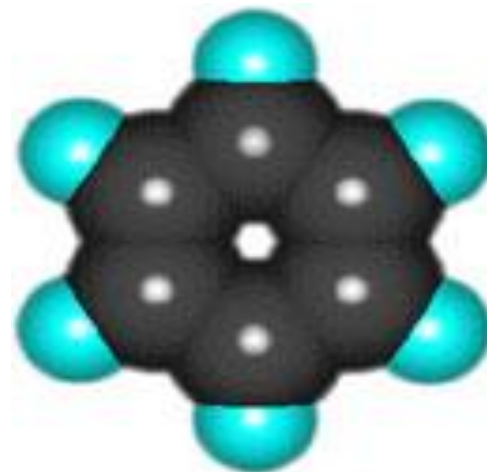
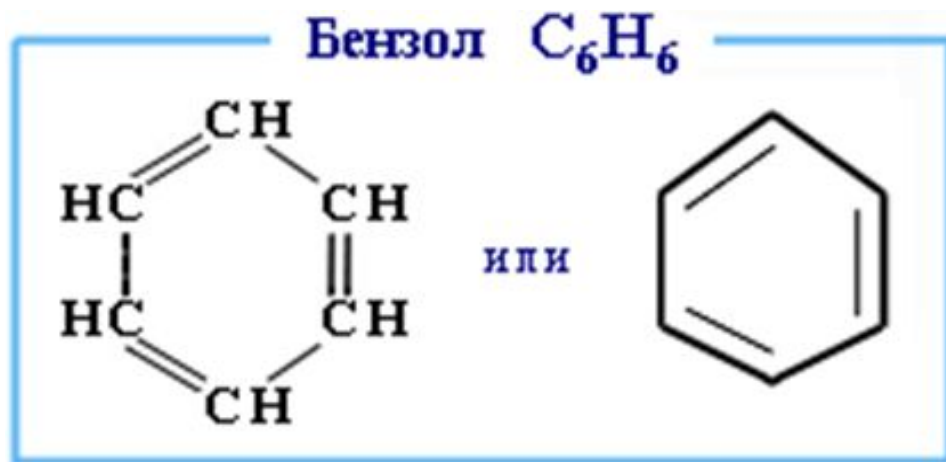


Арены

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

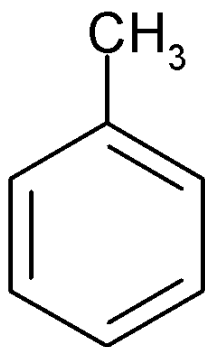
Одноядерные арены:



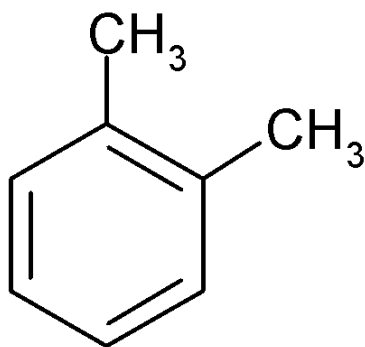
Модель молекулы
бензола

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 - все они выровнены (делокализованы).

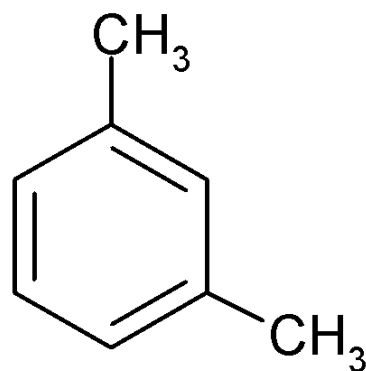
Общая формула одноядерных аренов: $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, где $n \geq 6$.



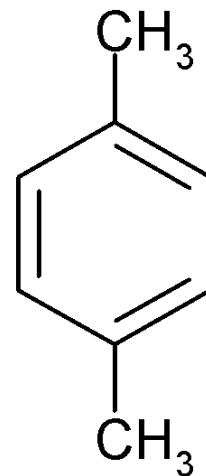
толуол



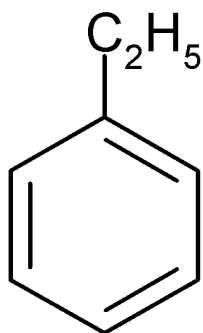
о-ксилол



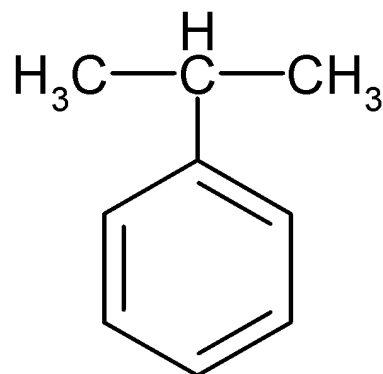
м-ксилол



п-ксилол

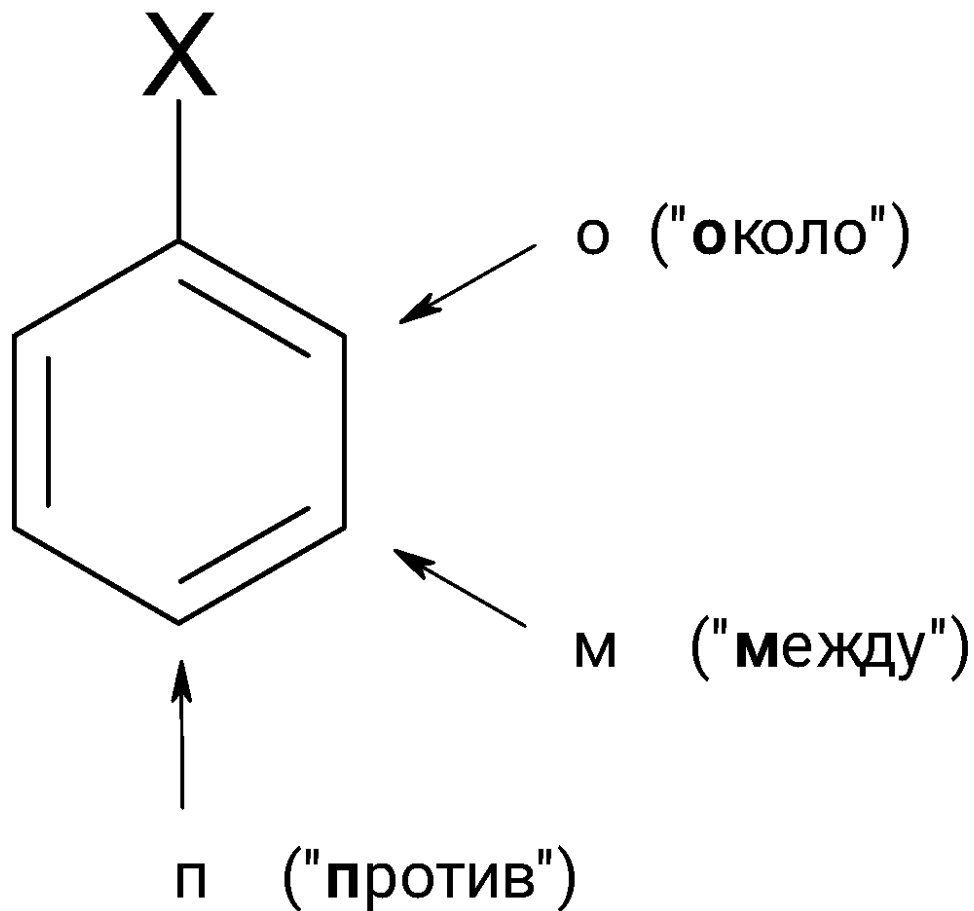


этилбензол

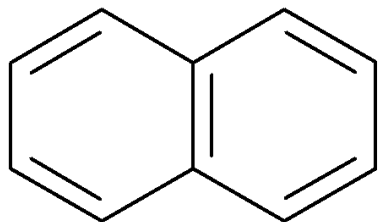


изопропилбензол (кумол)

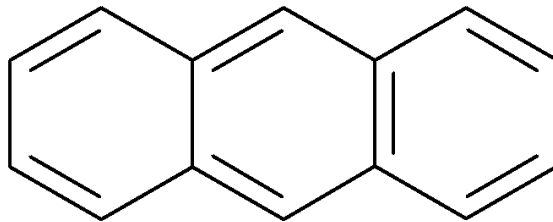
Ориентация заместителей



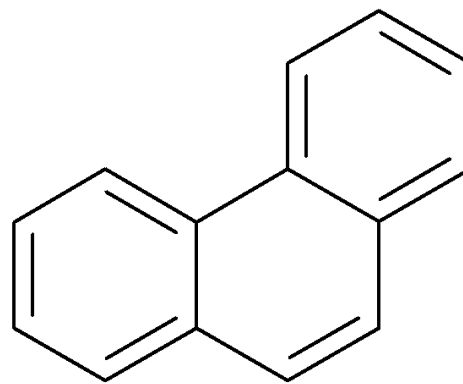
Многоядерные арены:



нафталин



антрацен



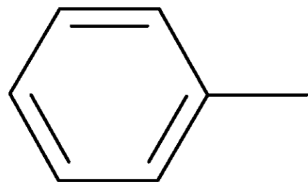
фенантрен

Физические свойства

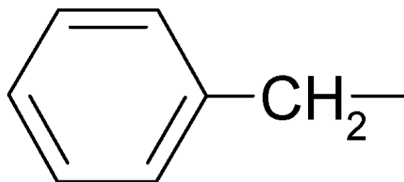
Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкие вещества, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях.

Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен.

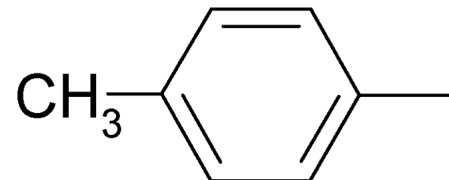
Ароматические радикалы имеют общее название "арил"



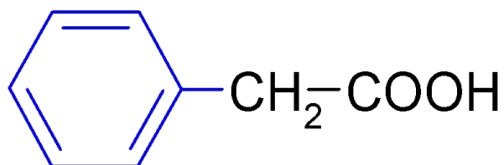
фенил



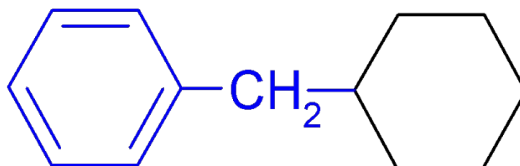
бензил



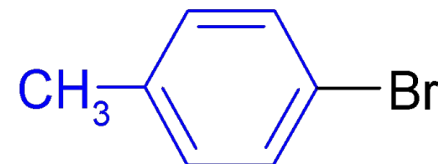
p-толил



фенилуксусная кислота
(метаболит фенилаланина)



бензилциклогексан



p-толилбромид

1. Виды изомерии

1.1. Изомерия положения заместителей

(например, о-, м- и п-ксилолы).

