

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

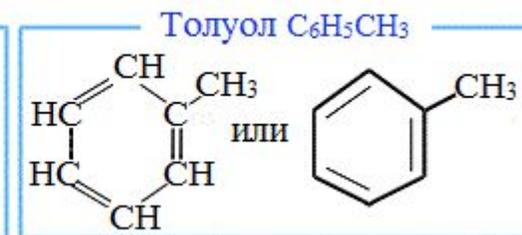


Углеводороды - органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород. Углеводороды содержатся в земной коре в составе нефти, каменного и бурого углей, природного и попутного газов, сланцев и торфа.

АРЕНЫ (ароматические углеводороды)

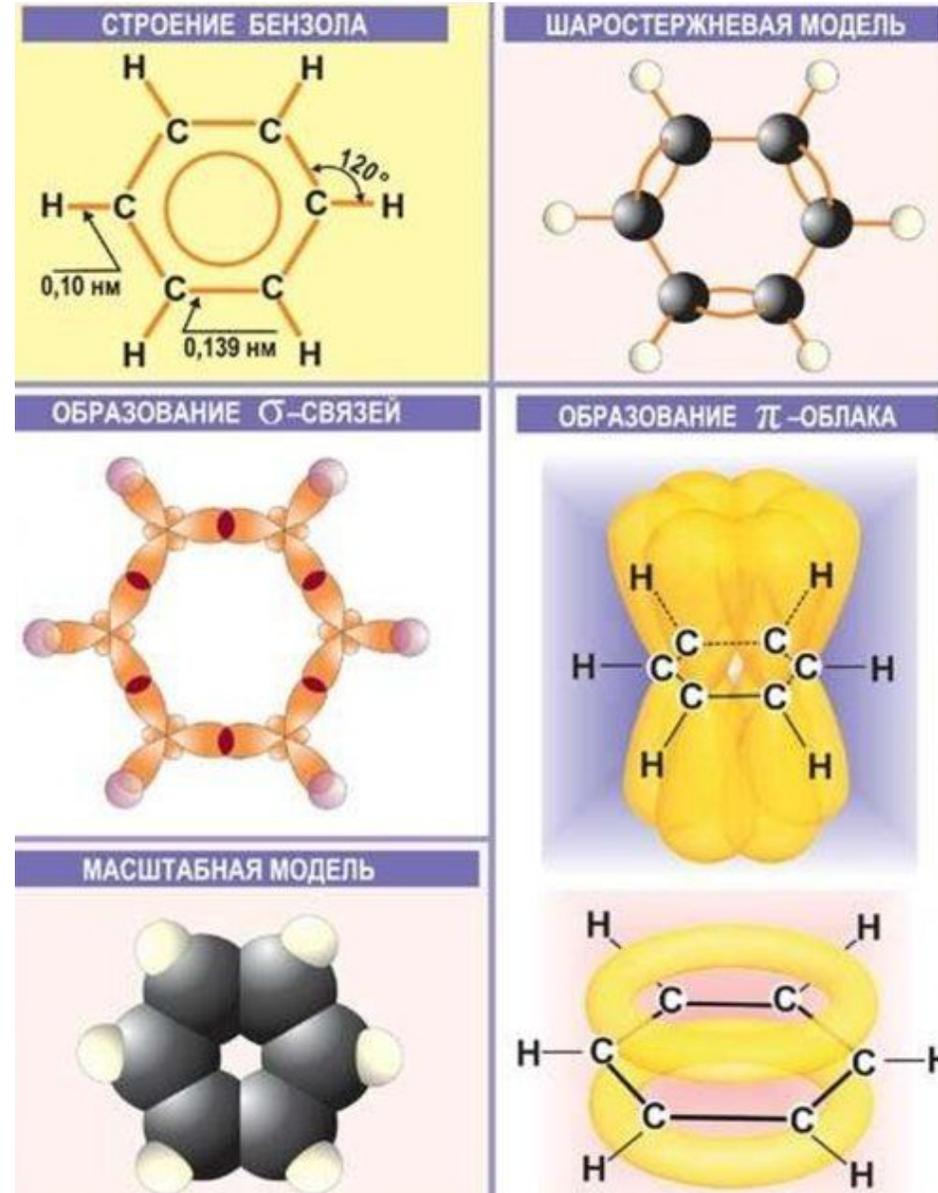
Арены или ароматические углеводороды – это соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов (бензольные ядра) с замкнутой системой сопряженных связей.

Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией p - электронов в циклической системе. 1. Атомы углерода в sp^2 -гибризованном состоянии образуют циклическую систему. 2. Атомы углерода располагаются в одной плоскости (цикл имеет плоское строение) Бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов. Общая формула алкинов C_nH_{2n-6}



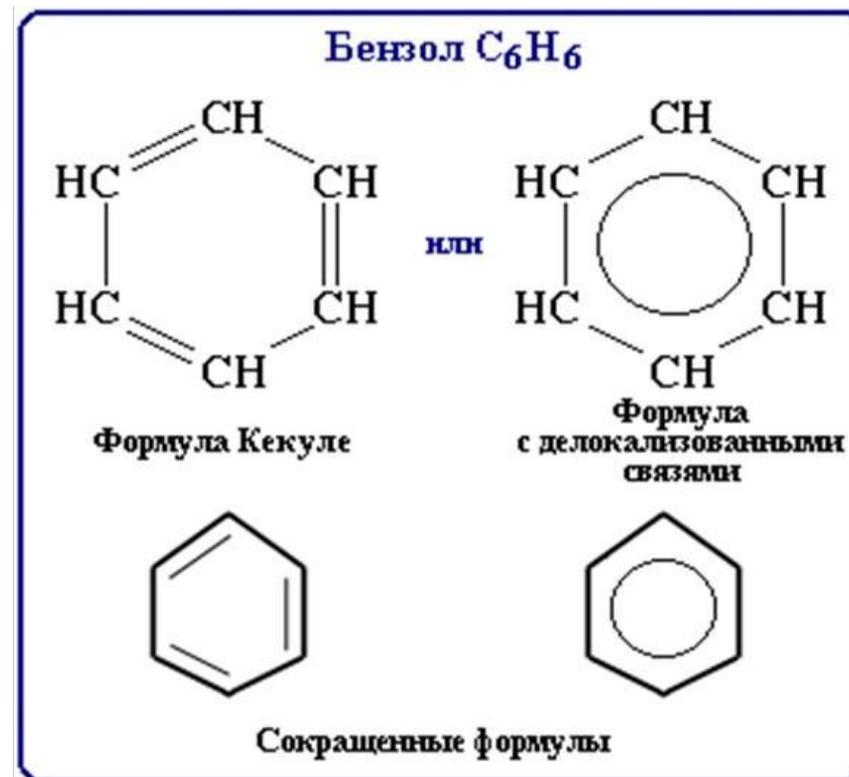
Строение бензола

Каждый из шести атомов углерода в его молекуле находится в состоянии sp^2 -гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. Валентные углы равны 120° . Таким образом, скелет представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все связи C-C и C-H лежат в одной плоскости. p -Электроны всех атомов углерода взаимодействуют между собой путем бокового перекрывания соседних $2p$ -АО, расположенных перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Они образуют единое циклическое π -электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.



