

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

-
- Номенклатура
 - Строение
 - Изомерия
 - Физические свойства
 - Химические свойств
 - Получение

УГЛЕВОДОРОДЫ

C_xH_y

Незамкнутая цепь

Замкнутая цепь

Ациклические
(алифатические)

Циклические

Насыщенные
(предельные)

Ненасыщенные
(непредельные)

Алициклические

Ароматические

Алканы
 C_nH_{2n+2}

Алкены
 C_nH_{2n}
Алкадиены
 C_nH_{2n-2}
Алкины
 C_nH_{2n-2}

Циклоалканы
 C_nH_{2n}
Циклоалкены
 C_nH_{2n-2}
Циклоалкины
 C_nH_{2n-4}

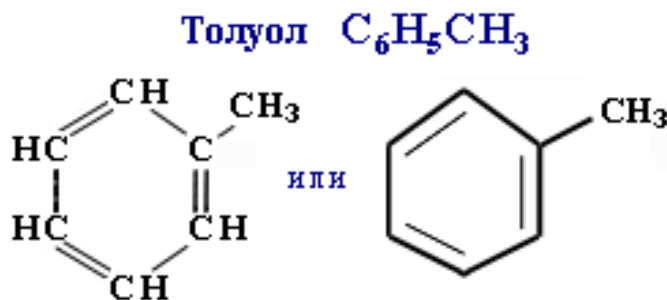
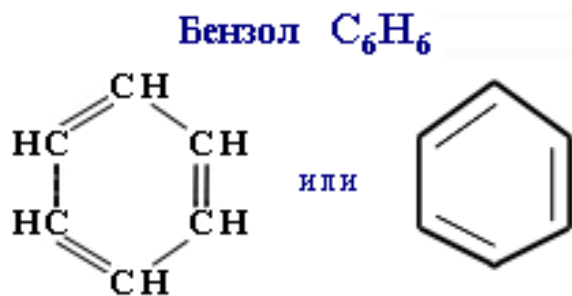
Арены
 C_nH_{2n-6}

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.

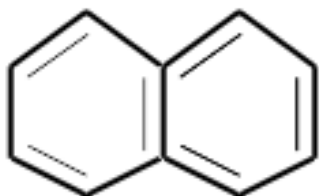
АРЕНЫ (ароматические углеводороды)

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

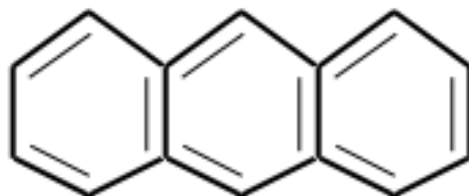


Бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов. Общая формула алкинов C_nH_{2n-6}

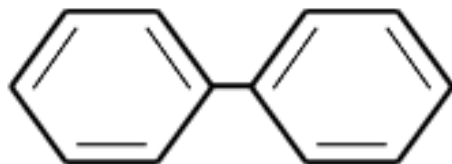
Простейшие представители (одноядерные арены)



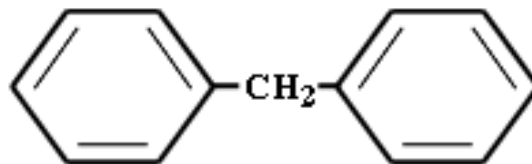
Нафталин



Антрацен



Дифенил



Дифенилметан

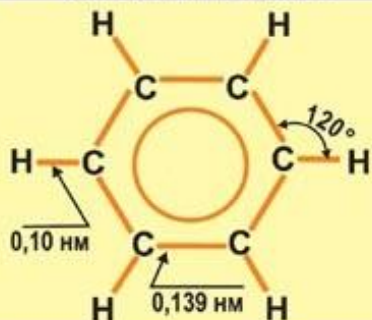
Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией р-электронов в циклической системе.