1.2. Изомерия углеродного скелета алкильного заместителя, содержащего не менее 3-х атомов углерода. Например, пропилбензол и изопропилбензол.

1.3. Изомерия заместителей. Этилбензол и диметилбензолы имеют одинаковую молекулярную формулу: C_8H_{10}

1.4. Межклассовая изомерия. Арены изомерны большому количеству разнообразных классов органических соединений. Бензол является изомером гексадиина, гексадиенина, гексатетраена, и т.д.



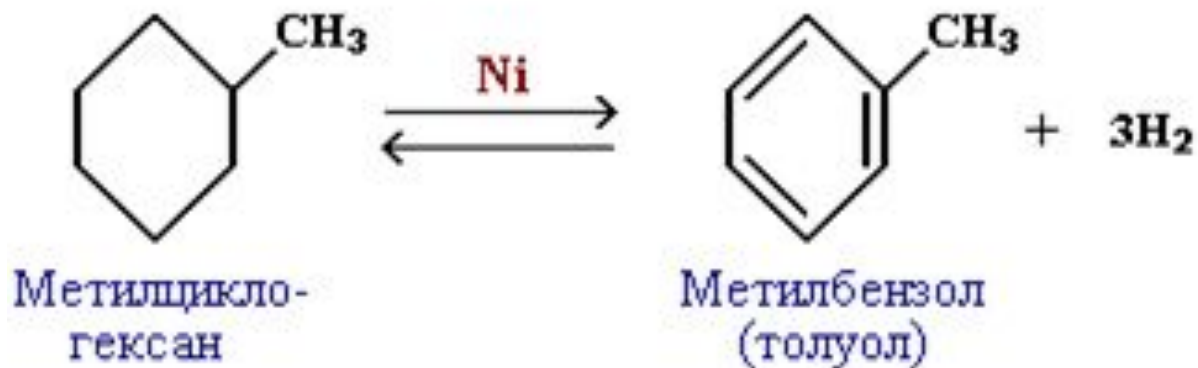
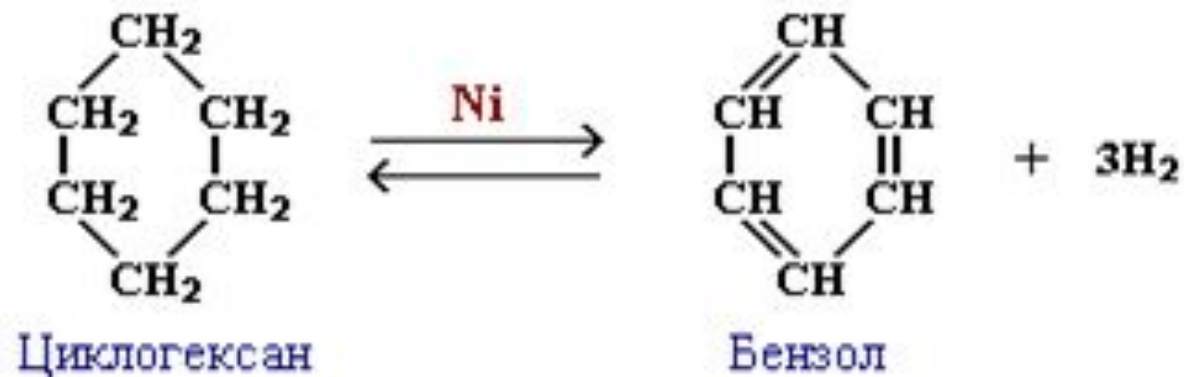
Промышленные

При коксовании каменного угля образуется каменноугольная смола, из которой выделяют бензол, толуол, ксилолы, нафталин и многие другие органические соединения.

3. Дегидроциклизация

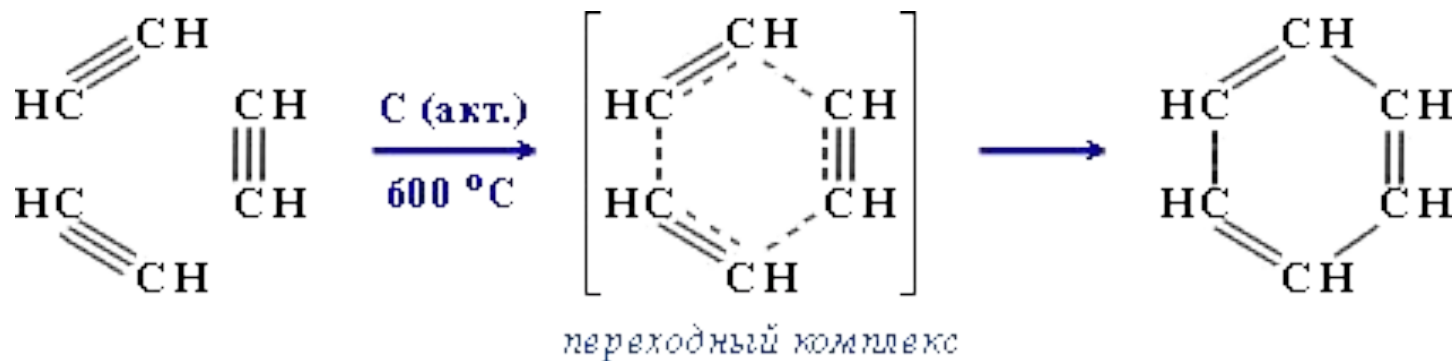


4. Дегидрирование циклогексана и его производных

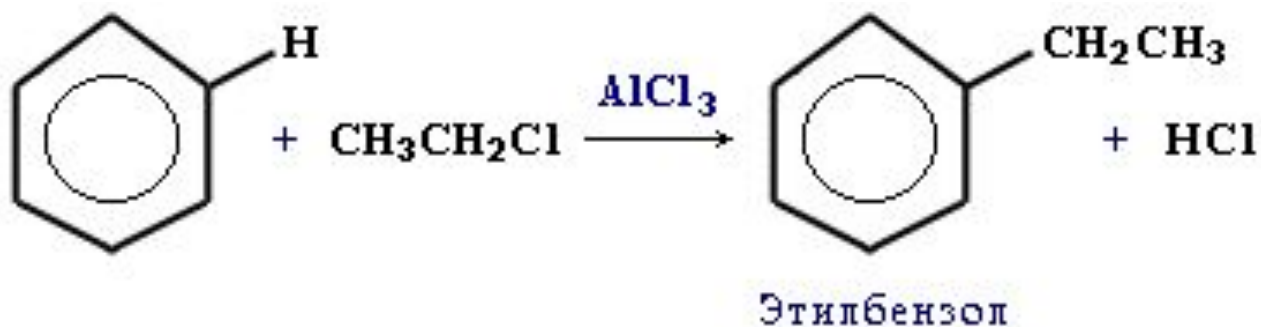


Лабораторные

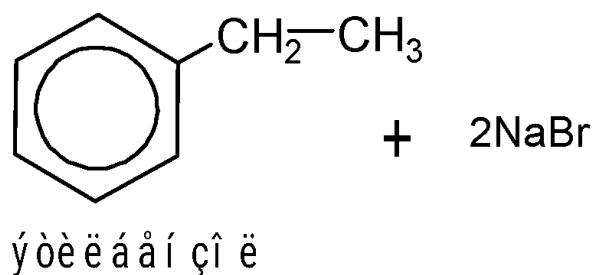
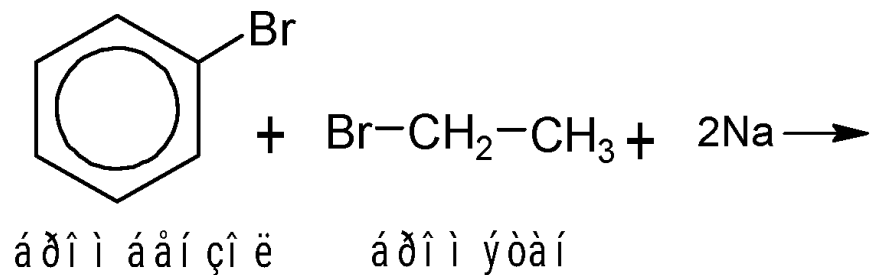
1. Тримеризация алкинов (Бертло)



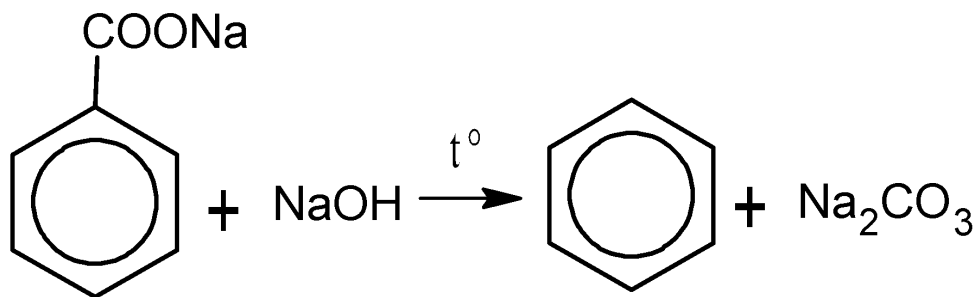
2. Реакции Фриделя-Крафтса (алкилирование бензола)



3. Реакция Вюрца-Фиттига



4. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами



3. Химические свойства

По *химическим свойствам* арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца.

Делокализация шести π -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.