Строение бензола

Все связи С-С в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формуле, предложенной в 1865 г. немецким химиком Ф.Кекуле), а все они выровнены (делокализованы). Поэтому структурную формулу бензола изображают в виде правильного шестиугольника и кружка внутри него, обозначающего делокализованные π -связи. Строение бензола



π -Электронное облако в молекуле бензола

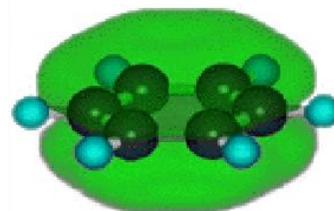
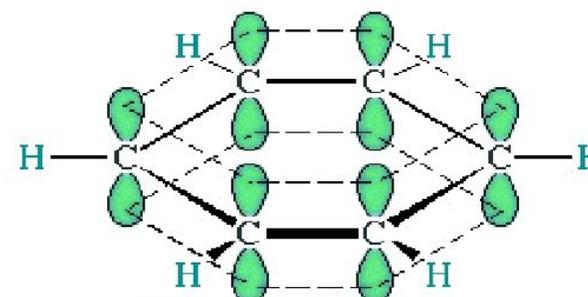


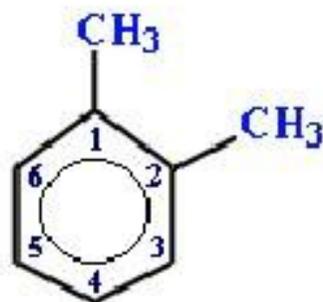
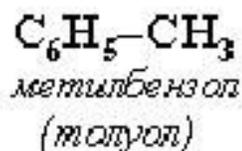
Схема делокализации π -электронов



Номенклатура

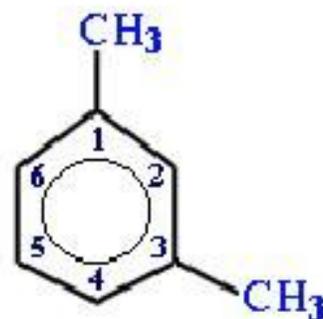
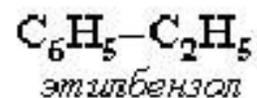
Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова бензол (корень). Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими. Для дизамещенных бензолов $C_6H_4R_2$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками: орто- (о-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-; мета- (м-) заместители через один атом углерода (1,3-); пара- (п-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-)

Ароматические радикалы: C_6H_5 - (фенил) $C_6H_5CH_2$ - (бензил)



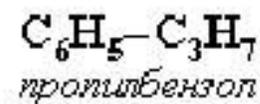
1,2-диметилбензол

орто-ксилол
(о-ксилол)



1,3-диметилбензол

мета-ксилол
(м-ксилол)

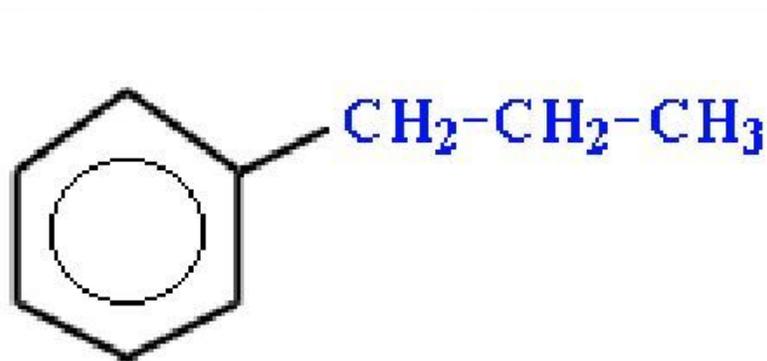


1,4-диметилбензол

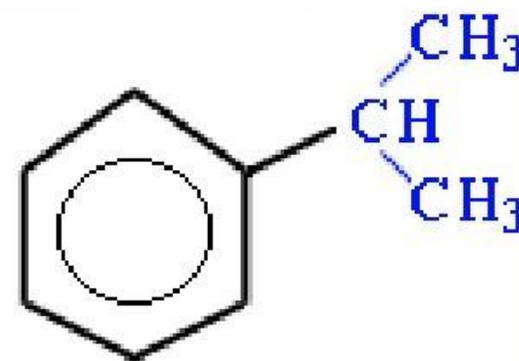
пара-ксилол
(п-ксилол)

Изомерия

1) положения заместителей для замещенных бензолов (например, о-, м- и п-ксилолы); 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода: 3) изомерия заместителей R, начиная с R = C₂H₅. Например, молекулярной формуле C₈H₁₀ соответствует 4 изомера: три ксилола C₈H₁₀ (о-, м-, п-) и этилбензол C₈H₁₀ - C₂H₅. Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует. Изомерия (структурная)



н-Пропилбензол



**Изопропилбензол
(кумол)**

Свойства аренов

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкие вещества, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен (вызывает заболевание крови – лейкемию) По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести пи-электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов. Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции замещения атомов водорода, связанных с циклом. Наличие областей повышенной р-электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции электрофильного замещения. Механизм электрофильного замещения обозначается символом S E (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], E – electrophil [электрофил]). Другие реакции (присоединение, окисление) идут с трудом.

