-қарсы бағыттаушы әсер етеді. Себебі, нуклеофильді бөлшек электрон тығыздығы төмен орындарды шабуылдайды.

## 8. Үйлесімді және үйлесімсіз бағыттау

Бензол сақинасында екі орынбасар болса, олардың бағыттаушы әсері екі түрлі – үйлесімді және үйлесімсіз болуы мүмкін.

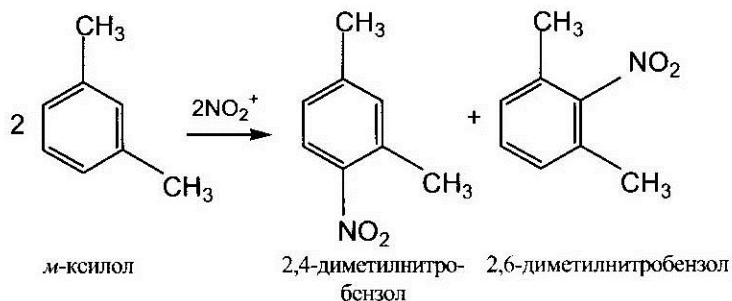
Үйлесімді бағыттау – алғашқы екі орынбасар үшінші орынбасарды бір орынға бағыттайды. Бұл жағдай: 1) егер екі орынбасар *m*-орын басқан және екеуі де біртекті (екеуі де I текті немесе II текті) болса; 2) екі орынбасар *o*- немесе, *n*-орын басқан және екеуі әр текті (біреуі I текті, екіншісі II текті) болса орындалады.

Айталық, екі орынбасары да II тектіге жататын *m*-орын басқан қосылыс үшінші орынбасар енгізгенде бір изомер береді. Мысалы, *m*-динитробензол, II текті нитротоптар – екеуі де *m*-орынға бағыттайды:

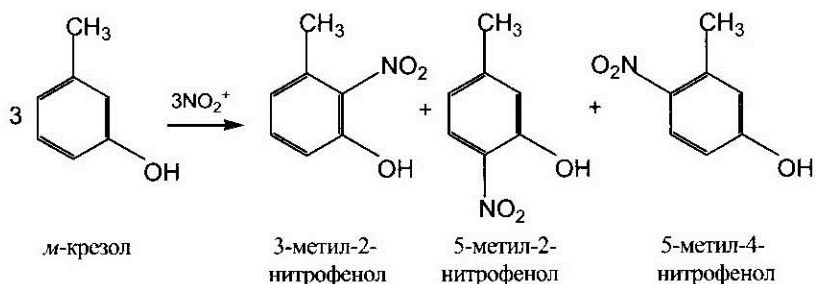


Ал *m*-орын басқан I текті орынбасарлар үш изомер беруі мүмкін. Мысалы, *m*-ксилол нитрлегенде екі изомер береді:

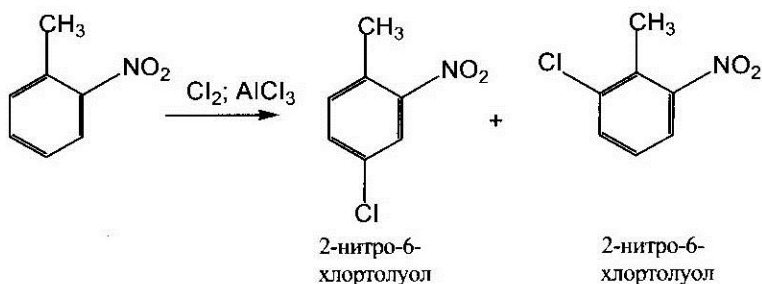




Бұл реакцияда екі изомер түзілу себебі бастапқы орынбасарлар бірдей. Егер бастапқы орынбасарлар әр түрлі болса үш изомер түзіледі:

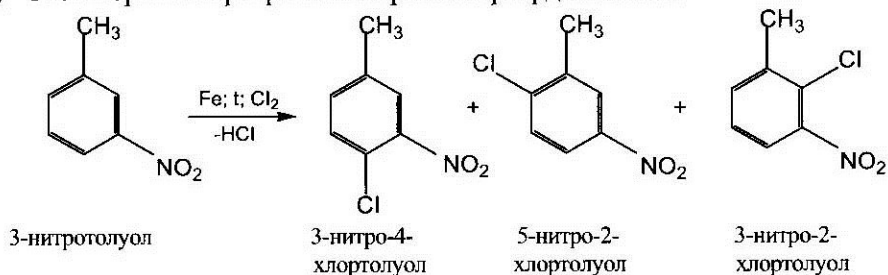


o-Орынбасқан әр текті орынбасарлар да екі изомер береді:



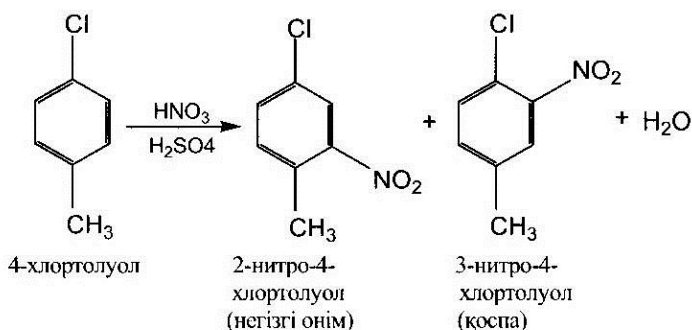
Егер сақинадағы екі орынбасар үшінші орынбасарды екі орынға бағыттаса – үйлесімсіз бағыттау деп аталады. Мұндай жағдай 1) біртекті екі орынбасар o- және n-орындарда болса; 2) әртекті екі орынбасар m-орындарда болса орындалады. Үйлесімсіз бағыттау кезінде әр түрлі изомерлер түзілуі мүмкін. Үйлесімсіз бағыттау бензол сақинасында электрофильді орын басуды қиындатады. Дегенмен, үйлесімсіз бағыттау кезінде түзілетін өнімдер белгілі бір ережелерге бағынады:

1) I текті орынбасарлар II текті орынбасарлардан басым:

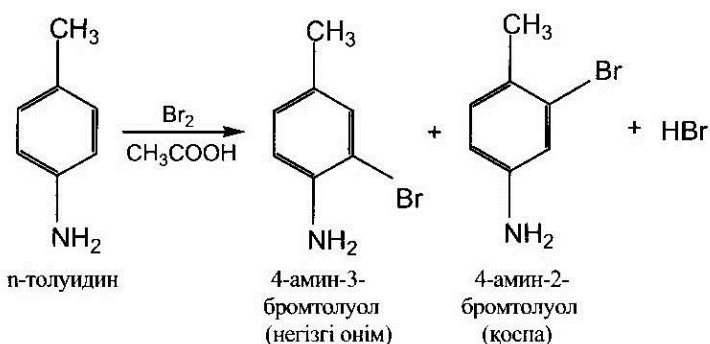


Бұл жерде метил тобы I текті бағыттаушы, сондықтан бағыттауды сол анықтап, *o*- және *p*-орындарға бағыттап тұр.

2) Барлық активтендіретін *o*-, *p*-бағыттаушылар галогендерден басым (активсіздендіретін *o*-, *p*-бағыттаушы):



3) Күшті және орташа активтендіретін *o*-, *p*-бағыттаушылар ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ , т.б.) әлсіз *o*-, *p*-бағыттаушылардан ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , т.с.с) басым:



Бұл жерде амин метилден күшті бағыттаушы, сондықтан негізгі өнім ретінде соған *o*-орынға бром бағытталады. Орынбасарлардың салыстырмалы бағыттау қабілетін білу бензол туындыларын синтездеудің оңтайлы жолын таңдап алуға мүмкіндік береді.

## 9. Маңызды өкілдері

**Бензол.** Бензол – өзіне тән иісі бар, түссіз сұйықтық, физика-химиялық сипаттамалары кестеде келтірілген. Еріткіш ретінде, химия өнеркәсібінде алуан түрлі органикалық заттарды, полимерлерді алу үшін пайдаланылады.

**Толуол** – түссіз, сұйық зат,  $t_f = -95^\circ\text{C}$ ,  $t_k = 110,6^\circ\text{C}$ . Еріткіш ретінде, өнеркәсіпте қопарғыш заттар (тринитротолуол, тротил, тол), бояулар алу үшін, парфюмерияда қолданылады.

**Ксилолдар** – *o*-, *p*-, *m*-ксилолдардың қоспасы. Оларды изомерлерге бөлу қайнау температуралары жақын болғандықтан қиын. *o*-Ксилол фтал ангидридін, *p*-ксилол терефтал ангидридін алу үшін, ал ол өз кезегінде лавсан (синтетикалық талшық) өндіру үшін қолданылады.