π -Электронное облако
в молекуле бензола

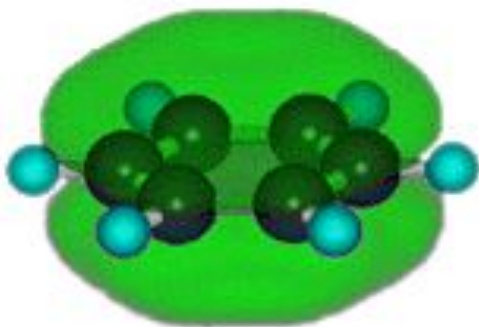
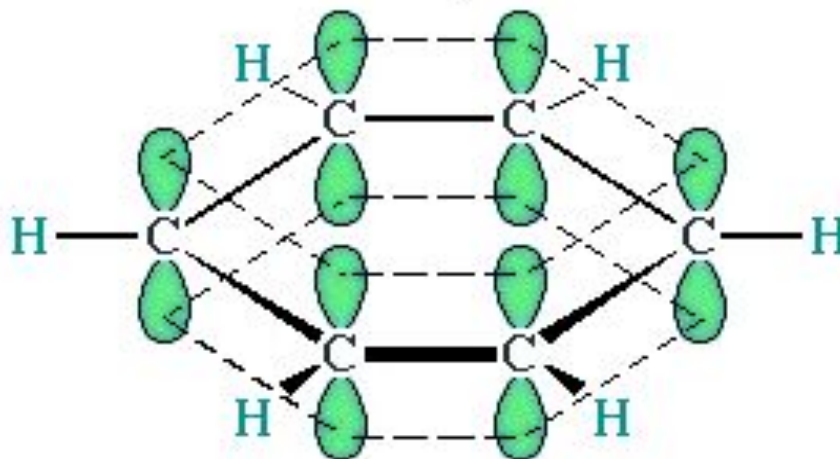
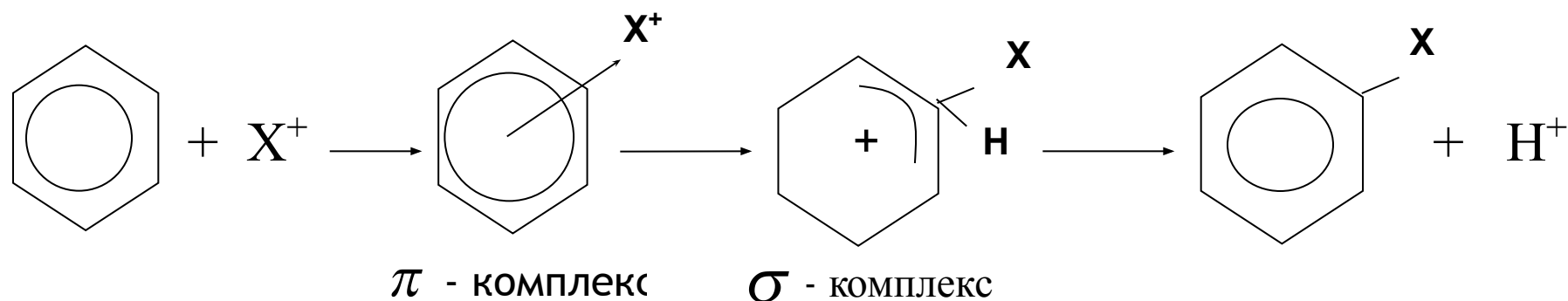


Схема делокализации
 π -электронов



Наличие областей повышенной π -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*.

Схема механизма электрофильного замещения в аренах:



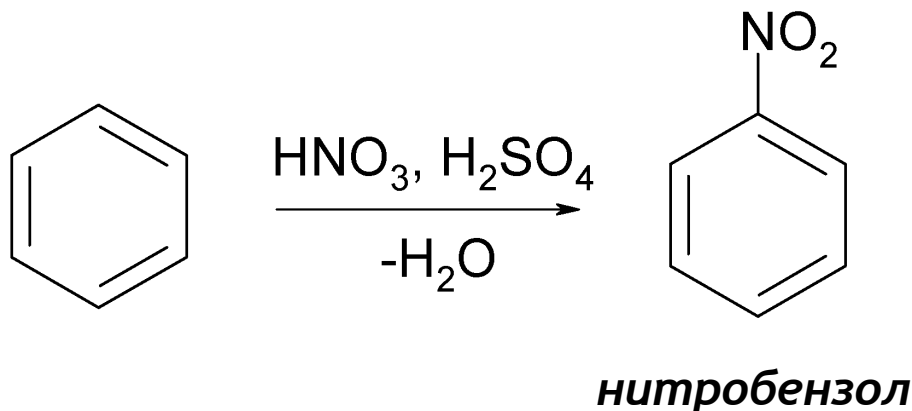
Первой стадией электрофильного замещения является образование π -комплекса в результате взаимодействия π -электронной системы бензольного кольца с положительно заряженной электрофильной частицей. При этом атакующая частица связывается со всеми шестью π -электронами бензольного кольца. Затем два из шести π -электронов кольца образуют σ -связь между X^+ и одним из атомов углерода. При этом ароматичность нарушается.

Вторая стадия состоит в переходе π -комплекса в σ -комплекс (бензониевый ион). Это происходит в результате выделения из шести π -электронной системы двух электронов для образования новой ковалентной связи C-X. Оставшиеся четыре π -электрона распределяются между пятью углеродными атомами бензольного кольца. Образующийся σ -комплекс, представляет собой неустойчивый карбокатион, лишенный ароматичности. Шесть его углеродных атомов находятся в различных валентных состояниях: один - насыщенный, в состоянии sp^3 -гибридизации, а пять других в обычном для бензола втором валентном состоянии (sp^2). Атом X (или группа) и водород при насыщенном атоме углерода расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца.

Третья стадия - это стабилизация σ -комплекса за счет отщепления протона и приобретения ароматической структуры. При этом углерод из состояния sp^3 переходит в состояние sp^2 - гибридации.

I. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце

1. Нитрование

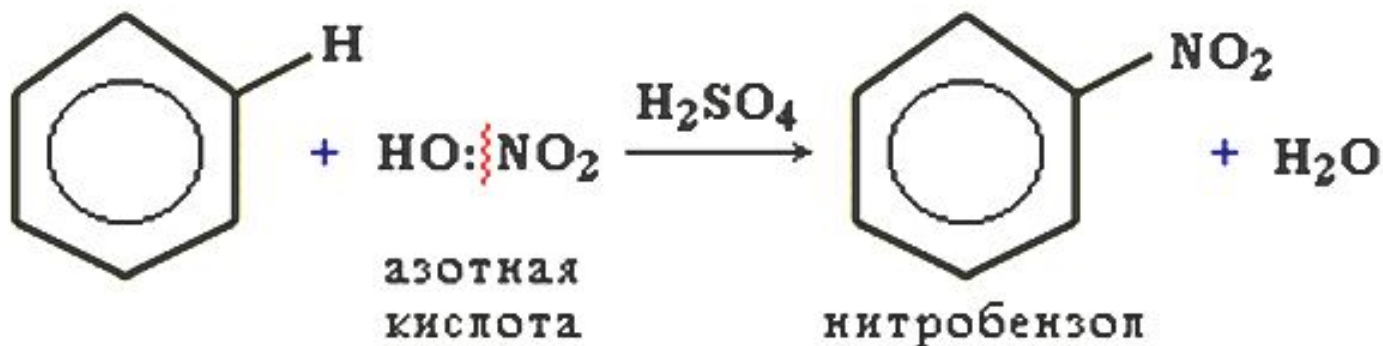


*Нитробензол, $C_6H_5NO_2$,
желтоватая маслянистая
жидкость с характерным
миндальным запахом.*

Бензол реагирует с концентрированной азотной кислотой очень медленно даже при нагревании. Однако, при действии смесью концентрированных азотной и серной кислот (*нитрирующая смесь*) процесс протекает интенсивно с замещением водорода в кольце на нитрогруппу.

Серная кислота, как очень сильная кислота, протонирует азотную по гидроксильной группе и тем самым облегчает ее диссоциацию с образованием активного электрофила – нитроил-катиона NO_2^+ :

Схема реакции нитрования бензола

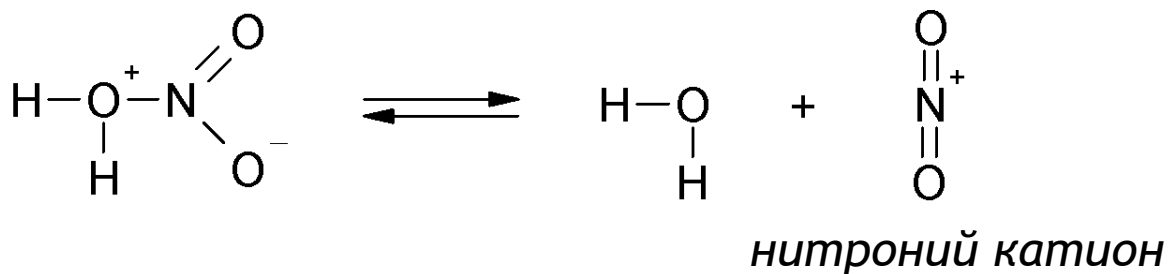
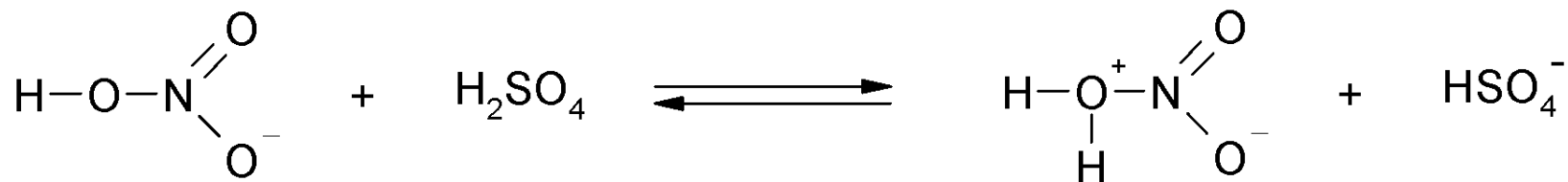


