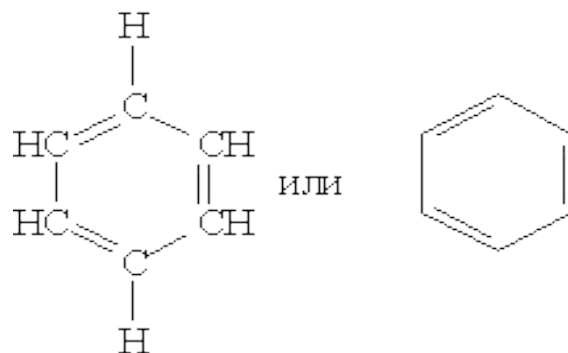


Ароматические углеводороды (арены)

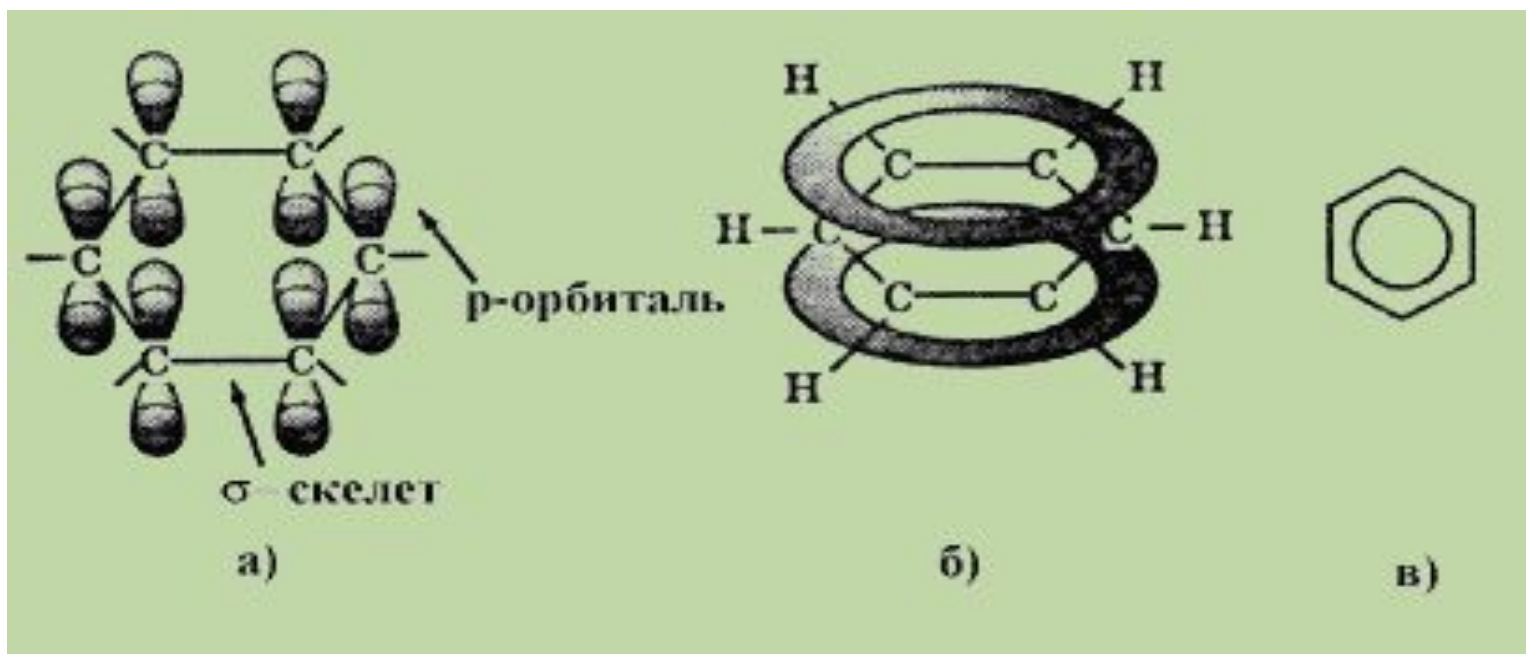
Арены

- **Ароматическими углеводородами (аренами) называются вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец — циклических групп атомов углерода с особым характером связей.**
- Понятие “бензольное кольцо” требует расшифровки. Для этого необходимо рассмотреть строение молекулы бензола. Первая структура бензола была предложена в 1865г. немецким ученым А. Кекуле:



- Эта формула правильно отражает равноценность шести атомов углерода, однако не объясняет ряд особых свойств бензола. Например, несмотря на ненасыщенность, бензол не проявляет склонности к реакциям присоединения: он не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, т. е. не дает типичных для непредельных соединений качественных реакций.
- Особенности строения и свойств бензола удалось полностью объяснить только после развития современной квантово-механической теории химических связей. По современным представлениям все шесть атомов углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом углерода образует s -связи с двумя другими атомами углерода и одним атомом водорода, лежащие в одной плоскости. Валентные углы между тремя s -связями равны 120° . Таким образом, все шесть атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя правильный шестиугольник (***s-скелет молекулы бензола***).

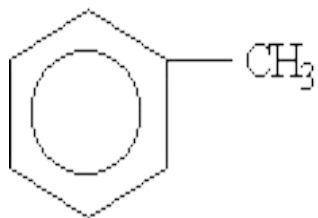
Каждый атом углерода имеет одну негибризованную p -орбиталь. Шесть таких орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому s -скелету и параллельно друг другу (см. рис. а). **Все шесть электронов взаимодействуют между собой, образуя p -связи, не локализованные в пары как при образовании двойных связей, а объединенные в единое p -электронное облако.** Таким образом, **в молекуле бензола осуществляется круговое сопряжение.** Наибольшая p -электронная плотность в этой сопряженной системе располагается над и под плоскостью s -скелета (см. рис. б).



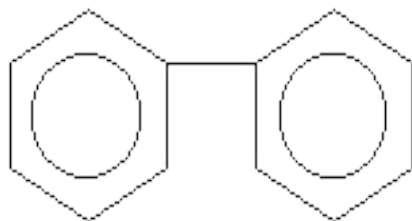
- В результате все связи между атомами углерода в бензоле выровнены и имеют длину 0,139 нм. Эта величина является промежуточной между длиной одинарной связи в алканах (0,154 нм) и длиной двойной связи в алкенах (0,133 нм). Равноценность связей принято изображать кружком внутри цикла (см. рис. в). Круговое сопряжение дает выигрыш в энергии 150 кДж/моль. Эта величина составляет **энергию сопряжения — количество энергии, которое нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола.**

Такое электронное строение объясняет все особенности бензола. В частности, понятно, почему бензол трудно вступает в реакции присоединения, — это привело бы к нарушению сопряжения. Такие реакции возможны только в очень жестких условиях.

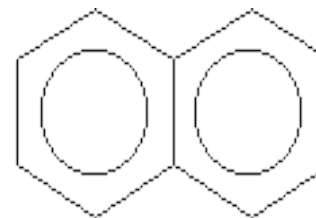
Номенклатура и изомерия. Условно арены можно разделить на два ряда. К первому относят производные бензола (например, толуол или дифенил), ко второму — *конденсированные (полиядерные)* арены (простейший из них — нафталин):



толуол



дифенил

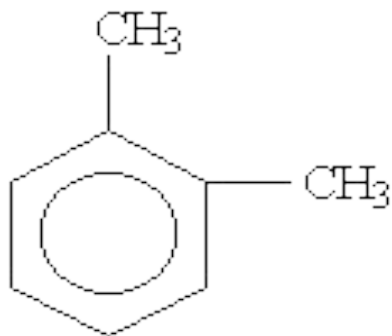


нафталин

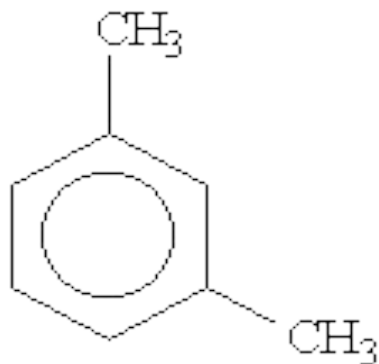
- Гомологический ряд бензола отвечает общей формуле C_6H_{2n-6} , где $n \geq 6$