1. Атомы углерода в sp^2 -гибризованном состоянии образуют циклическую систему.
2. Атомы углерода располагаются в одной плоскости (цикл имеет плоское строение)

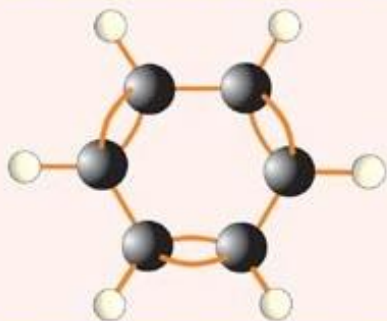
Многоядерные арены: нафталин $C_{10}H_8$, антрацен $C_{14}H_{10}$

Строение бензола

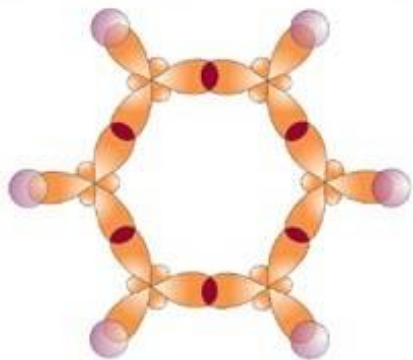
СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛА



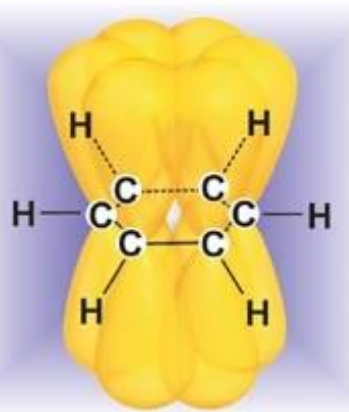
ШАРОСТЕРЖНЕВАЯ МОДЕЛЬ



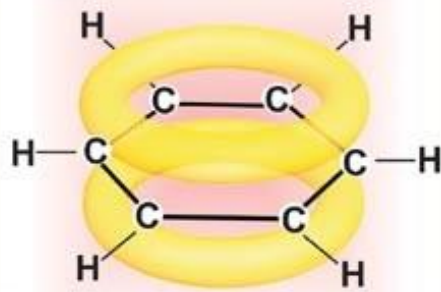
ОБРАЗОВАНИЕ σ -СВЯЗЕЙ



ОБРАЗОВАНИЕ π -ОБЛАКА

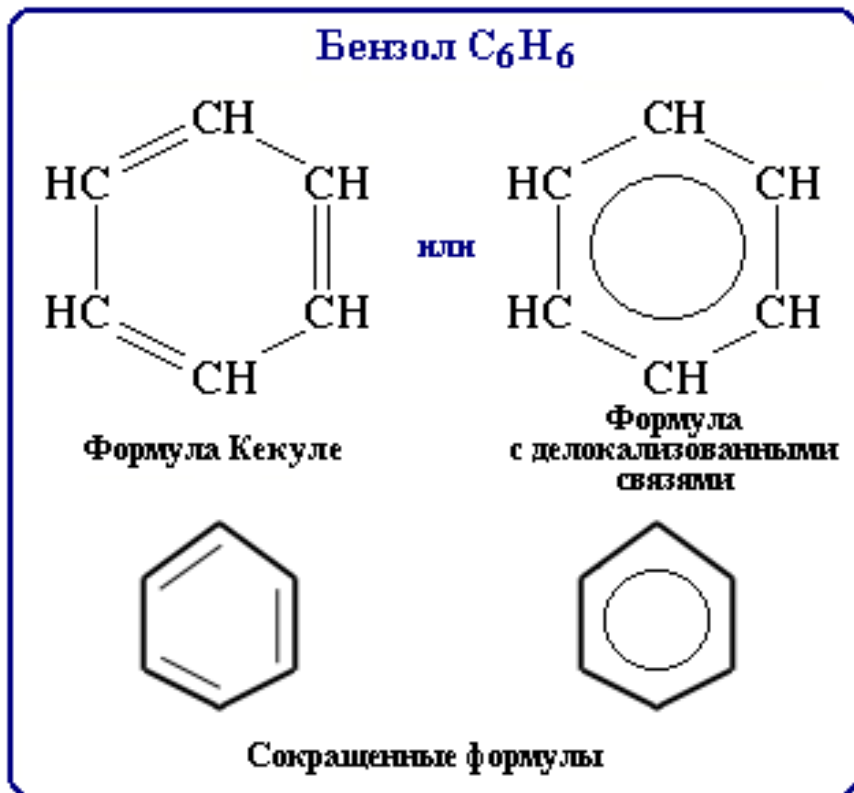


МАСШТАБНАЯ МОДЕЛЬ



- 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



π -Электронное облако в молекуле бензола

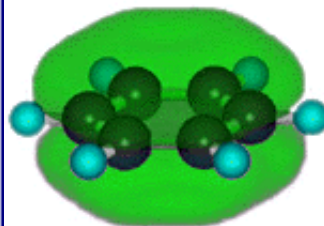
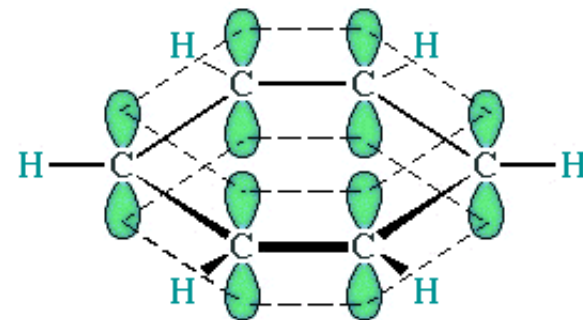