**Этилбензол** – түссіз сұйықтық. Өнеркәсіпте фенол мен ацетонды алу үшін қолданылады.

**Стирол** – түссіз, өзінс тән сүйкімді иісі бар сұйықтық. Полистирол, бутадиен-стирол каучугін алу үшін қолданылады.

## 10. Бейбензоидты ароматты қосылыстар

Молекулаларында бензол сақинасы жоқ болғанымен, циклдарында Хюккель ережесіне сай  $(4n+2)$   $\pi$ -электроны бар және ароматты қасиет көрсететін қосылыстар **бейбензоидты ароматты қосылыстар** деп аталады. Бұлардың ішінде циклында  $6\pi$ -электроны бар қосылыстарда ароматтылық қасиет айқын көрінеді. Ароматты сипат тек карбоциклды қосылыстарда ғана емес, гетероциклды (гетероатом – оттек, азот, күкірт) қосылыстарда да байқалады. Олар туралы кейін, гетероциклды қосылыстар тақырыбында тоқталамыз.

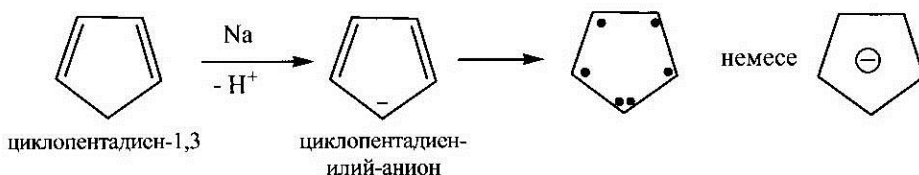
Бейтарап молекулалармен қатар кейбір органикалық иондар да ароматтылық қасиет танытады. Солардың көрнекті өкілдері циклопропенилий-катион, циклопентадиенилий-анион және циклопентадиенилий-катион немесе тропилий-катион.

**Циклопропенилий-катион** ең қарапайым ароматты жүйе, небәрі үш көміртек атомы бар, Хюккель ережесі бойынша  $n=0$ . Циклопропенилий-катионының туындылары оңай түзіледі және көптеген органикалық қосылыстардың масс-спектрлерін алу жағдайында өте жоғары тұрақтылық танытады. Схема түрінде қарастыратын болсақ циклопропенилий-катион түзілу үшін циклопропен молекуласынан гидрид-ионды  $H^-$  алып кету керек, яғни сутек атомын электрон жұбымен ( $H^-$ ):



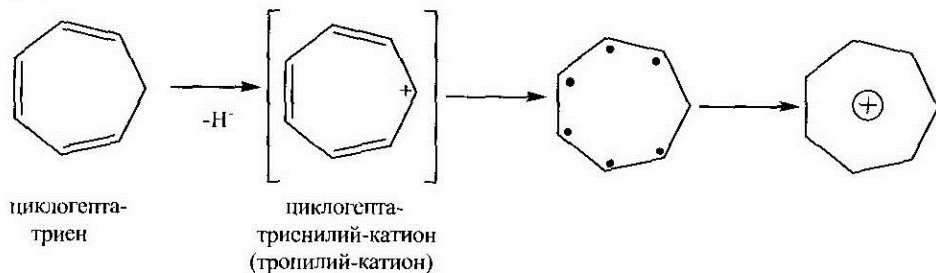
Схемаға сәйкес, түзілген қаныққан көміртек атомдарындағы оң заряд бір жерде шоғырланып тұрмайды,  $2 \pi$ -электронмен бірге үш көміртек атомы арасында таралып, ароматты жүйе түзеді.

**Циклопентадиенилий-анион** – циклопентадиен-1,3-тен түзіледі. Циклопентадиен-1,3 қышқылдық қасиет көрсетеді,  $CH_2$ -тобының сутегісі металға орын баса алады. Органикалық еріткіштерде сілтілік металдар әсер еткенде протон бөлініп, циклопентадиенилий-анион түзіледі:



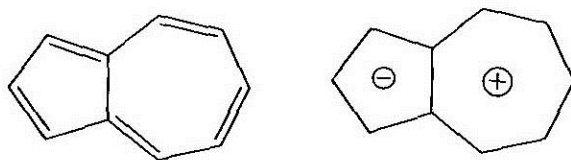
Бұл анионда теріс зарядты көміртек атомының бөлінбеген электрон жұбы бір атомда шоғырланып тұрмайды, басқа 4  $\pi$ -электронмен қосарланып ароматты секстет ( $n=1$ ) түзеді. Барлық көміртек атомдары бірдей.

**Тропилий-катион.** Циклогептатриеннен гидрид-ион  $H^-$  бөлінуі нәтижесінде сақинада қалған 6  $\pi$ -электрон таралып, тұрақты ароматты электрондық секстет түзеді:



Тропилий-катион реакцияға өтсе бейім.