Химические свойства

I. Реакции замещения в бензольном кольце 1.
Галогенирование Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов.

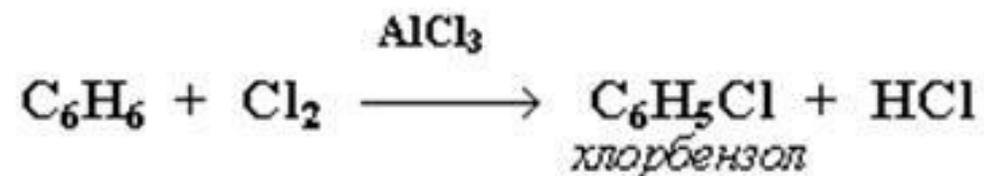
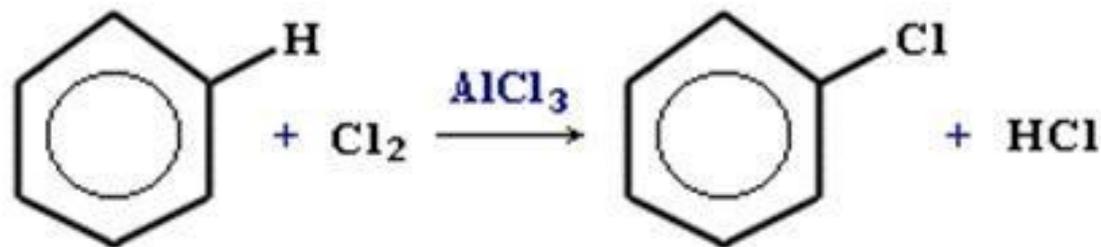
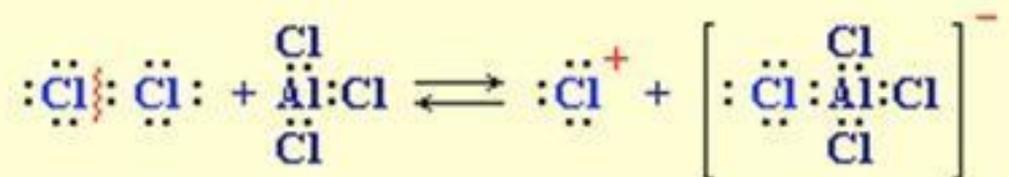


Схема реакции хлорирования бензола

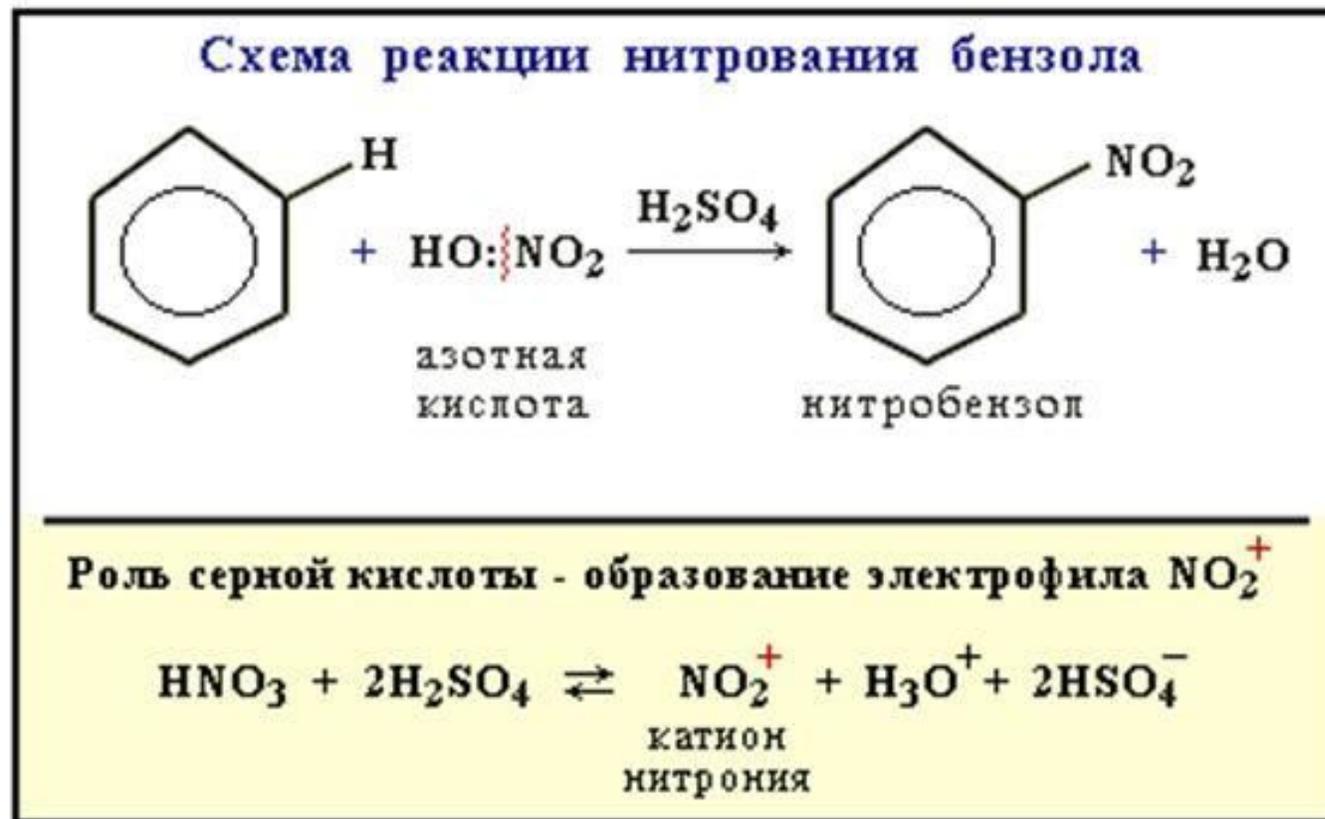
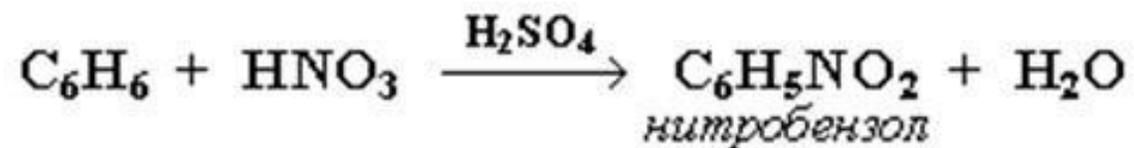


Роль катализатора – образование электрофила Cl^+ :