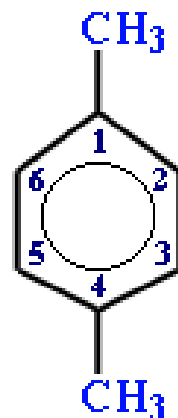
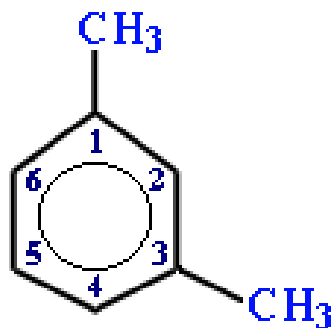
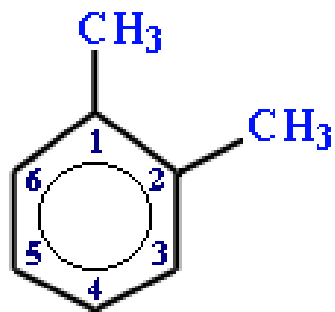
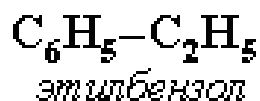
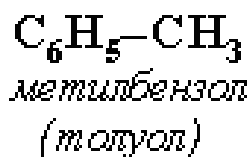
Схема делокализации π -электронов



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.

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 $R-C_6H_4-R$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:



1,2-диметилбензол

1,3-диметилбензол

1,4-диметилбензол

***орто*-ксилол**
(*о*-ксилол)

***мета*-ксилол**
(*м*-ксилол)

***пара*-ксилол**
(*п*-ксилол)

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*)

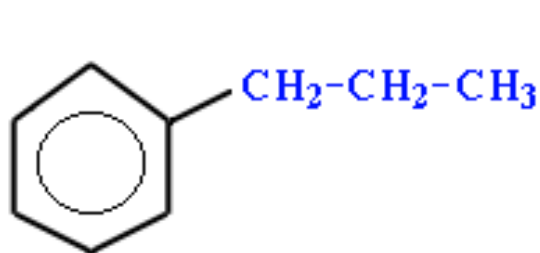
$C_6H_5CH_2-$ (*бензил*)

Изомерия (структурная)

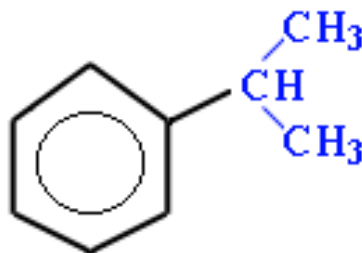
- 1) положения заместителей для замещенных бензолов (например, *o*-, *m*- и *p*-ксилолы);
- 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:
- 3) изомерия заместителей R, начиная с $R = C_2H_5$.

Например, молекулярной формуле C_8H_{10} соответствует 4 изомера: три ксилола $CH_3-C_6H_4-CH_3$ (*o*-, *m*-, *p*-) и этилбензол $C_6H_5-C_2H_5$.

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.



н-Пропилбензол

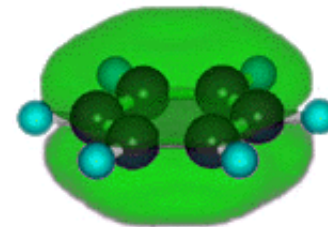


**Изопропилбензол
(кумол)**

Свойства аренов

π -Электронное облако
в молекуле бензола

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 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. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, **реакции замещения** атомов водорода, связанных с циклом.

Наличие областей повышенной p -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.