Структурная изомерия в гомологическом ряду бензола обусловлена взаимным расположением заместителей в ядре. Монозамещенные производные бензола не имеют изомеров положения, так как все атомы в бензольном ядре равноценны.

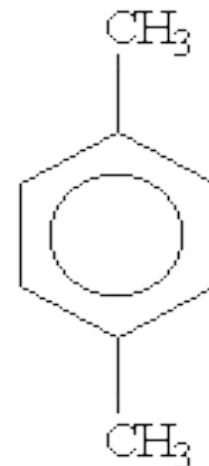
Дизамещенные производные существуют в виде трех изомеров, различающихся взаимным расположением заместителей. Положение заместителей указывают цифрами или приставками: *орто-* (*o-*), *мета-* (*m-*), *пара-* (*p-*). Радикал C_6H_5 — называется *фенил*.



1,2-диметилбензол
(*o*-ксилол)



1,3-диметилбензол
(*m*-ксилол)



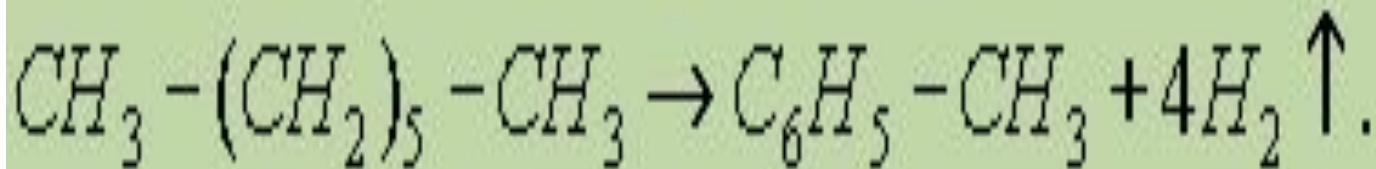
1,4-диметилбензол
(*p*-ксилол)

Физические свойства.

Первые члены гомологического ряда бензола (например, толуол, этилбензол и др.) — бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и нерастворимы в ней. Хорошо растворяются в органических растворителях. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Все арены горят коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

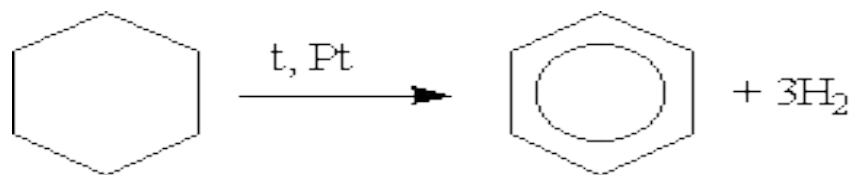
Способы получения.

- 1. *Получение из алифатических углеводородов.* При пропускании алканов с неразветвленной цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретой платиной или оксидом хрома происходит **дегидроциклизация** — образование арена с выделением водорода:



2. Дегидрирование циклоалканов.

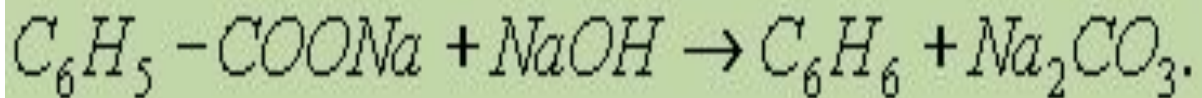
Реакция происходит при пропускании паров циклогексана и его гомологов над нагретой платиной:



3. Получение бензола *тримеризацией ацетилена*.