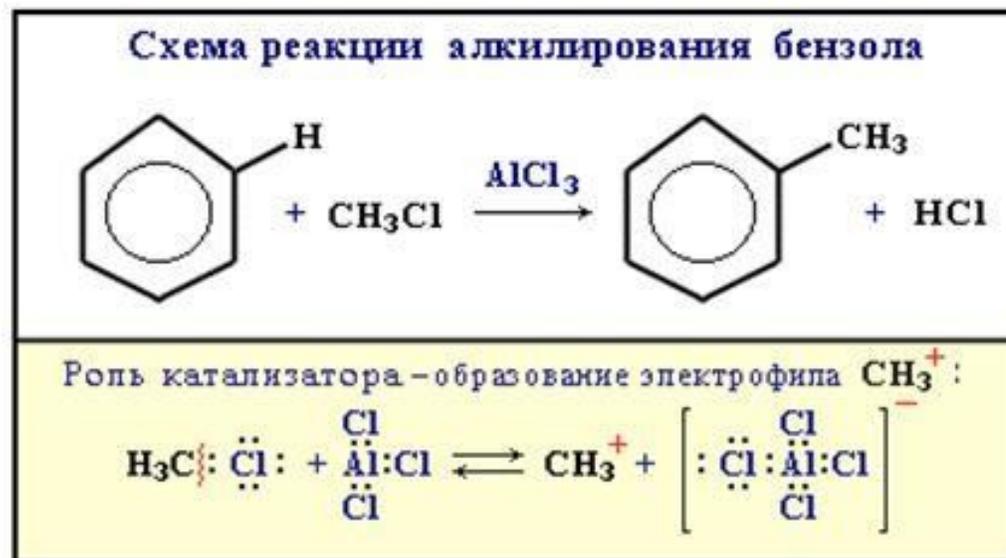
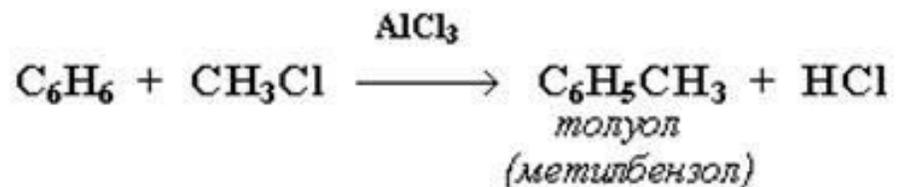
Химические свойства

2. Нитрование Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):

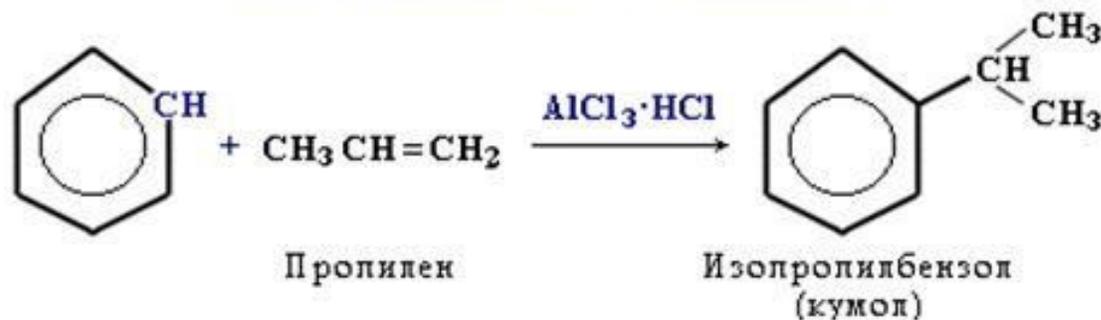


Химические свойства

3. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса) Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (алкилирование) происходит под действием алкилгалогенидов или алкенов в присутствии катализаторов (кислот Льюиса):

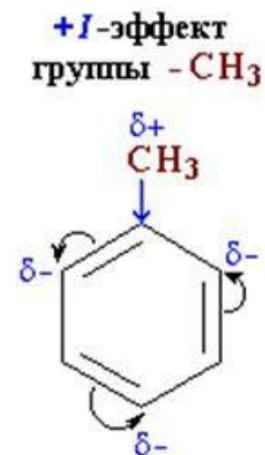
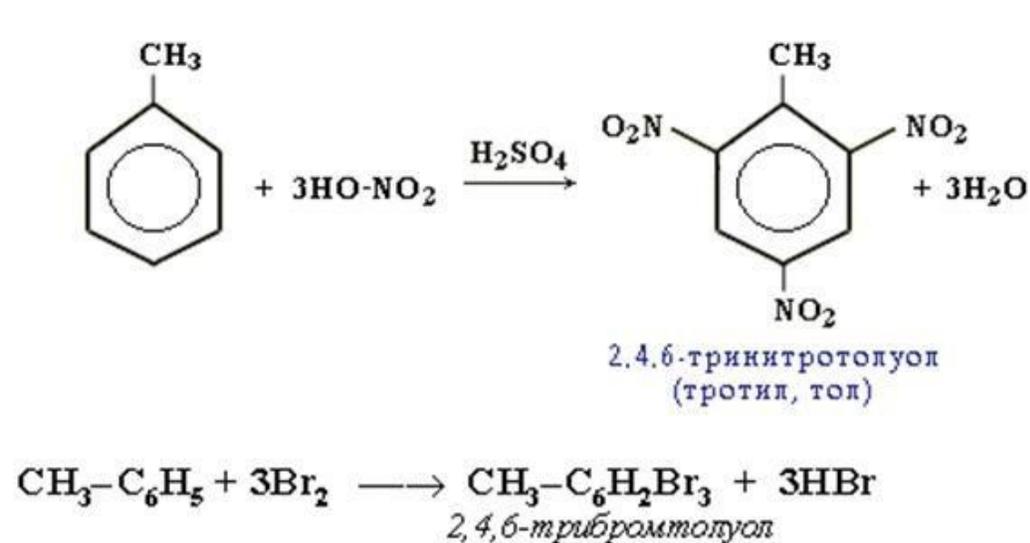