Роль серной кислоты - образование электрофила NO_2^+

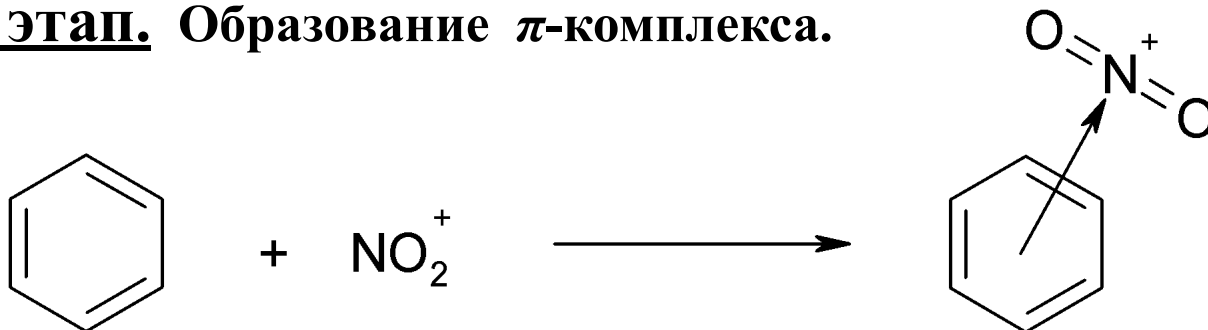


Механизм реакции нитрования аренов

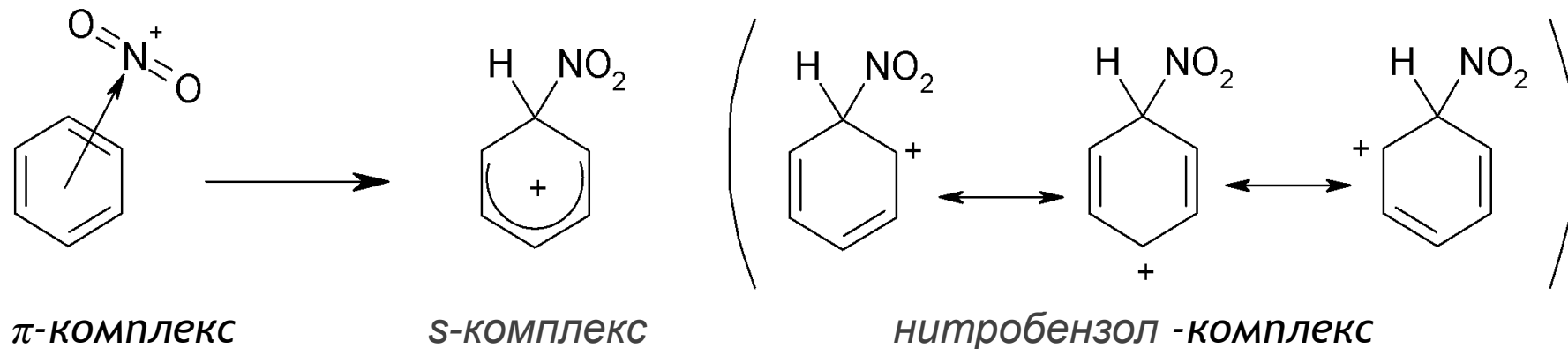
1 этап. Генерирование электрофила.



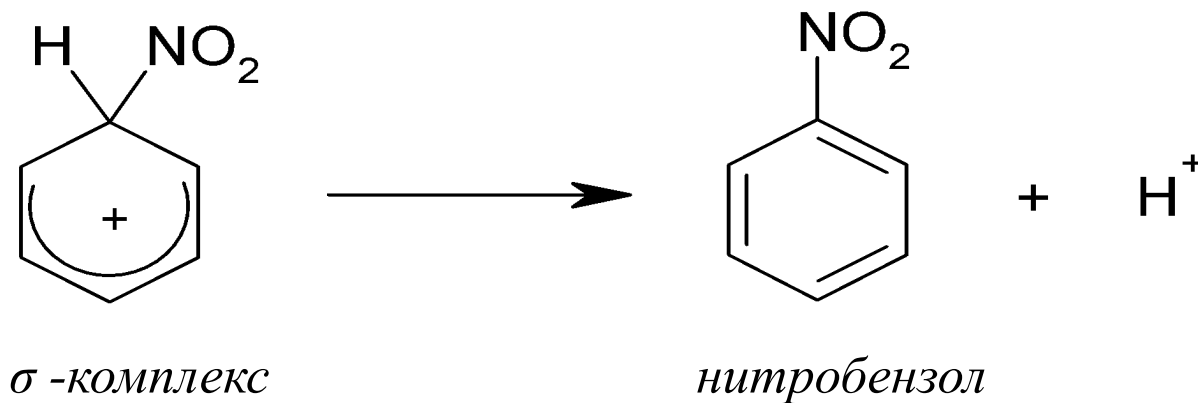
2 этап. Образование π -комплекса.



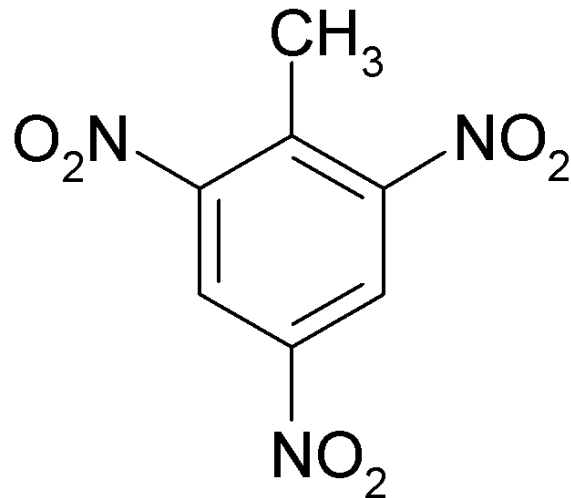
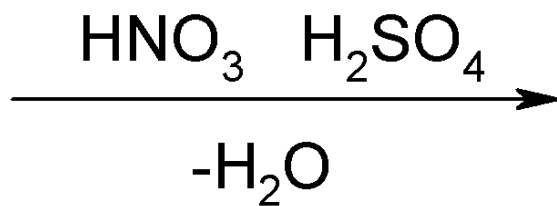
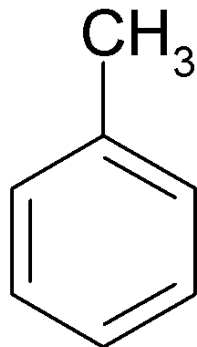
3 этап. Образование σ -комплекса



4 этап. Выброс протона



Протон присоединяется к гидросульфат-иону с регенерированием катализатора — серной кислоты



2,4,6-тринитротолуол
(тротил, тол, ТНТ)

2. Галогенирование

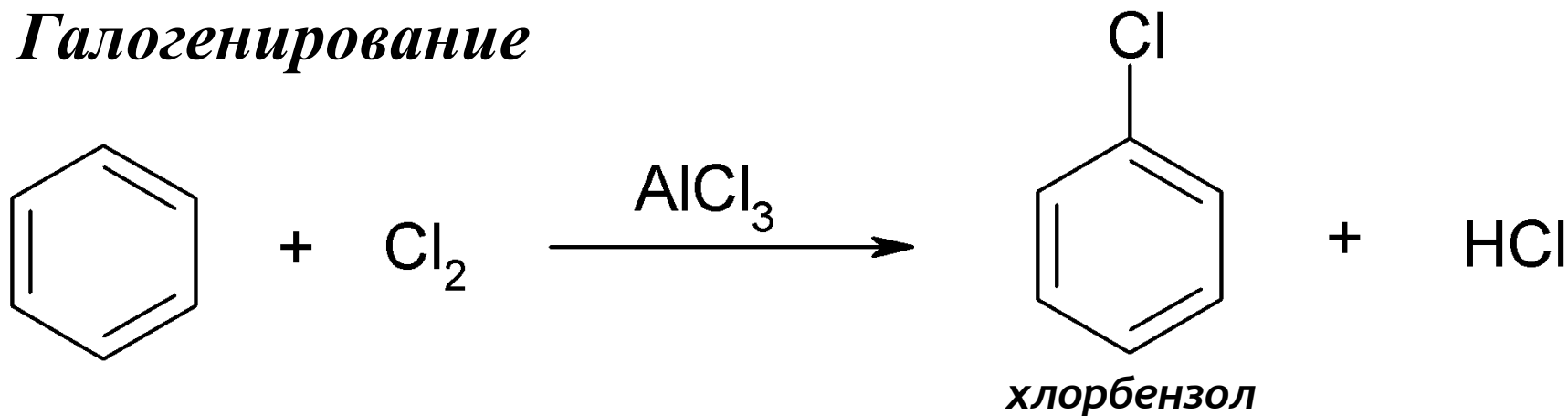
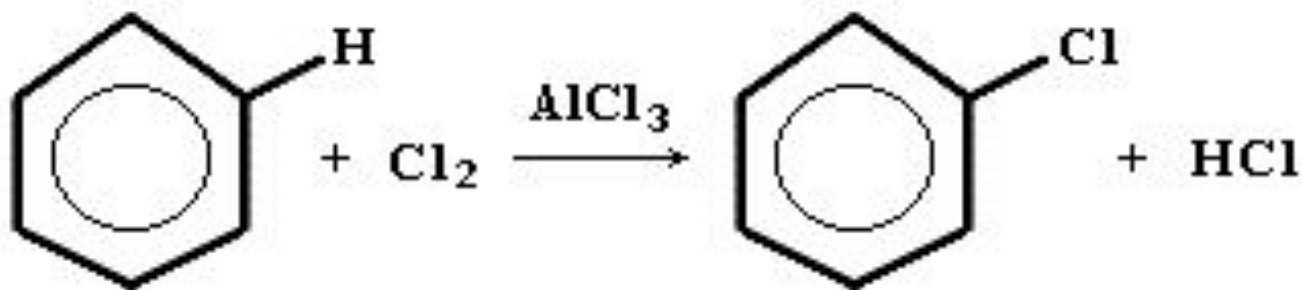
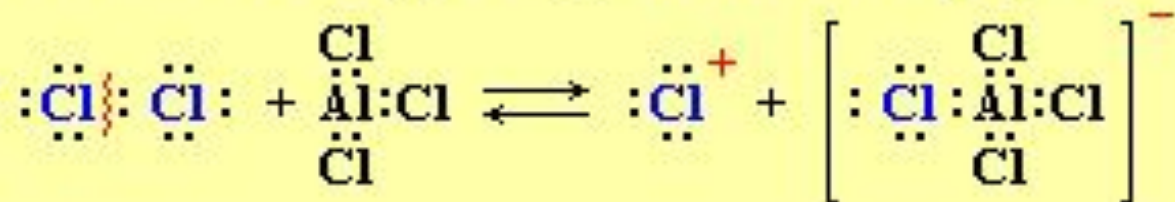


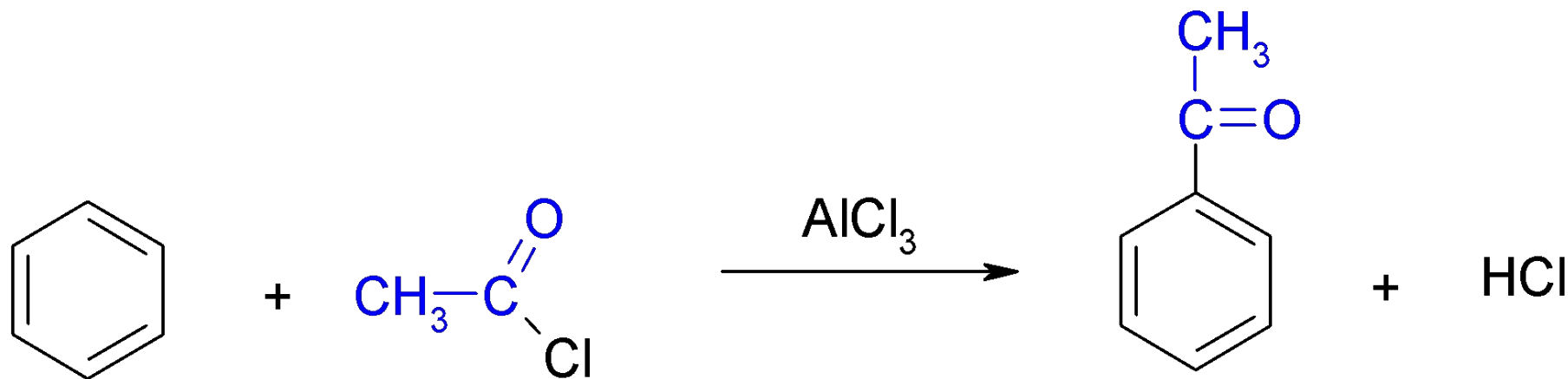
Схема реакции хлорирования бензола



Роль катализатора – образование электрофила Cl^+ :