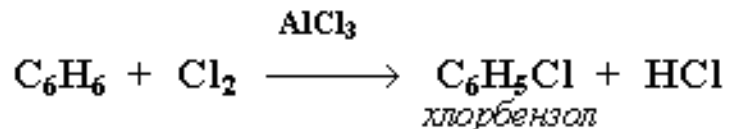
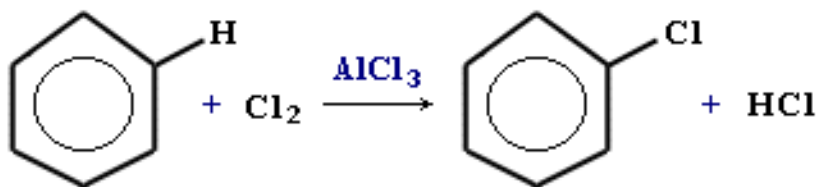
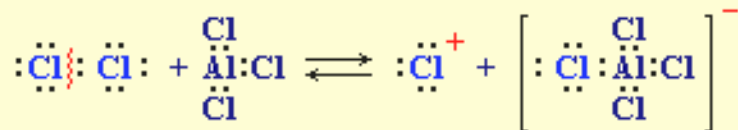


Схема реакции хлорирования бензола

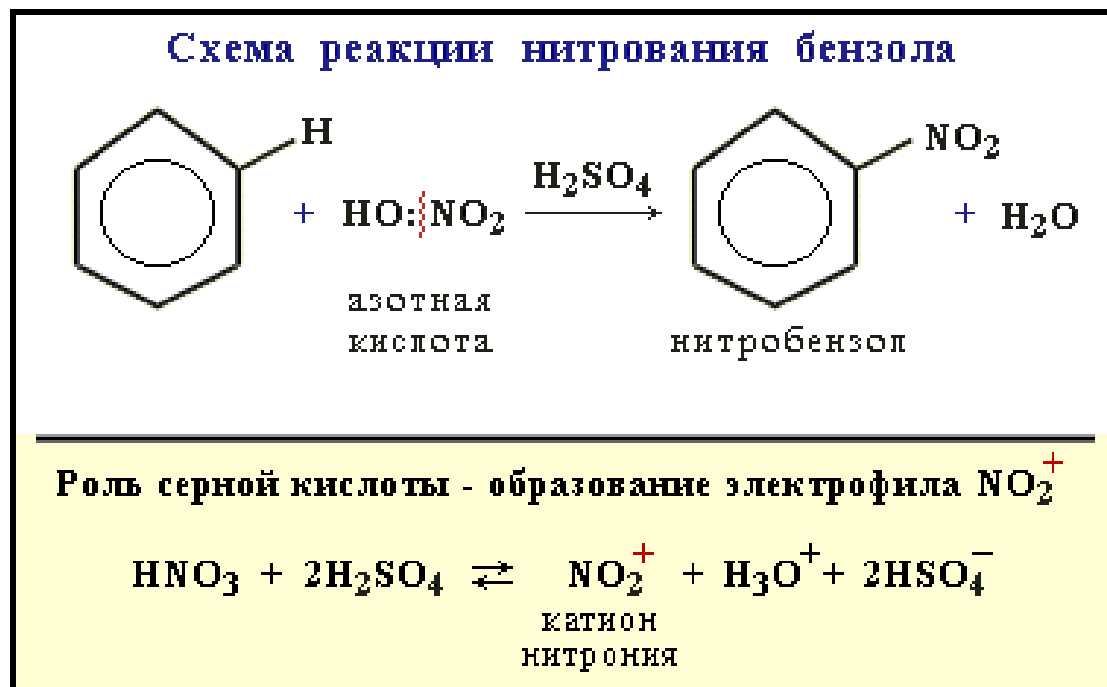
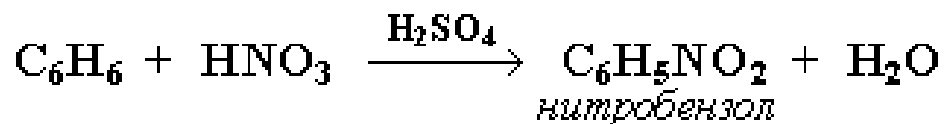


Роль катализатора – образование электрофила Cl^+ :