Алкилирование бензола алкенами



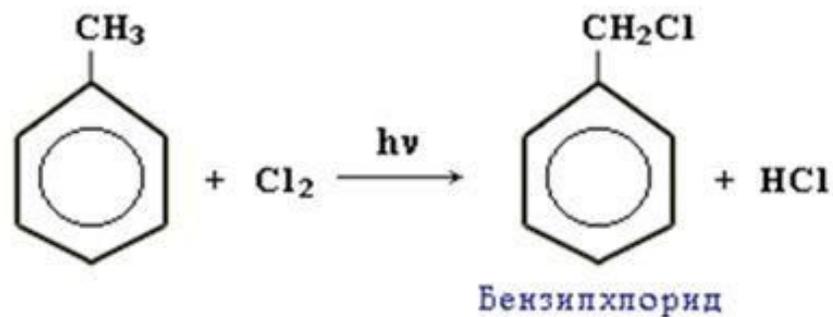
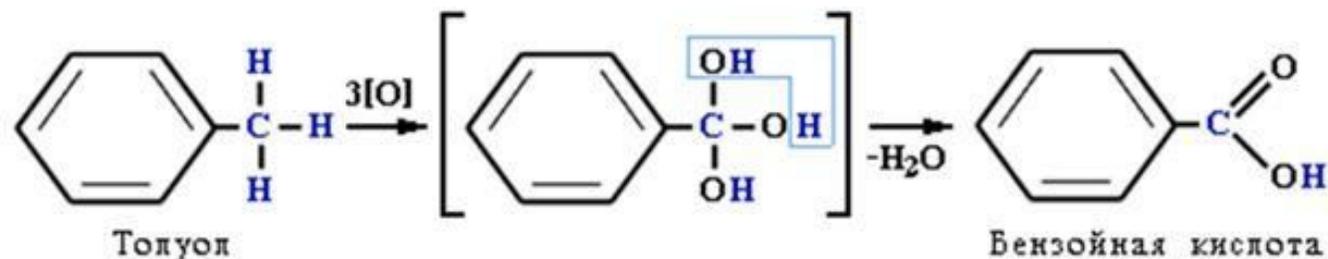
Замещение в алкилбензолах

Гомологи бензола (алкилбензолы) C_6H_5-R более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом. Например, при нитровании толуола $C_6H_5-CH_3$ ($70^\circ C$) происходит замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола. При бромировании толуола также замещаются три атома водорода. Здесь ярко проявляется взаимное влияние атомов в молекуле на реакционную способность вещества. С одной стороны, метильная группа CH_3 (за счет +I-эффекта) повышает электронную плотность в бензольном кольце в положениях 2, 4 и 6 и облегчает замещение именно в этих положениях:



Химические свойства толуола

Под влиянием бензольного кольца метильная группа CH_3 в толуоле становится более активной в реакциях окисления и радикального замещения по сравнению с метаном CH_4 . Толуол, в отличие от метана, окисляется в мягких условиях (обесцвечивает подкисленный раствор KMnO_4 при нагревании). Легче, чем в алканах, протекают реакции радикального замещения в боковой цепи алкилбензолов. Это объясняется тем, что на лимитирующей стадии легко (при невысокой энергии активации) образуется радикал бензил $\cdot\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$. Он более стабилен, чем алкильные свободные радикалы ($\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_2\text{R}$), т.к. его неспаренный электрон делокализован за счет взаимодействия с π -электронной системой бензольного кольца.

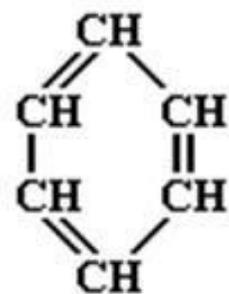


II. Реакции присоединения к аренам

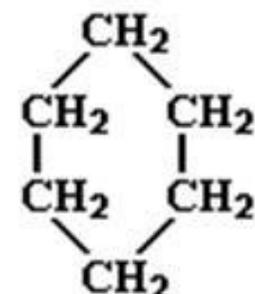
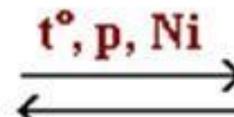
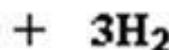
В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать с большим трудом. 1) Гидрирование

Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

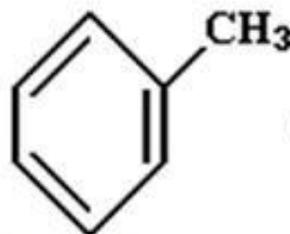
Гидрирование бензола и его гомологов



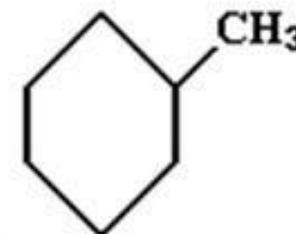
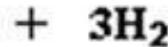
Бензол



Циклогексан



Метилбензол
(толуол)



Метилцикло-
гексан

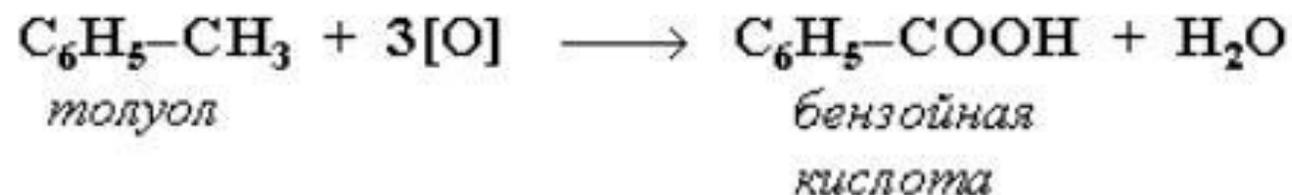
II. Реакции присоединения к аренам

2) Радикальное хлорирование В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. Практическое значение имеет радикальное хлорирование бензола для получения "гексахлорана" (средство борьбы с вредными насекомыми). В случае гомологов бензола более легко происходит реакция радикального замещения атомов водорода в боковой цепи

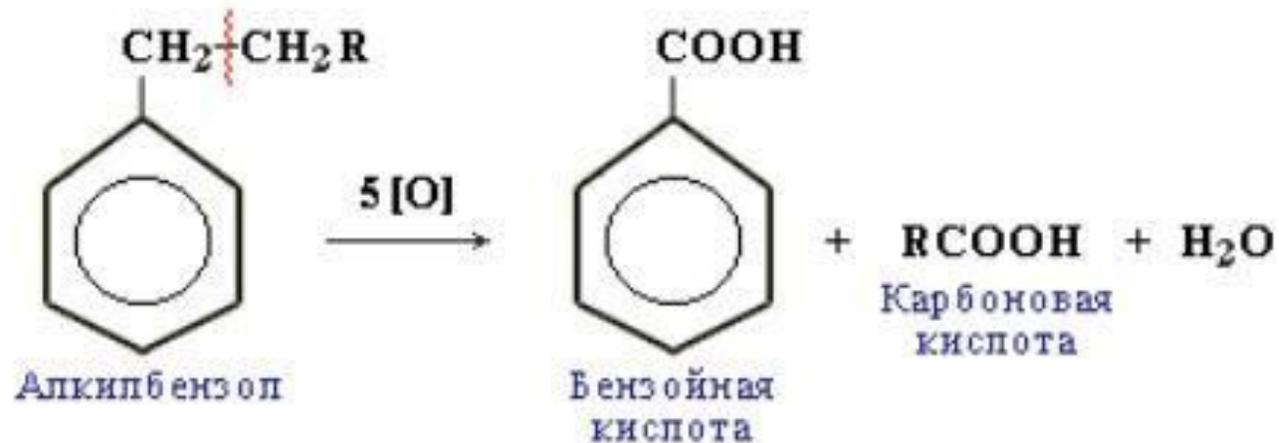


III. Реакции окисления аренов

Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений. В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При действии раствора KMnO_4 и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи. Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах: Бензол и его летучие гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси



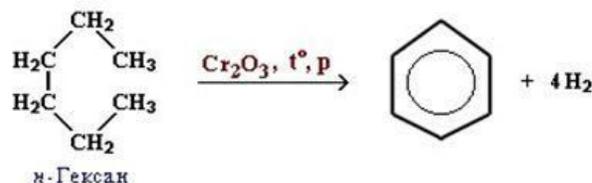
Окисление алкилбензолов



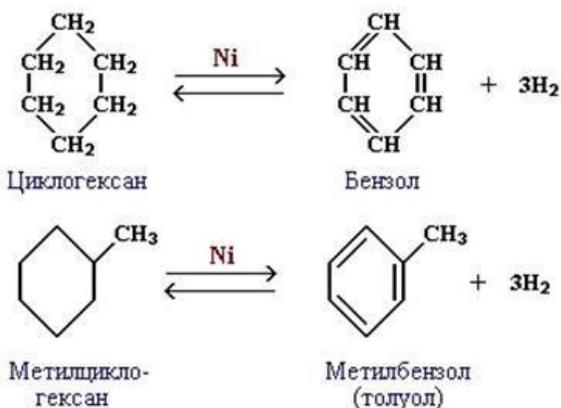
Получение аренов

Основными природными источниками ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть. При коксовании каменного угля образуется каменноугольная смола, из которой выделяют бензол, толуол, ксилолы, нафталин и многие другие органические соединения. При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ (исходное вещество для получения ценного полимера полистирола)

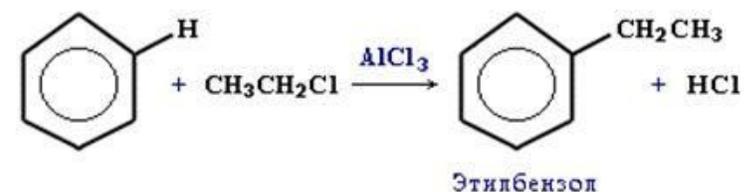
Дегидроциклизация



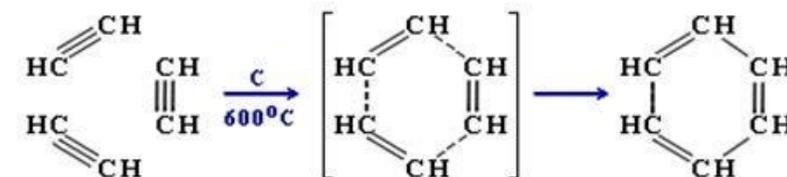
Дегидрирование циклогексана и его производных



Алкилирование бензола галогеналканами или алкенами

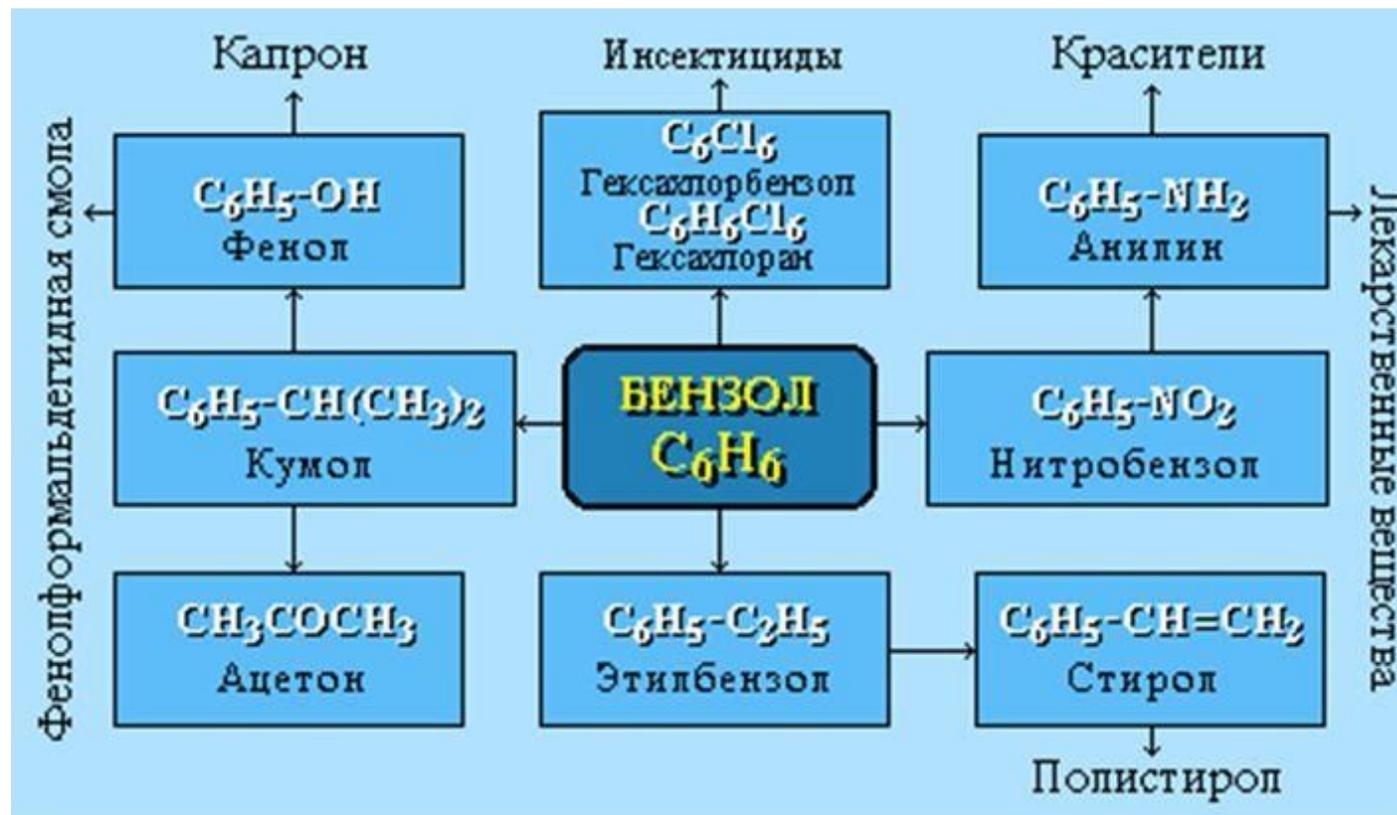


Тримеризация алкинов над активированным углем (реакция Зелинского)



Применение ароматических углеводородов

Бензол используется как исходный продукт для получения различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и т.д., применяемых в производстве лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ.