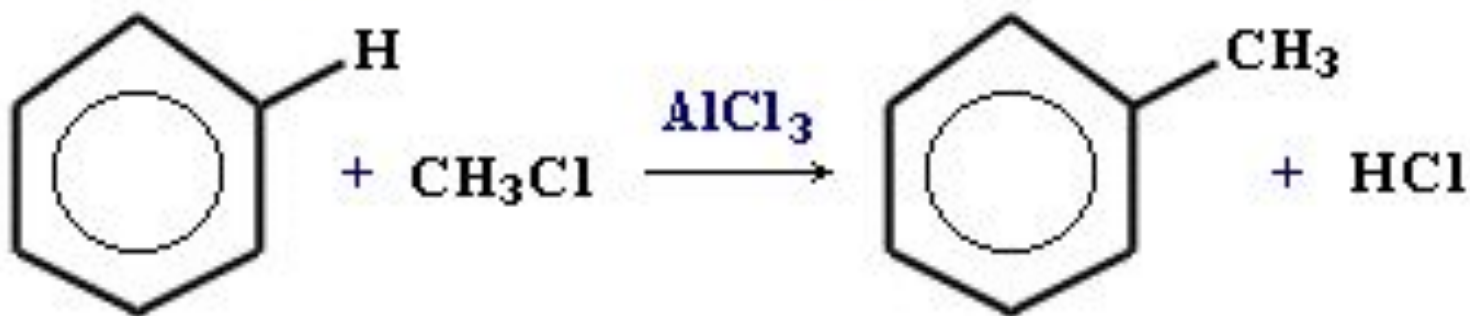
3. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу



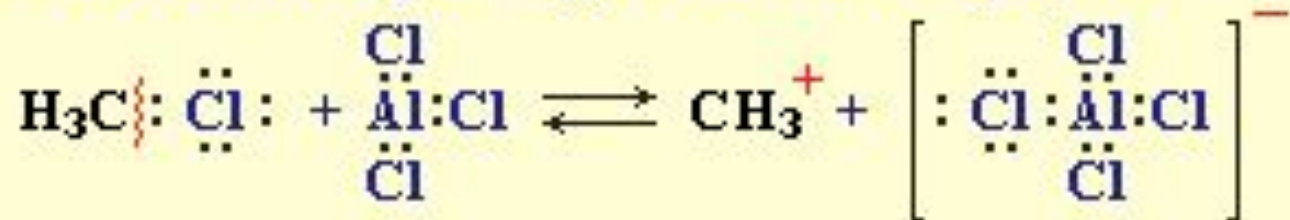
Ацетофенон (метилфенилкетон, ацетилбензол) – используется в производстве лекарственных препаратов и в качестве отдушки (запах черёмухи) в производстве мыла.

4. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

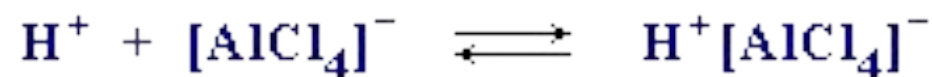
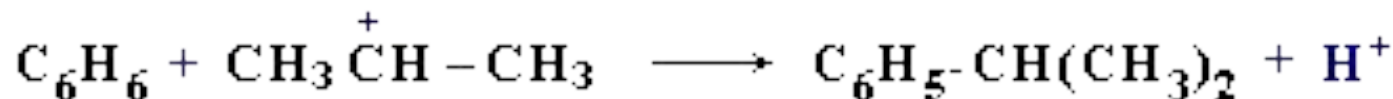
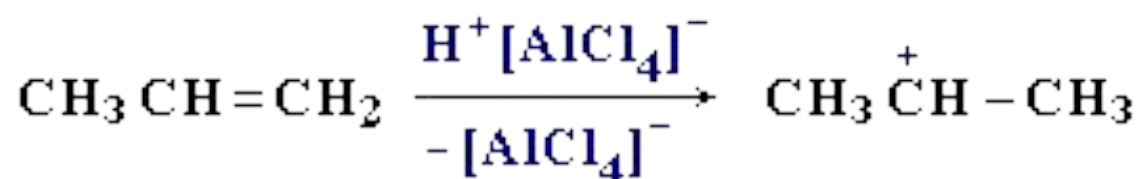
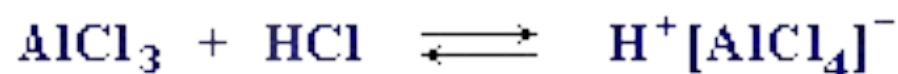
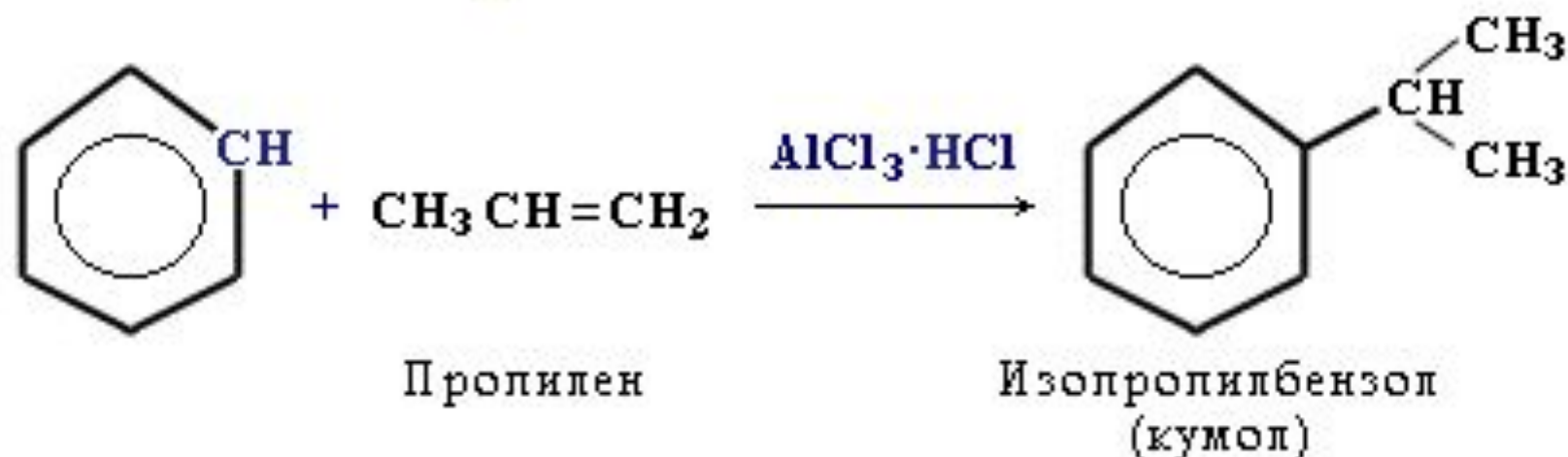
Схема реакции алкилирования бензола



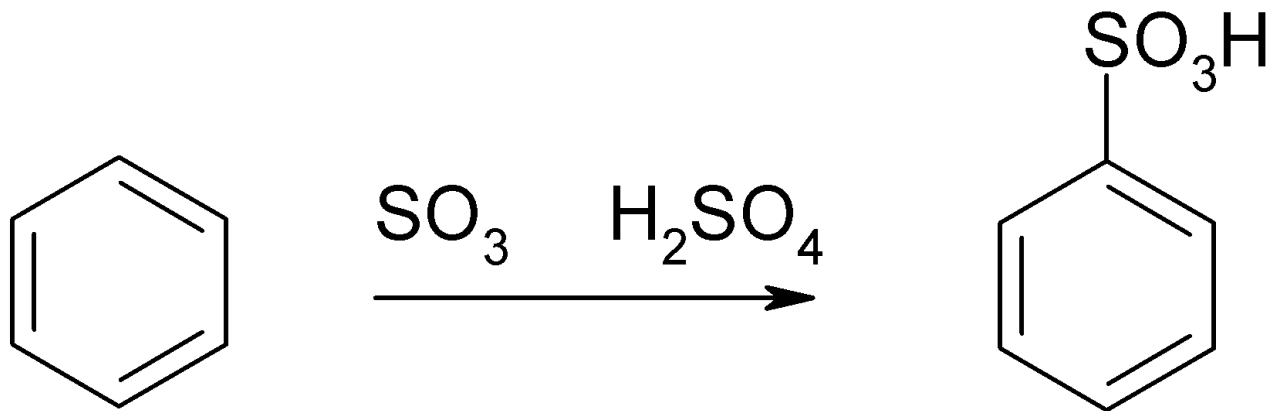
Роль катализатора – образование электрофила CH_3^+ :



Алкилирование бензола алкенами



5. Сульфирование



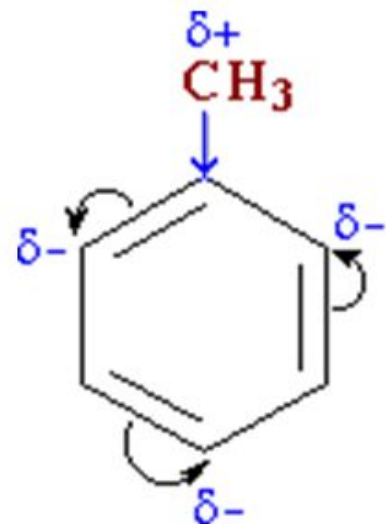
бензолсульфокислота

Ориентирующее действие заместителя

По ориентирующему и активирующему/дезактивирующему действию заместители можно разделить на 2 группы:

Заместители **первого** рода: направляют электрофильное замещение в орто и пара-положения и активируют реакцию – она протекает легче, чем с незамещённым бензолом.