**Азулен** ( $C_{10}H_8$ ) – бейбензоидты бициклды ароматты қосылыстардың өкілі, қаракөк түсті кристалды зат. Нафталиннің изомері. Алайда оның молекуласында әр түрлі екі цикл – бес және жеті мүшесі – біріккен:



Азулен нафталинге қарағанда тұрақсыз,  $350^\circ C$ -ден жоғары ауасыз қыздырғанда нафталинге айналады. Азулен молекуласы полярлы ( $\mu=1,0 D$ ), циклдың әрқайсысында алты-алтыдан таралған (делокалданған)  $\pi$ -электрон бар (оның скеуі екі сақинаға да ортақ). Сондықтан азулен екі ионның – циклопентадиенилий-анион және тропилий-катионнан құралған деуге болады. Бірақ зерттеулер көрсеткендей, мұнда толық иондану болмайды, 10  $\pi$ -электрон біркелкі таралып, біртұтас  $\pi$ -электрон бұлғын түзеді.

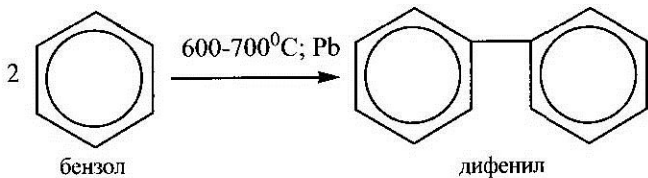
## 11. Көп сақиналы ароматты көмірсутектер

Жоғарыда айтқанымыздай, көп сақиналы ароматты көмірсутектер окшауланған және біріккен сақиналы болып екіге бөлінеді. Окшауланған көп сақиналы көмірсутектерде сақиналар бір-бірімен тікелей немесе алифатикалық көмірсутек топтары арқылы байланысады. Бұлардың маңызды өкілдері – дифенил, дифенилметан және трифенилметан.

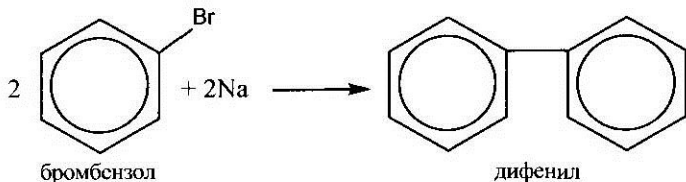
**Дифенил** – кристалды зат, органикалық еріткіштерде (спирт, эфир, т.б.) сриді,  $t_6=70^\circ C$ ,  $t_x=254^\circ C$ . Аздап тас көмір шайырында кездеседі.

Синтетикалық алу жолдары:

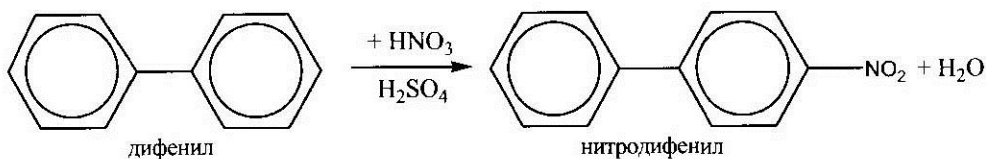
1) **Өнеркәсіпте бензолдың буын балқыған қорғасын арқылы өткізеді:**



2) Лабораторияда бромбензолға металл натриймен әсер етеді (Вюрц-Фиттиг реакциясы):

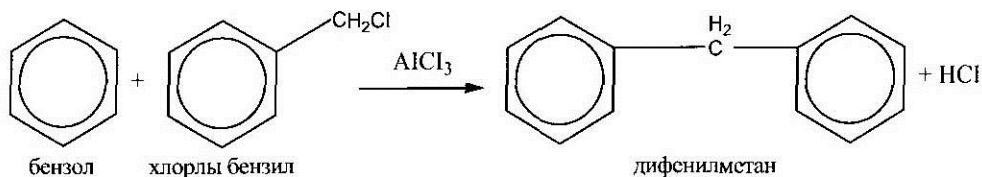


Дифенил ароматтылық қасиет танытады, электрофильді орын басу реакцияларында, негізінен *n*-изомерлер, аздап *o*-изомерлер түзіледі:



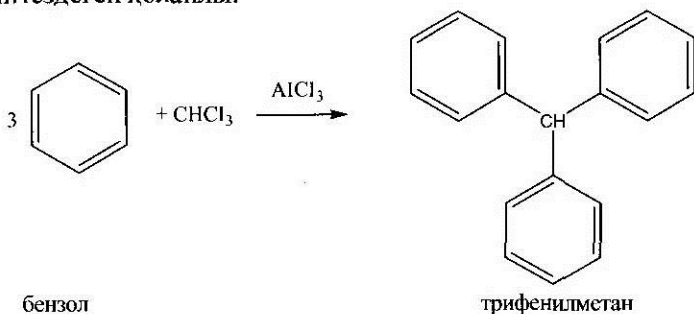
Дифенил қыздыруға төзімділік қасиетіне байланыста химия өнеркәсібінде әр түрлі құрал-жабдықтарды қыздыруда жылу тасымалдаушы ретінде қолданылады.