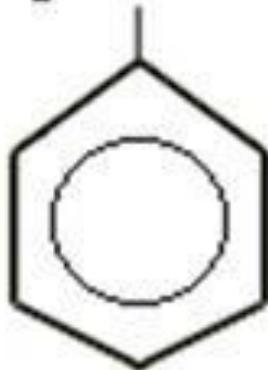
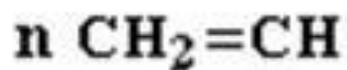


Применение ароматических углеводородов

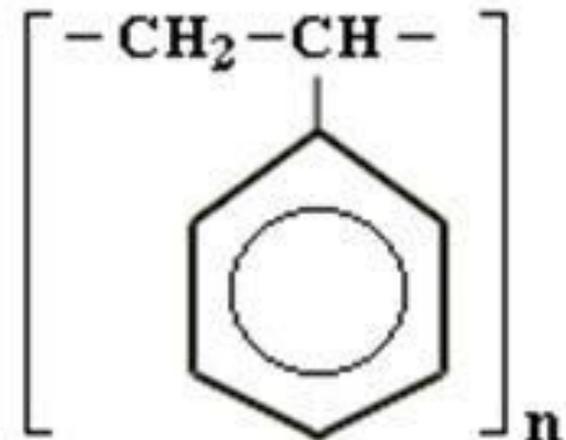
Толуол $C_6H_5-CH_3$ применяется в производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротил, тол). Ксилолы $C_6H_4(CH_3)_2$ в виде смеси трех изомеров (орто-, мета- и пара-ксилолов) – технический ксилол – применяется как растворитель и исходный продукт для синтеза многих органических соединений.

Изопропилбензол (кумол) $C_6H_4-CH(CH_3)_2$ – исходное вещество для получения фенола и ацетона. Винилбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ используется для получения ценного полимерного материала полистирола