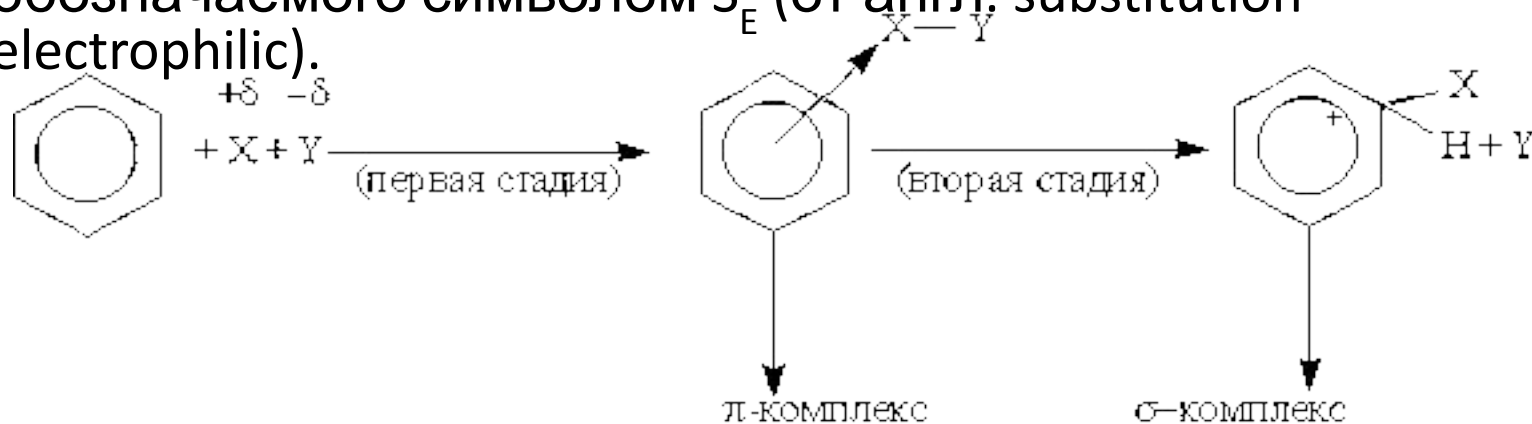
4. Получение гомологов бензола по реакции Фриделя—Крафтса (см. далее).

5. Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:



Химические свойства.

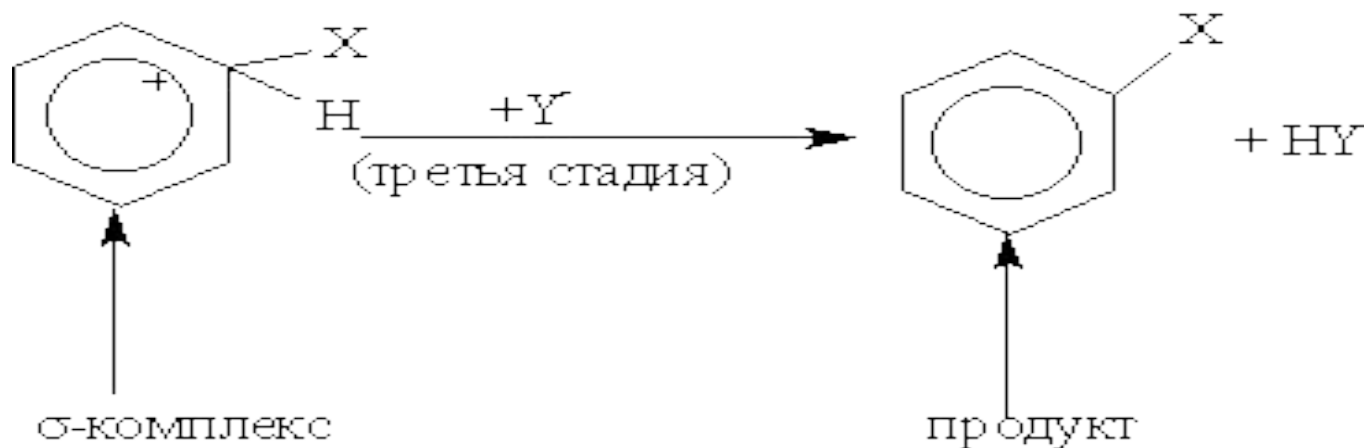
- Обладая подвижной шестеркой p -электронов, ароматическое ядро является удобным объектом для атаки электрофильными реагентами. Этому способствует также пространственное расположение p -электронного облака с двух сторон плоского s -скелета молекулы (см. рис. б).
- Для аренов наиболее характерны реакции, протекающие по механизму **электрофильного замещения**, обозначаемого символом S_E (от англ. substitution electrophilic).