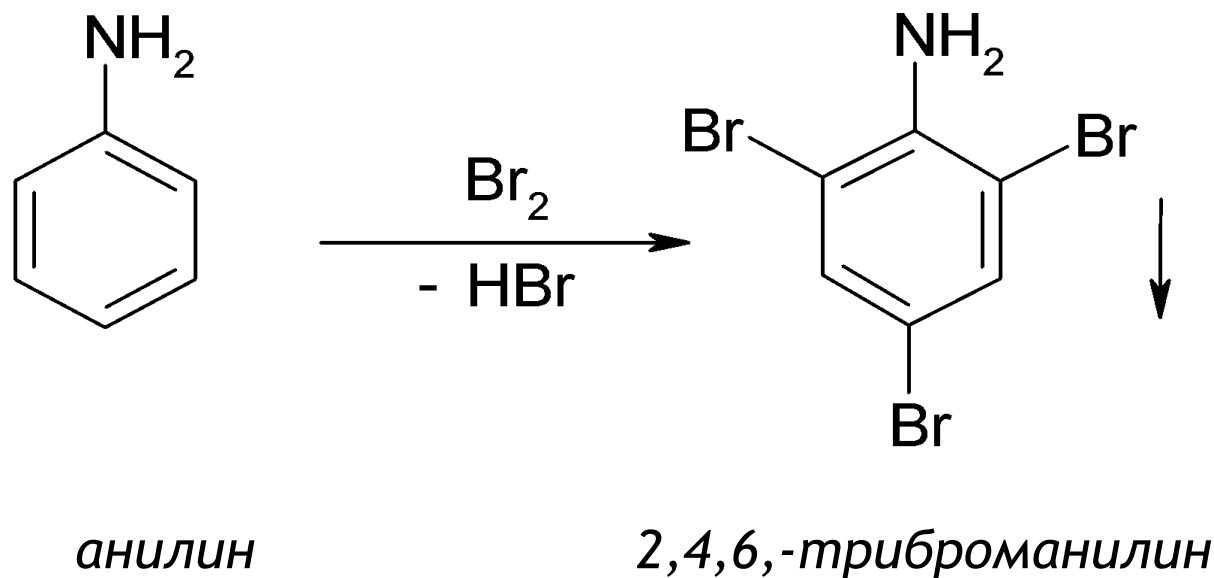
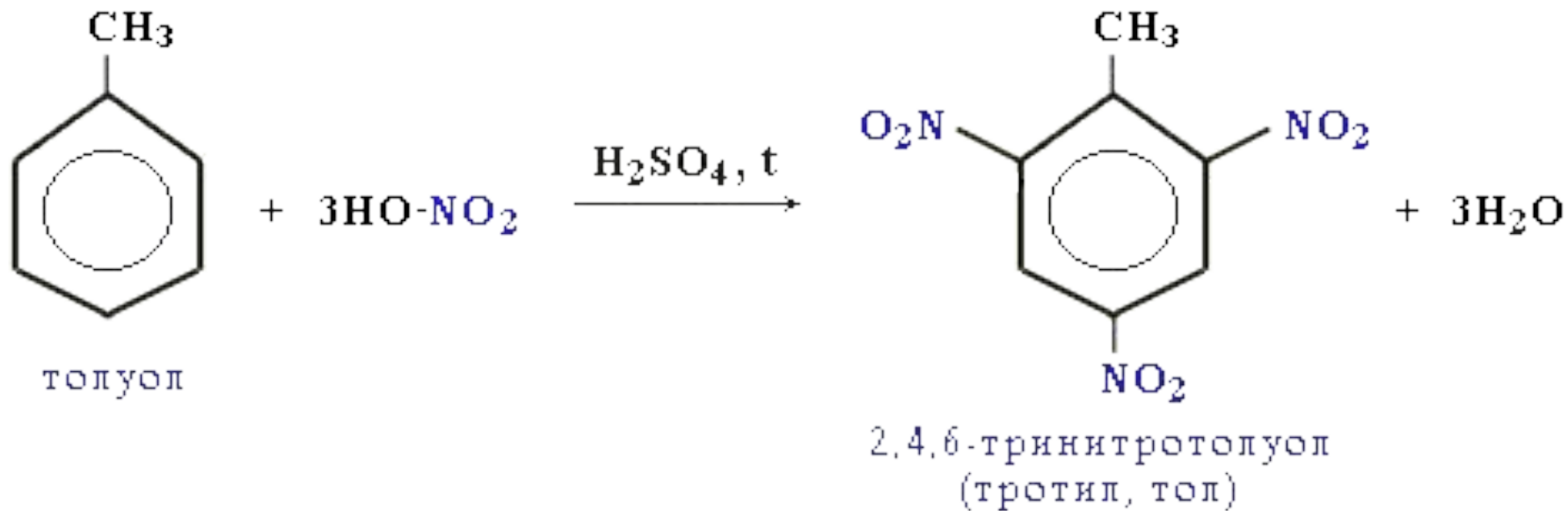
(алкильные группы, $-OH$, $-NH_2$, CH_3O- , галогены)

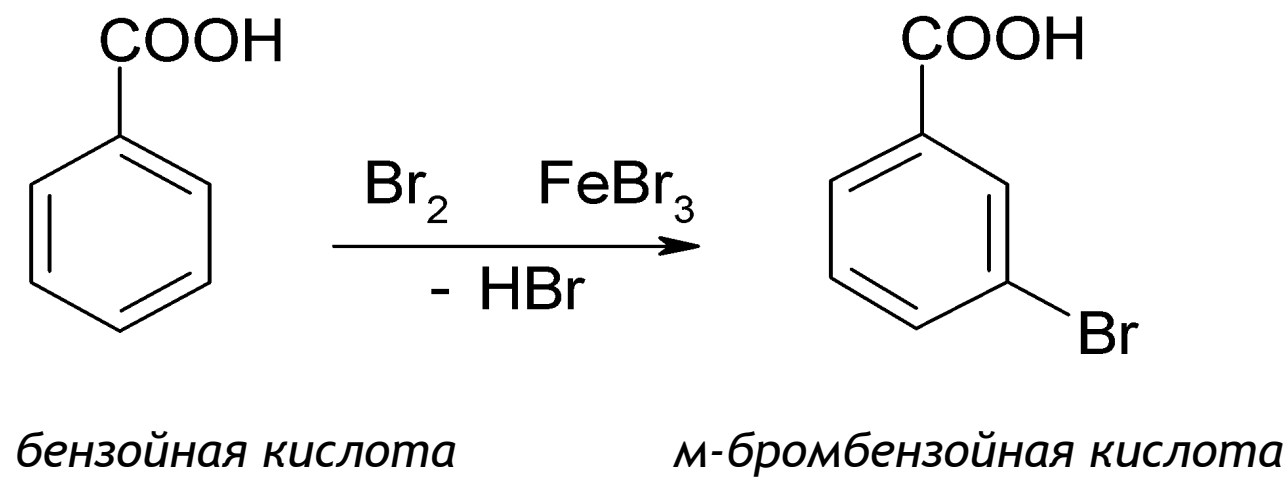
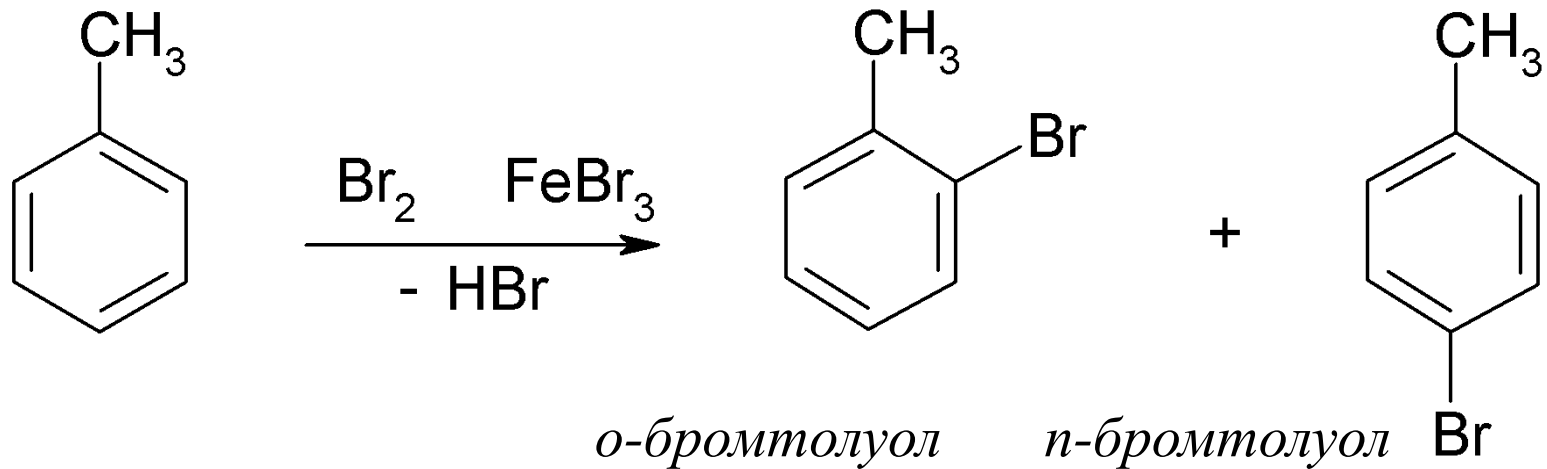


Заместители **второго** рода: направляют электрофильное замещение в мета-положения и дезактивируют реакцию – она протекает труднее, чем с незамещённым бензолом.