**Дифенилметан** –  $t_6=26^\circ\text{C}$ , кристалды зат, апельсиннің сүйкімді иісі бар, Фридель-Крафтс реакциясы бойынша синтездейді:

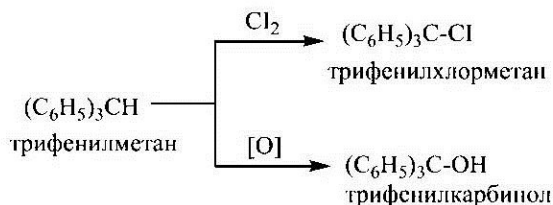


Дифенилметан парфюмерияда және әр түрлі органикалық синтезде қолданылады.

**Трифенилметан** –  $t_6=92,5^\circ\text{C}$ , кристалды зат, оны да Фридель-Крафтс реакциясы бойынша синтездеген қолайлы:



Трифенилметан үшіншілік көміртек атомындағы сутектің қозғалғыштығына байланысты айтарлықтай реакция қабілеттілік танытады:



## 12. Біріккен сақиналы ароматты көмірсутектер

Маңызды өкілдері – нафталин, антрацен, фенантрен. Бұларда да бензолдағы сияқты, жай және қос байланыстар жоқ. Хюккель ережесіне сәйкес 10 ( $n=2$ , нафталин), 14 ( $n=3$ , антрацен)  $\pi$ -электроннан түзілген біртұтас  $\pi$ -электрон бұлты түзілуі нәтижесінде ароматтылық қасиет көрсетеді.

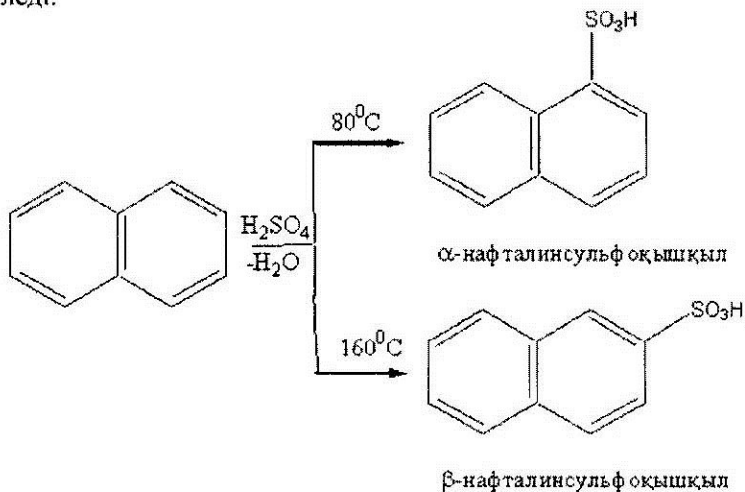
**Нафталин**  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  тас көмір шайырынан табылған (1819 ж.). Құрамын 1958 ж. А.А. Воскресенский анықтаған. Түссіз, өзінс тән иісі бар,  $t_6=80^\circ\text{C}$ ,  $t_k=218^\circ\text{C}$ , кристалды зат. Қыздырғанда оңай ұшады. Органикалық еріткіштерде ериді. Нафталинде барлық көміртек атомдары бірдей смес,  $\alpha$ -көміртек (1,4,5,8) және  $\beta$ -көміртек (2,3,6,7) атомдары болып бөлінеді:



**Химиялық қасиеттері** бойынша нафталин бензолға ұқсас, бірақ ол бензолға караганда қосылу реакцияларына оңай түседі, яғни қанықпағандық қасиеті жоғарылау. Электрофильді орын басу реакциялары, негізінен,  $\alpha$ -орынға жүреді,  $\beta$ -орынға қиынырақ.