Применение ароматических углеводородов



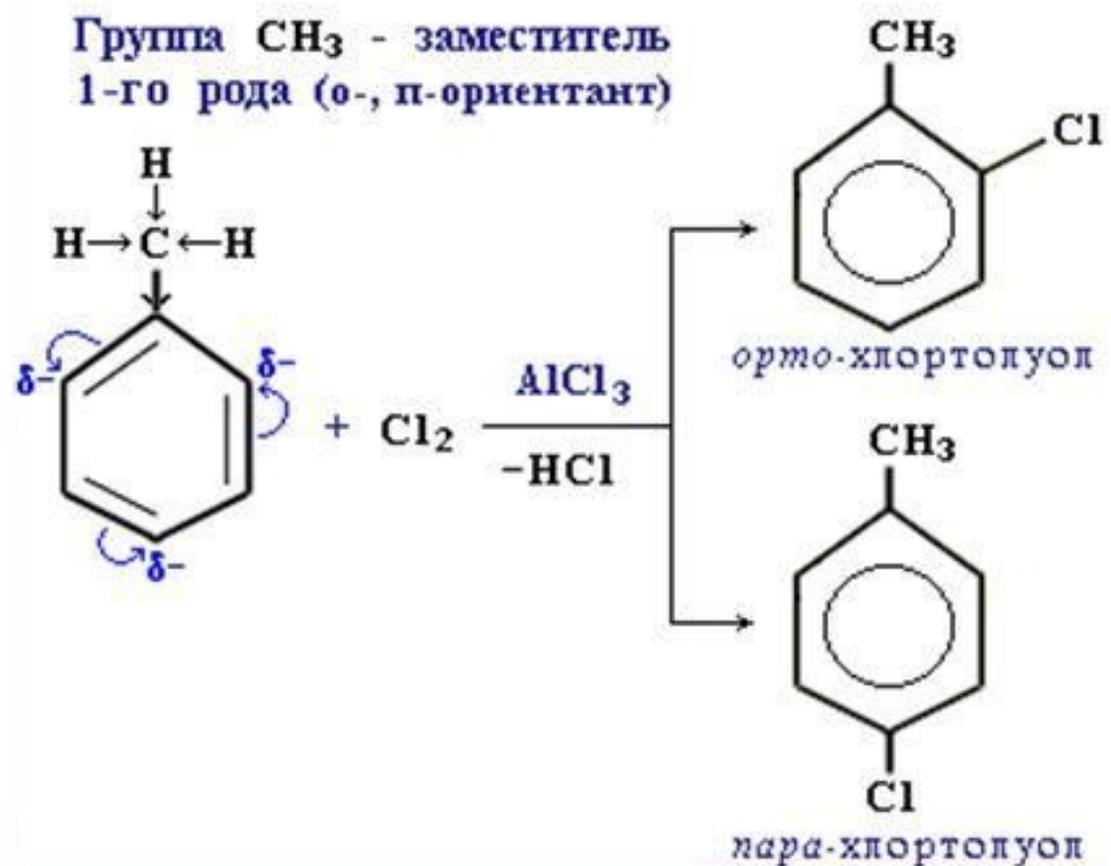
Стирол



Полистирол

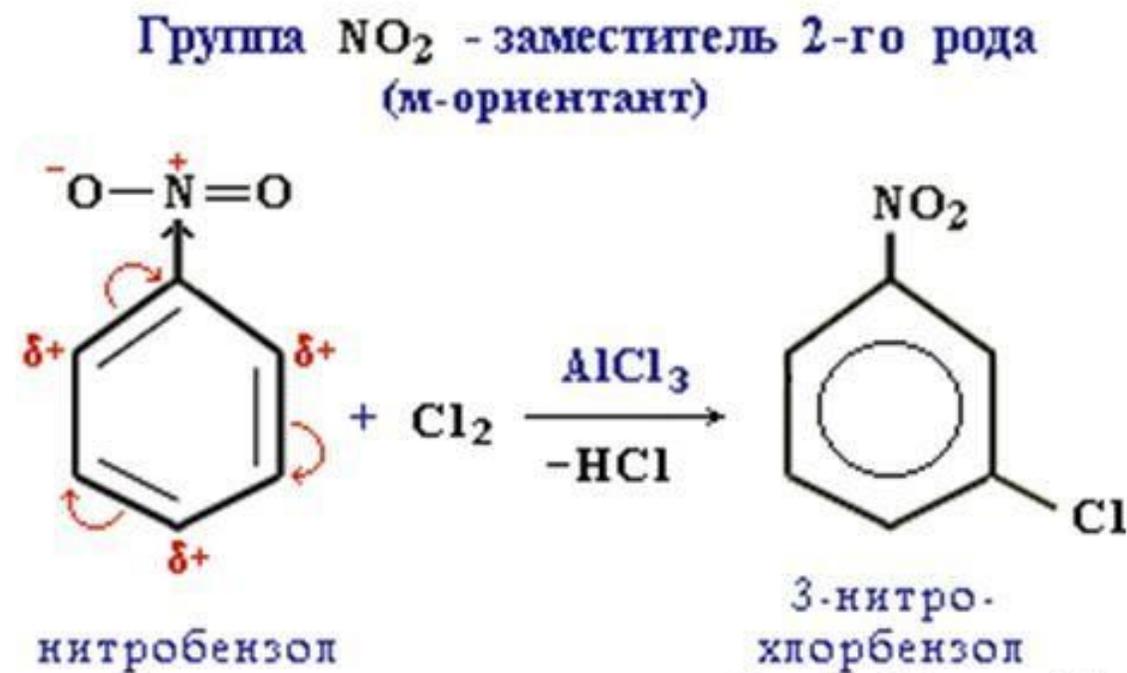
Правила ориентации

1. Заместители, имеющиеся в бензольном ядре, направляют вновь вступающую группу в определенные положения, т.е. оказывают ориентирующее действие. 2. По своему направляющему действию все заместители делятся на две группы: ориентанты первого рода и ориентанты второго рода. Ориентанты 1-го рода (орто-пара-ориентанты) направляют последующее замещение преимущественно в орто- и пара-положения. К ним относятся электронодонорные группы (электронные эффекты групп указаны в скобках): $-R (+I)$; $-OH (+M, -I)$; $-OR (+M, -I)$; $-NH_2 (+M, -I)$; $-NR_2 (+M, -I)$ $+M$ -эффект в этих группах сильнее, чем $-I$ -эффект. Ориентанты 1-го рода повышают электронную плотность в бензольном кольце, особенно на углеродных атомах в орто- и пара-положениях, что благоприятствует взаимодействию с электрофильными реагентами именно этих атомов. Ориентанты 1-го рода, повышая электронную плотность в бензольном кольце, увеличивают его активность в реакциях электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом. Особое место среди ориентантов 1-го рода занимают галогены, проявляющие электроноакцепторные свойства: $-F (+M)$



Правила ориентации

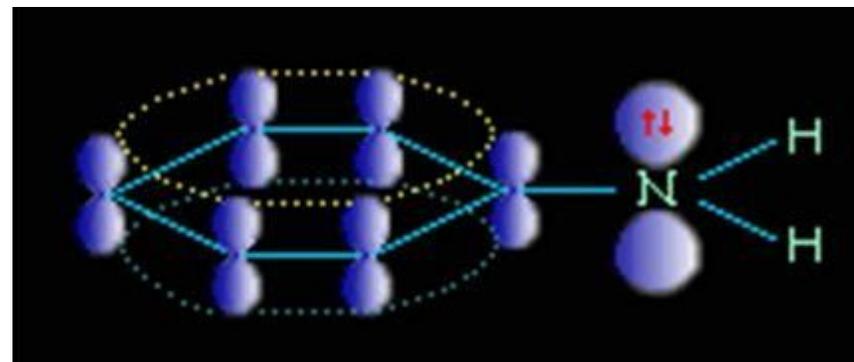
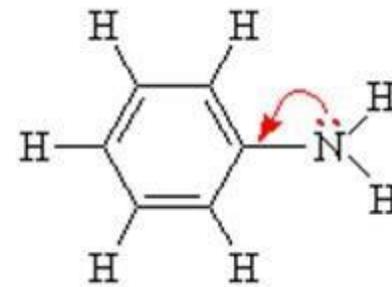
Ориентанты 2-го рода (мета-ориентанты) направляют последующее замещение преимущественно в мета-положение. К ним относятся электроноакцепторные группы: $-\text{NO}_2$ ($-\text{M}, -\text{I}$); $-\text{COOH}$ ($-\text{M}, -\text{I}$); $-\text{CH}=\text{O}$ ($-\text{M}, -\text{I}$); $-\text{SO}_3\text{H}$ ($-\text{I}$); $-\text{NH}_3^+$ ($-\text{I}$); $-\text{CCl}_3$ ($-\text{I}$). Ориентанты 2-го рода уменьшают электронную плотность в бензольном кольце, особенно в орто- и пара-положениях. Поэтому электрофил атакует атомы углерода не в этих положениях, а в мета-положении, где электронная плотность несколько выше. Все ориентанты 2-го рода, уменьшая в целом электронную плотность в бензольном кольце, снижают его активность в реакциях электрофильного замещения. Таким образом, легкость электрофильного замещения для соединений (приведенных в качестве примеров) уменьшается в ряду: толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ > бензол C_6H_6 > нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.



Анилин

Ароматические амины являются более слабыми основаниями, чем аммиак, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его p-электронами. Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl , H_2SO_4), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет. Таким образом, основные свойства изменяются в ряду: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R}_3\text{N}$

Аминогруппа - заместитель 1-го рода (активирующий орто-пара-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре). Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением p-электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+M-эффект аминогруппы):



Т а б л и ц а 4. Влияние заместителей на ароматическое кольцо

Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	—CH ₃ , метил	+I	I	2-, 4-, 6-
Фенол	—OH, гидроксил	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Анилин	—NH ₂ , аминогруппа	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	—Cl, хлор	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Трифторметилбензол	—CF ₃ , трифторметил	-I	II	3-, 5-
Бензойная кислота	—COOH, карбоксил	-I, -M	II	3-, 5-
Нитробензол	—NO ₂ , нитрогруппа	-I, -M	II	3-, 5-
Бензальдегид	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ карбонильная группа	-I, -M	II	3-, 5-