Механизм электрофильного замещения можно представить следующим образом. Электрофильный реагент $X\text{Y}$ (X является электрофилом) атакует электронное облако, и за счет слабого электростатического взаимодействия образуется неустойчивый p -комплекс. Ароматическая система при этом еще не нарушается. Эта стадия протекает быстро. На второй, более медленной стадии формируется ковалентная связь между электрофилом X и одним из атомов углерода кольца за счет двух p -электронов кольца. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Аromaticность системы при этом нарушается. Четыре оставшиеся p -электрона распределяются между пятью другими атомами углерода, и молекула бензола образует *карбокатион*, или σ -комплекс.

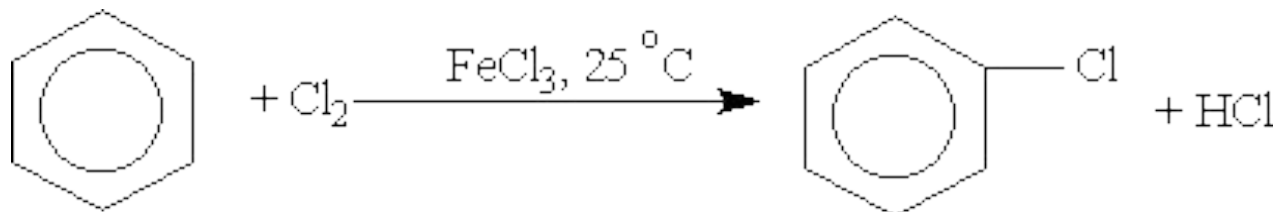
Нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому структура σ -комплекса менее устойчива, чем ароматическая структура. Для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома углерода, связанного с электрофилом (третья стадия). При этом два электрона возвращаются в p -систему и тем самым восстанавливается ароматичность:

Реакции электрофильного замещения широко используются для синтеза многих производных бензола.

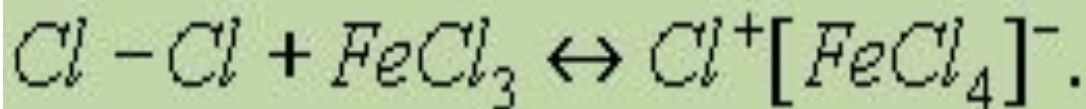


Галогенирование

Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 . В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:

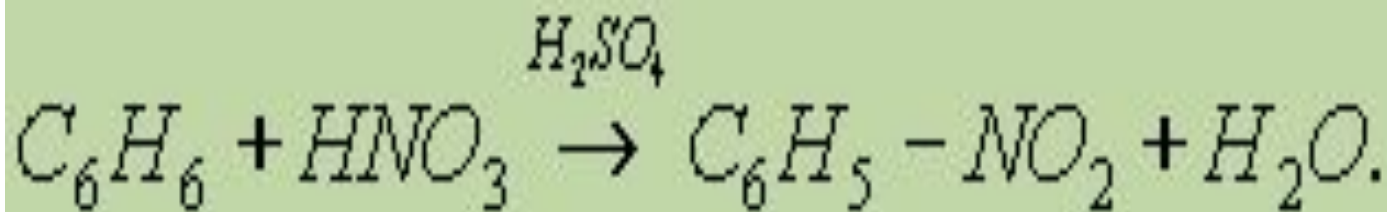


Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:

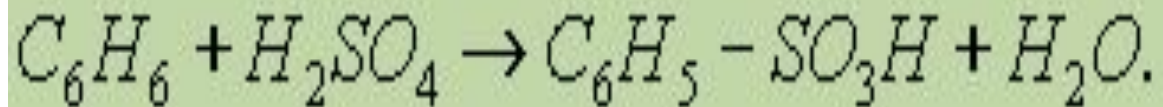


Нитрование.

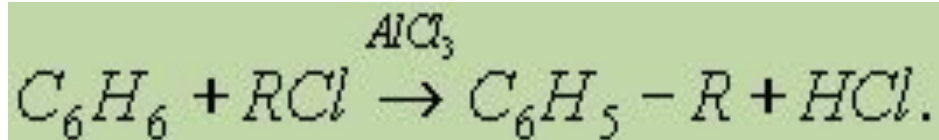
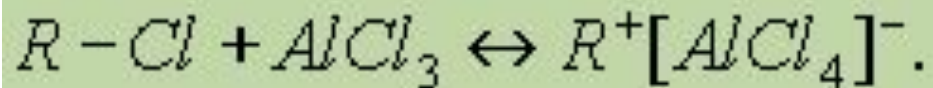
Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой **нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот)** реакция нитрования проходит достаточно легко:



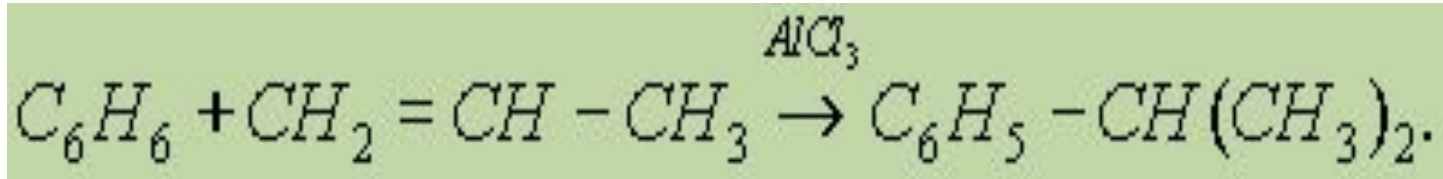
- *Сульфирование.* Реакция легко проходит под действием “дымящей” серной кислоты (олеума):



- *Алкилирование по Фриделю—Крафтсу.* В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов RCl в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации молекулы RCl с образованием электрофильной частицы, и в зависимости от строения радикала в галогеналкане можно получить разные гомологи бензола:

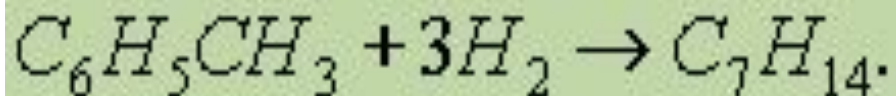
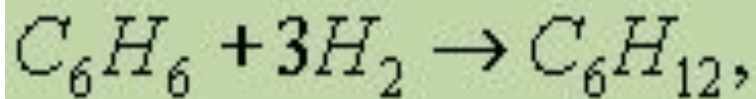


- *Алкилирование алкенами.* Эти реакции широко используются в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола). Алкилирование проводят в присутствии катализатора AlCl_3 . Механизм реакции сходен с механизмом предыдущей реакции:

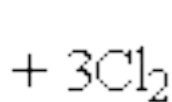
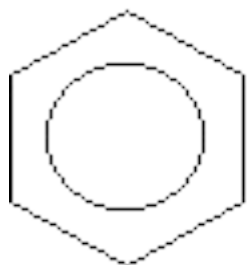
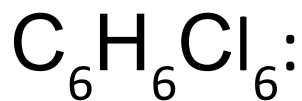
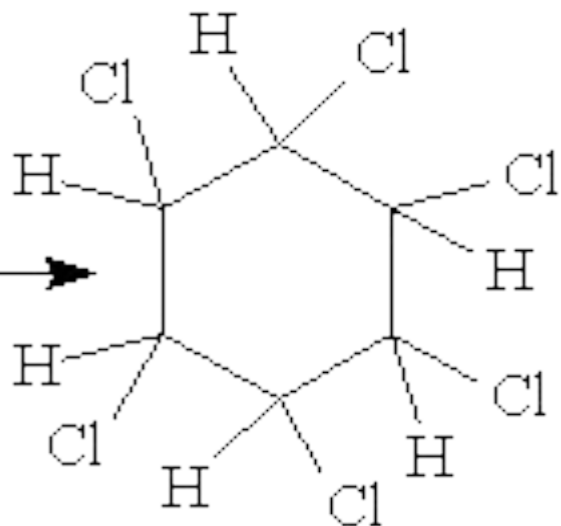


- Все рассмотренные выше реакции протекают по механизму *электрофильного замещения* S_E .
- *Реакции присоединения к аренам приводят к разрушению ароматической системы и требуют больших затрат энергии, поэтому протекают только в жестких условиях.*

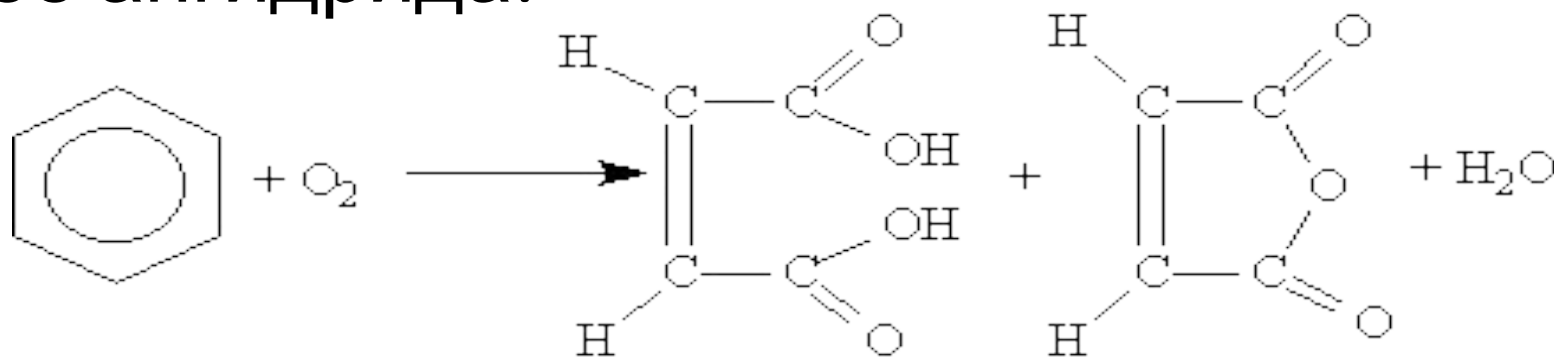
Гидрирование. Реакция присоединения водорода к аренам идет при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd). Бензол превращается в циклогексан, а гомологи бензола — в производные циклогексана:



- *Радикальное галогенирование.*
Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму *только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения.* При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует *твердый продукт* — гексахлорциклогексан (*гексахлоран*)

 $h\nu$ 

- *Окисление кислородом воздуха.* По устойчивости к действию окислителей бензол напоминает алканы. Только при сильном нагревании (400 °С) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:



Химические свойства гомологов бензола.

- **Гомологи бензола имеют целый ряд особых химических свойств, связанных со взаимным влиянием алкильного радикала на бензольное кольцо, и наоборот.**