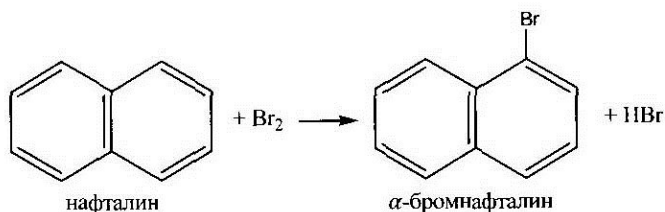
### Орын басу реакциялары

1) **Сульфирлеу.** Реакция шарттарына қарай  $\alpha$ - немесе  $\beta$ -нафталинсульфокқышқыл түзіледі:

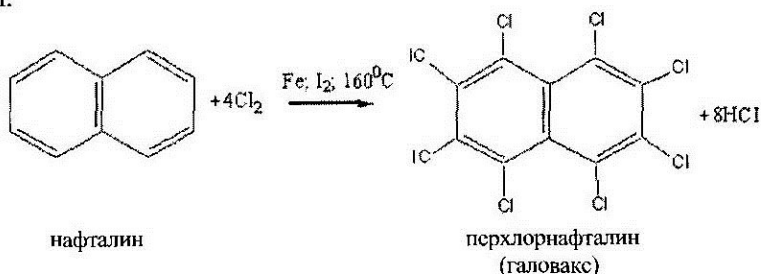


$\alpha$ -Сульфоқышқылдың түзілу жылдамдығы жоғары және шарттары жұмсақтау болғанымен  $\beta$ -сульфоқышқыл тұрақтырақ. Сондықтан қыздарғанда  $\alpha$ -сульфоқышқыл  $\beta$ -сульфоқышқылға изомерленеді.

2) **Галогендеу.** Нафталинге галогендер әсер еткенде оңай  $\alpha$ -галогентуындылар түзіледі:

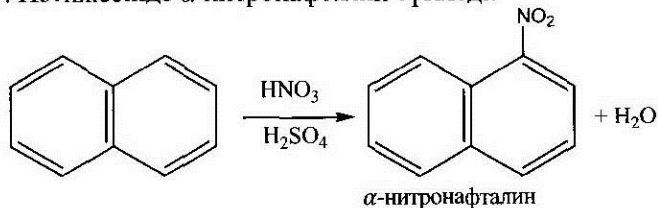


Тиісті жағдайлар тудырғанда нафталиннің барлық сутек атомы хлорға орын баса алады:

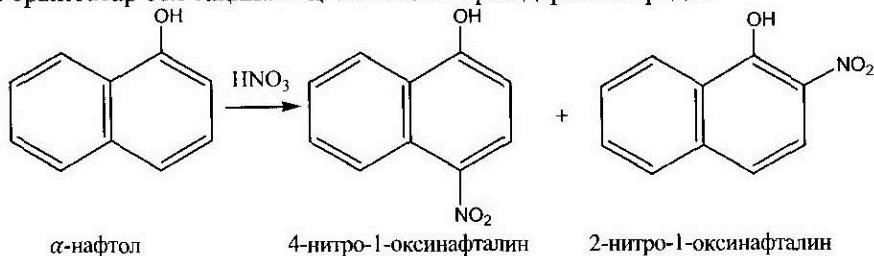


**Галовакс** – балауыз тәрізді зат, диэлектрик ретінде қолданылады.

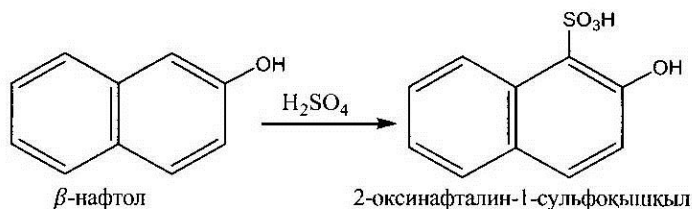
3) **Нитрлеу.** Нәтижесінде  $\alpha$ -нитронафталин түзіледі:



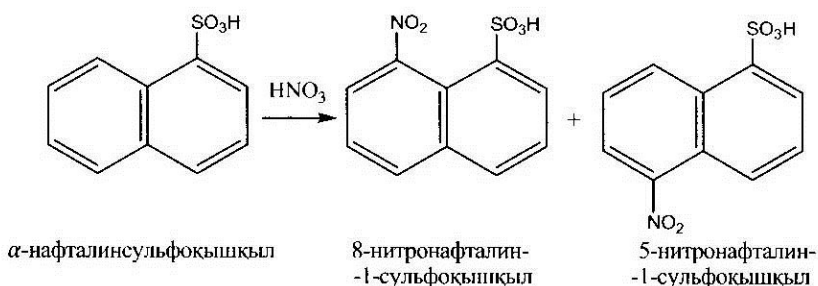
Нафталин молекуласында да бастапқы орынбасарлар бағыттаушы әсер етеді. Бірақ бензолға қарағанда күрделірек. Айталық,  $\alpha$ -орында I текті орынбасар тұрса, келесі орынбасар сол сақинаның 4 немесе 2 орындарына барады:



Егер I текті орынбасар  $\beta$ -орында тұрса, келесі орынбасар көрші тұрған  $\alpha$ -орынға барады:



Егер  $\alpha$ - немесе  $\beta$ -орындарда II текті орынбасар тұрса, келесі орынбасар басқа сақинаның, көбінесе  $\alpha$ -орнына барады:



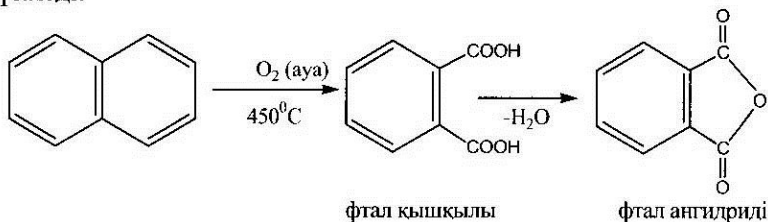
Қосылу реакцияларының ішінде маңыздысы – гидрлеу.

Нафталин бензолдан гөрі гидрлеу реакциясына оңай түседі. Алдымен бір сақина гидрленеді, сосын барып толық гидрленеді:



Тетралин мен декалин жоғары температурада қайнайтын сұйықтықтар ( $t_{\text{к}}=207$  және  $190^\circ\text{C}$ , сәйкесінше). Шайырлардың, майлардың еріткіштері, жанармайларға қоспа ретінде пайдаланылады.

**Тотығу.** Нафталин бензолдан жеңіл тотығады. Тотыққанда бір сақина ыдырайды. Оның  $\alpha$ -көміртск атомдары карбоксил топтарына айналып, скі негізді қышқыл түзіледі:

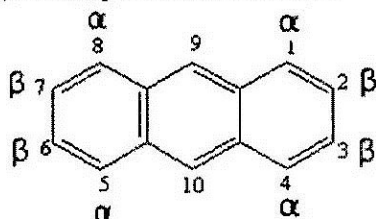


Түзілген фтал қышқылы реакция жағдайларында суды бөліп шығарып, фтал ангидридіне айналады. Фтал ангидриді органикалық синтезде кеңінен қолданылады. Нафталин фтал қышқылы, фтал ангидриді, нафтосульфоқышқылдар, т.б. алу үшін қолданылады.

**Антрацен**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  көп мөлшерде тас көмір шайырының құрамында кездеседі, содан кристалдап бөліп алады. Түссіз,  $t_{\text{ғ}}=217^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{к}}=354^\circ\text{C}$ , кристалды зат. Суға



ерімейді, ыстық бензолда жақсы ериді. Антраценде де нафталиндегі сияқты, барлық көміртек атомы бірдей емес:  $\alpha$ - (1,4,5,8 орындар),  $\beta$ - (2,3,6,7 орындар) және мезокөміртек (9,10 орындар) атомдары болып бөлінеді:

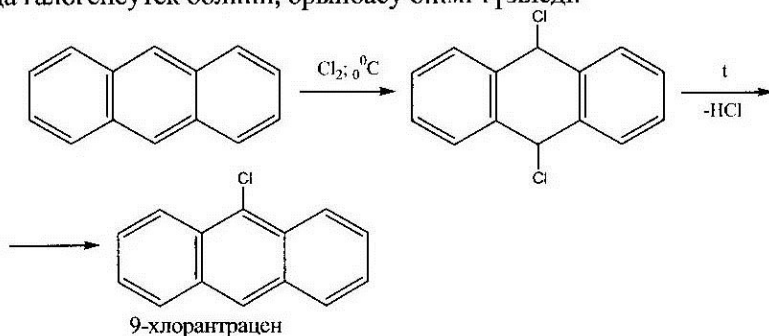


Антрацен молекуласында C-C байланыстары да бәрі бірдей емес,  $\alpha$ - $\beta$  байланыстары ең қысқа.

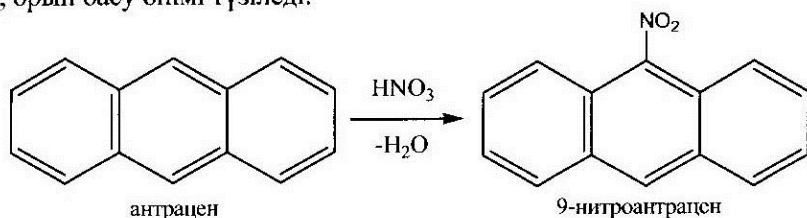
**Химиялық қасиеттері** бойынша нафталин мен бензолға ұқсас, бірақ олардан активтілігі жоғары. Ароматты қосылыс ретінде электрофильді орын басу реакцияларына түседі, сонымен бірге, қосылу реакцияларына да оңай түседі. Ең реакцияға бейім орындар 9 және 10 көміртек атомдары.