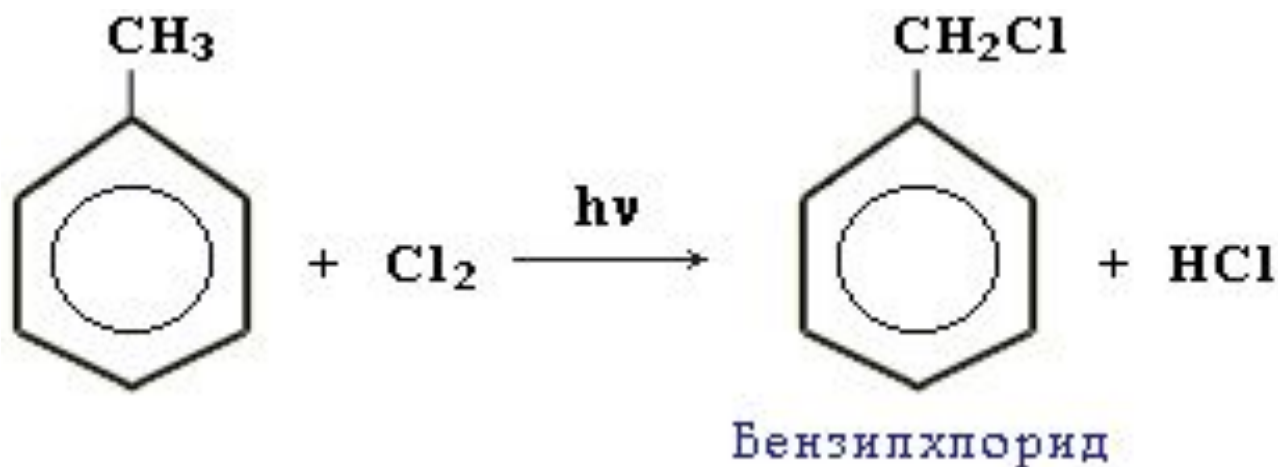
($-COOH$, $-CHO$, $-CONH_2$, $-SO_3H$, $-NO_2$)

$+I$ -эффект
группы $-CH_3$



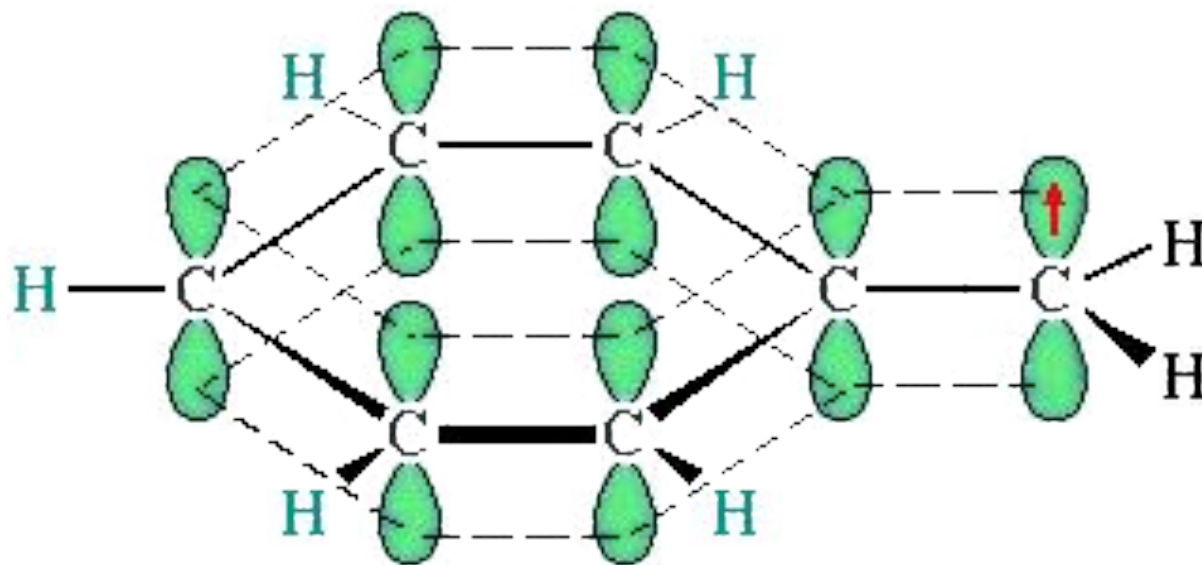


II. Реакции радикального замещения



В данном случае на лимитирующей стадии легко (при невысокой энергии активации) образуются устойчивые промежуточные радикалы.

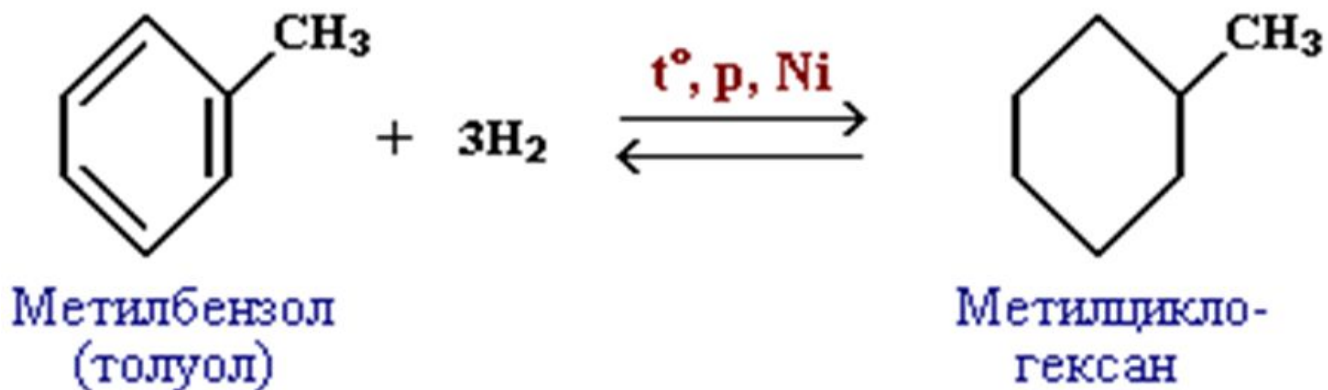
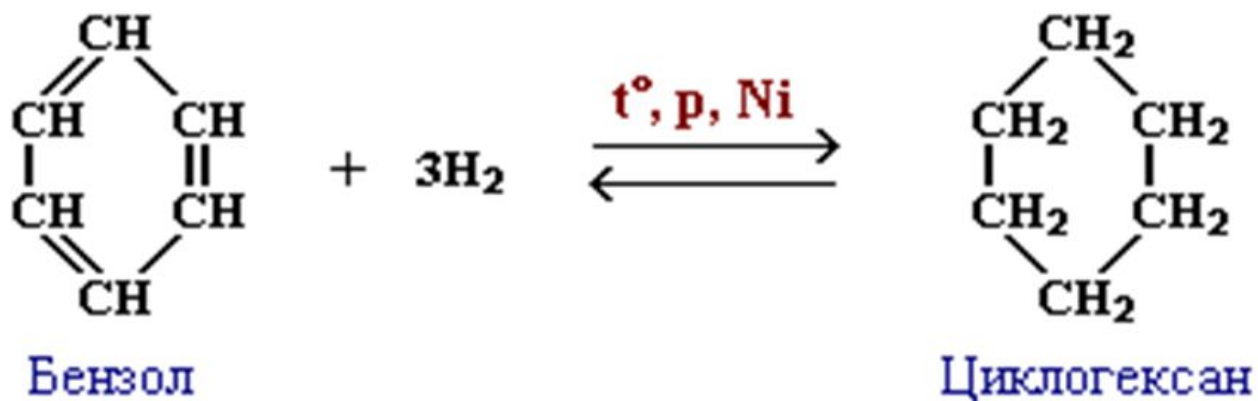
В случае *толуола* на промежуточной стадии образуется радикал *бензил* $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}_6\text{H}_5$.



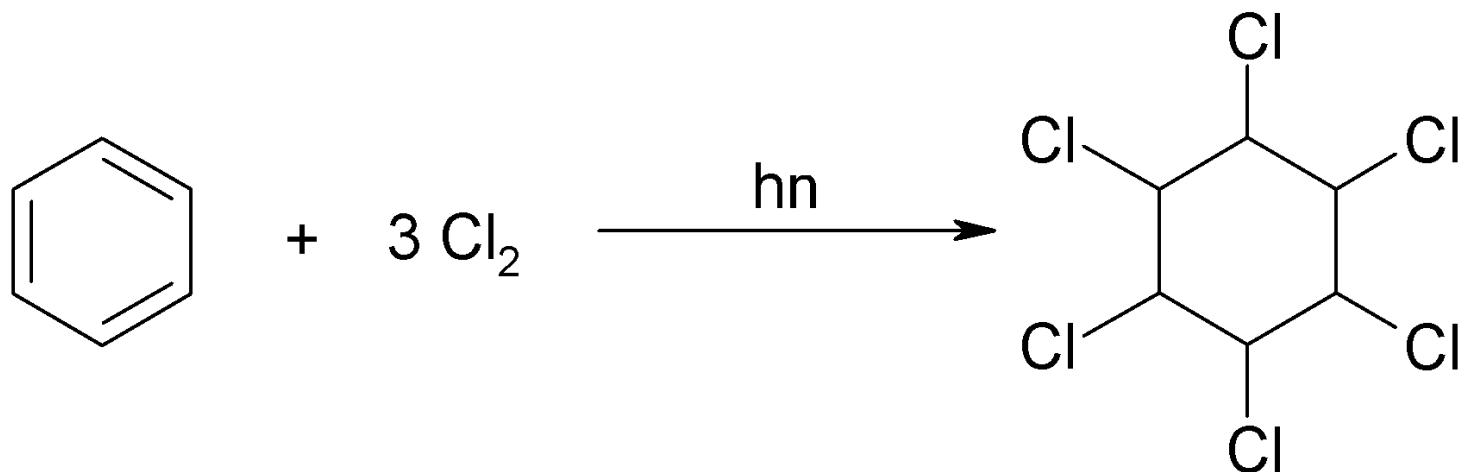
Образующийся на промежуточной стадии радикал бензил более стабилен, чем алкильные свободные радикалы ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{R}$), так как его неспаренный электрон делокализован за счет взаимодействия с π -электронной системой бензольного кольца:

III. Реакции присоединения

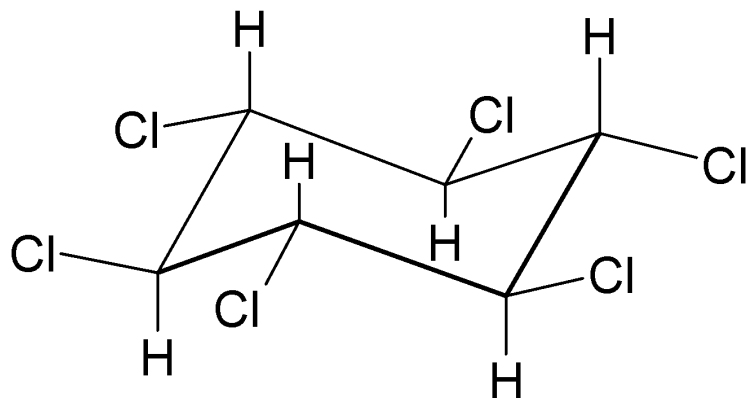
1. Гидрирование



2. Галогенирование



1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан
(гексахлоран)