### Орын басу реакциялары

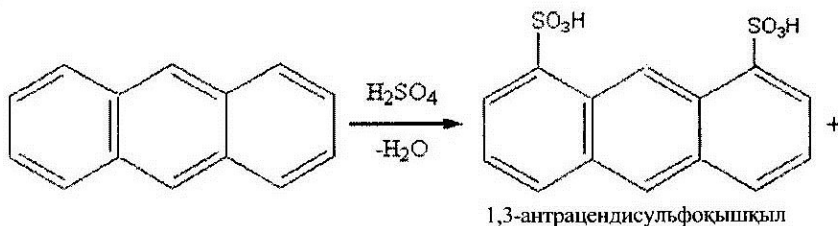
1) **Галогендеу.** Хлор, бром басында 9,10 орындарға қосылады да, сосын аздап қыздырғанда галогенсутек бөлініп, орынбасу өнімі түзіледі:

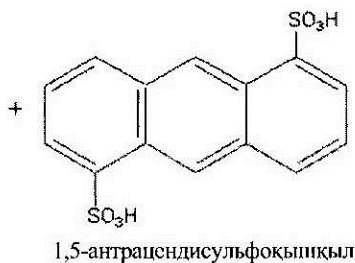


2) **Нитрлеу** реакциясында да алдымен тұрақсыз қосылу өнімі түзіледі, сосын су бөлініп, орын басу өнімі түзіледі:



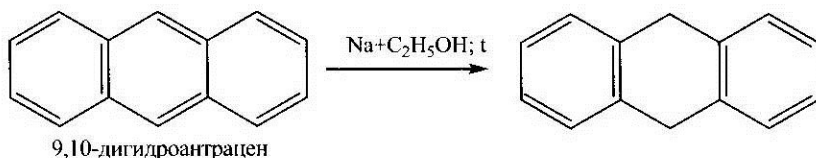
3) **Сульфирлеу** – шеткі сақиналарға жүреді,  $\alpha$ -дисульфоқышқылдар қоспасы түзіледі:





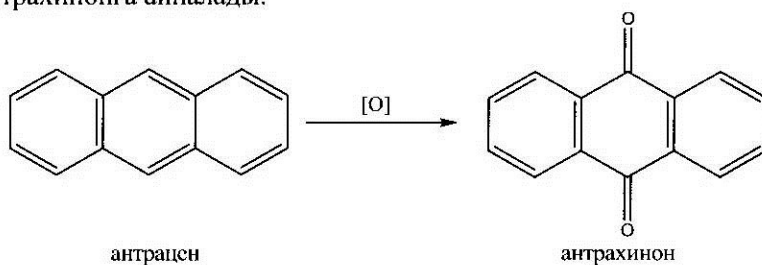
### Қосылу

Маңыздысы – гидрлеу, 9 және 10 орындарға оңай гидрленеді:



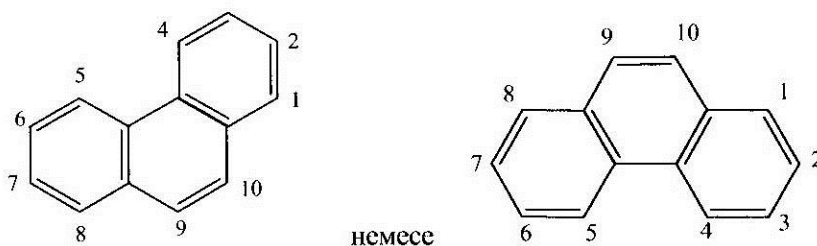
### Тотығу

Күшті тотықтырғыштармен әсер еткенде антрацен 9 және 10 орындар бойынша тотығып, антрахинонға айналады:



Антрацен антрахинон, ализарин бояуын алу үшін пайдаланылады.

**Фенантрен**  $C_{14}H_{10}$  – антраценнің изомері:



Түссіз, кристалды зат,  $t_6=100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_x=340\text{ }^\circ\text{C}$ , тас көмір шайырларында болады.

Химиялық қасиеттері бойынша антраценге өте ұқсас, қанықпағандық сипаты жоғары. Орын басу, қосылу реакцияларына бірдей түседі. Әсіресе 9,10-орындары реакцияға бейім. Фенантреннің өзі аса маңызды болмағанымен, фенантрен қаңқасы көптеген табиғи қосылыстар – терпендер, алкалоидтар, стероидтар, жыныс гормондары, т.б. негізін құрайды.

2-сызбада бензолдың техникада қолданылуы келтірілген.

2-сызба. Бензолдың техникалық қолданылуы