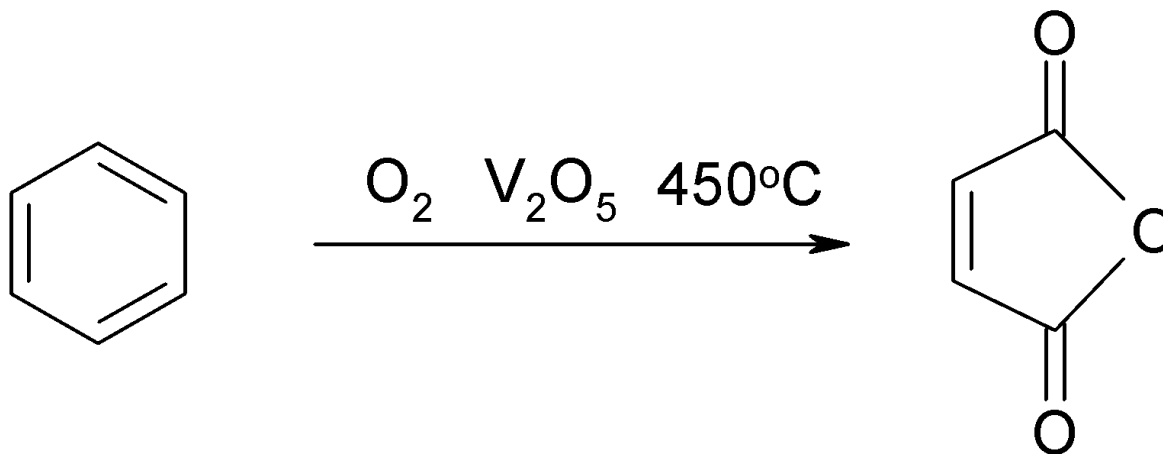


Структура γ -изомера -линдана

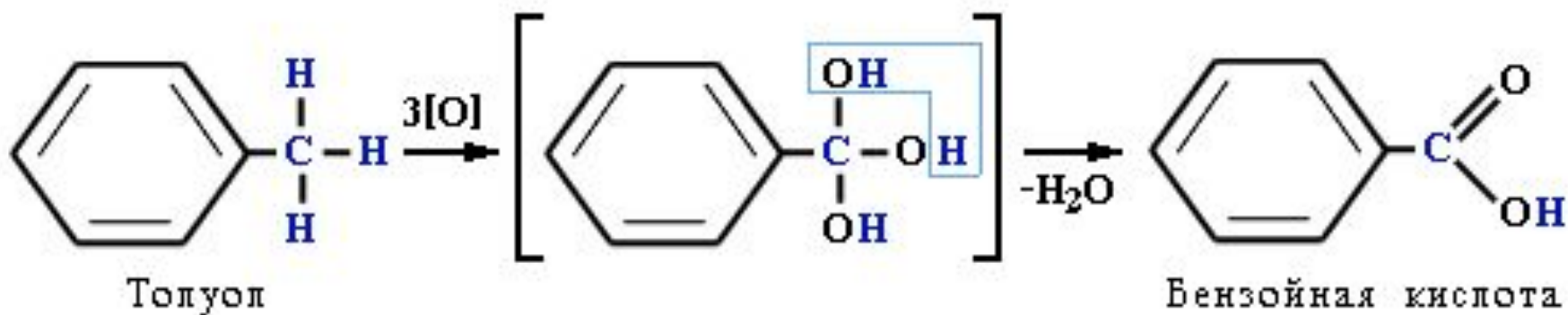
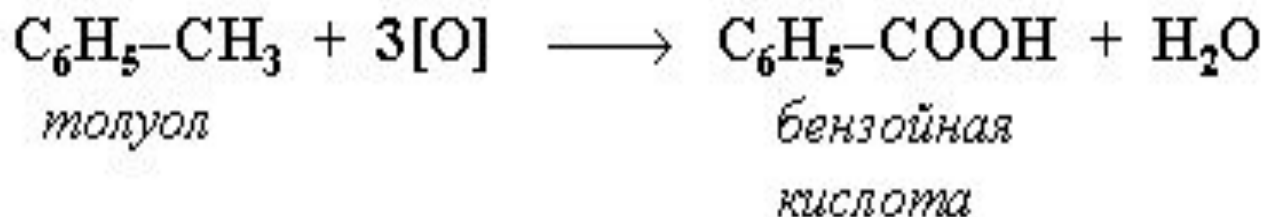
IV. Реакции окисления

1. Окисление бензола

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.

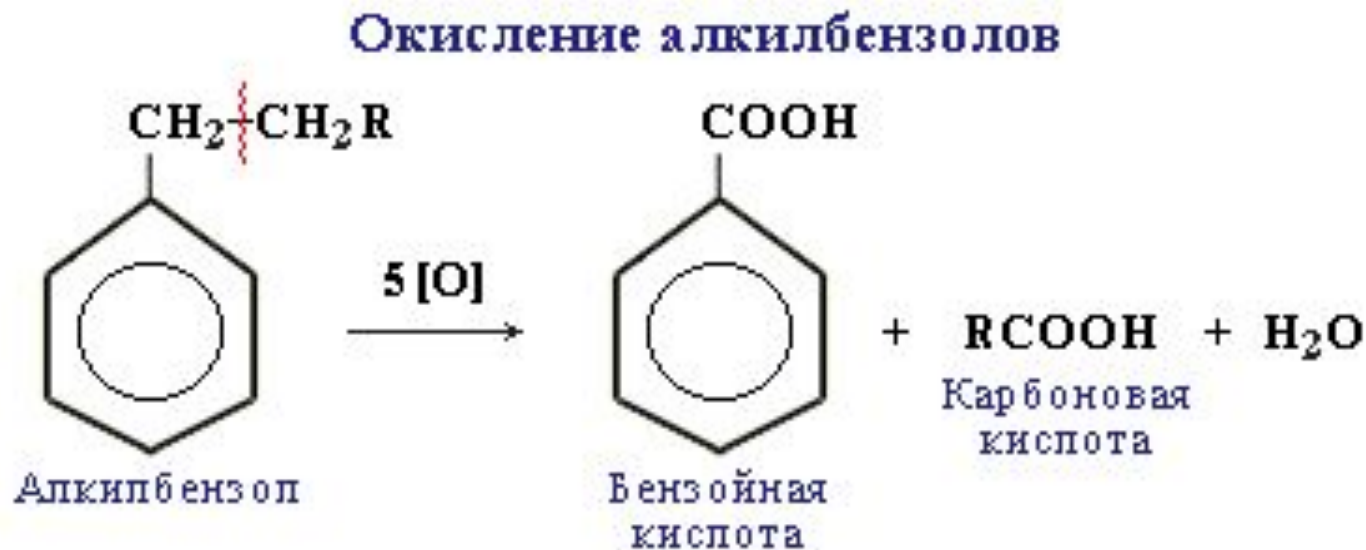


В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При действии раствора KMnO_4 в кислой среде и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи:



Толуол обесцвечивает раствор $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$ при нагревании.

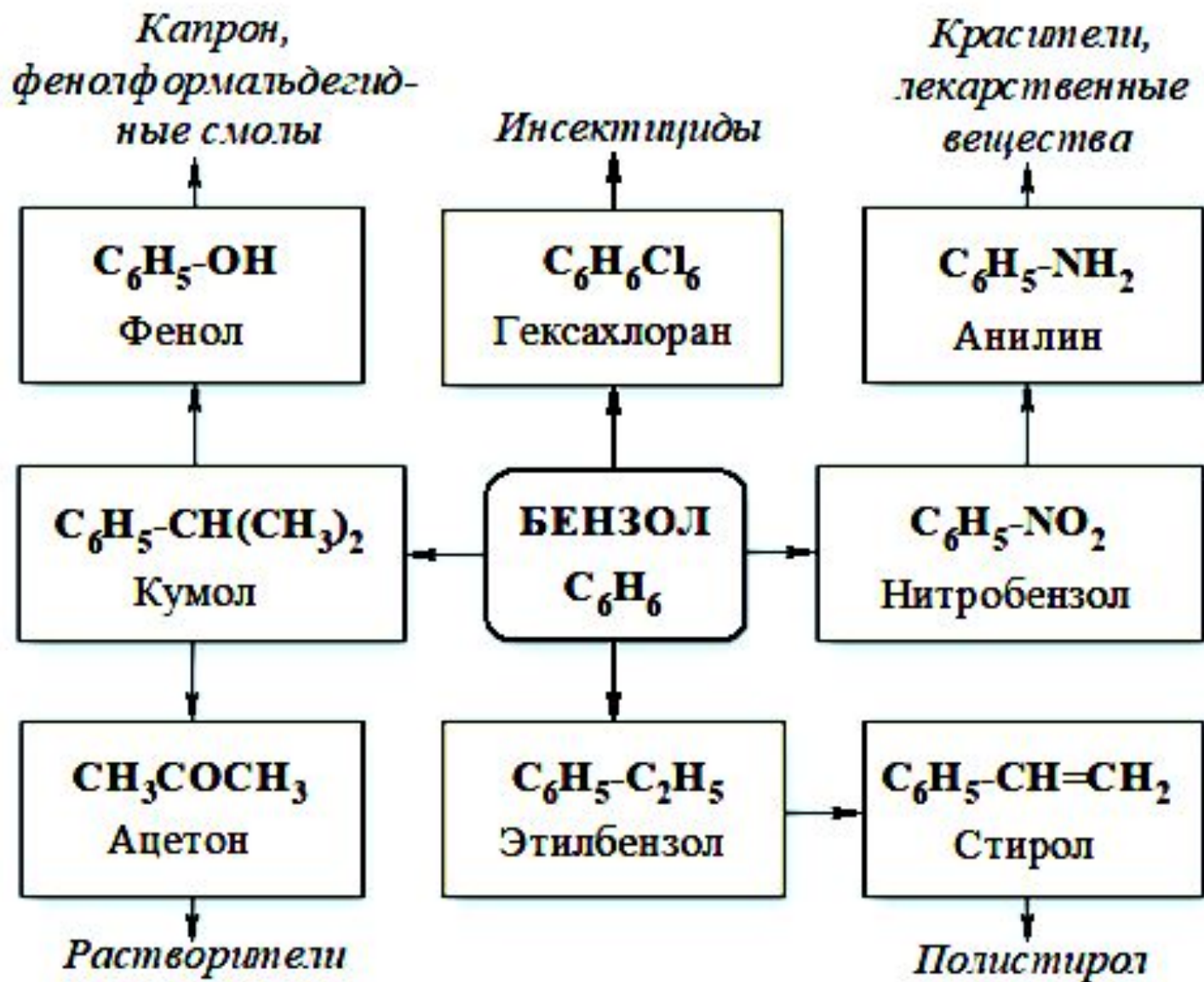
Окисление других гомологов (этилбензол, пропилбензол и т.д.) также приводит к образованию бензойной кислоты. Разрыв связи при этом происходит между двумя ближайшими к кольцу атомами углерода в боковой цепи.



Алкильные группы в алкилбензолах окисляются легче, чем алканы. Это объясняется влиянием бензольного кольца на атомы в боковой цепи

Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах

Применение ароматических углеводородов



Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ применяется в производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротил, тол)

Ксилолы $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ 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) $\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ – исходное вещество для получения фенола и ацетона