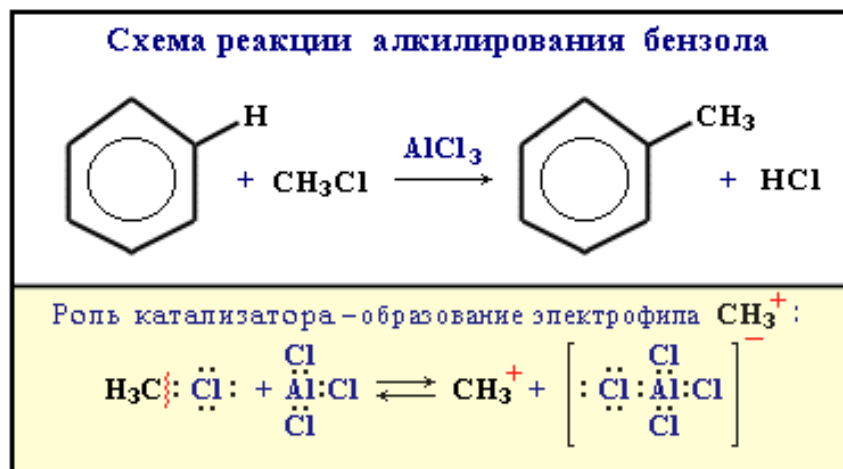
2. Нитрование

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

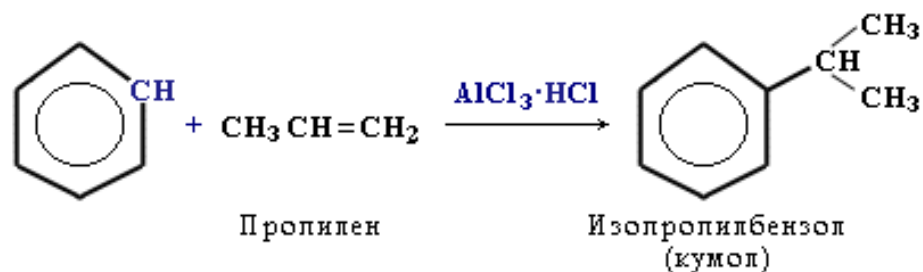


3. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (алкилирование) происходит под действием алкилгалогенидов или алкенов в присутствии катализаторов (кислот Льюиса):



Алкилирование бензола алкенами



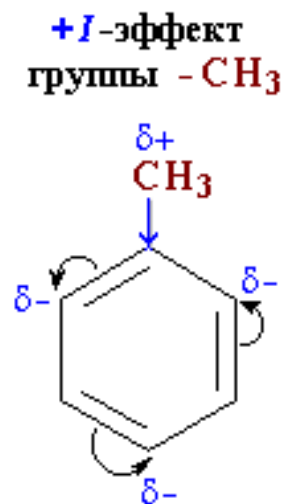
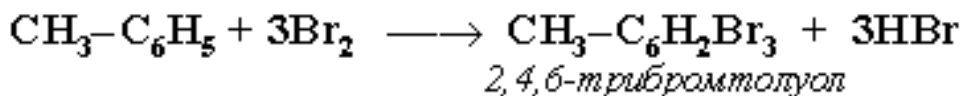
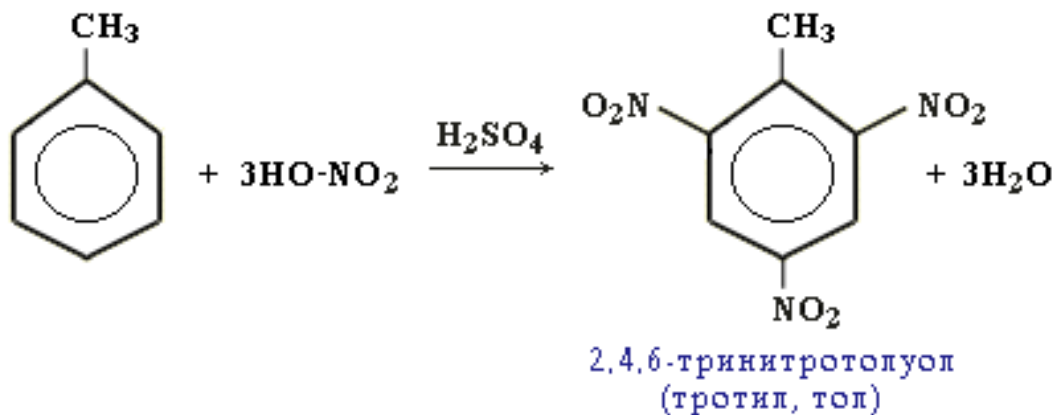
Замещение в алкилбензолах

Гомологи бензола (алкилбензолы) C_6H_5-R более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом.

Например, при нитровании толуола $C_6H_5CH_3$ ($70^\circ C$) 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:



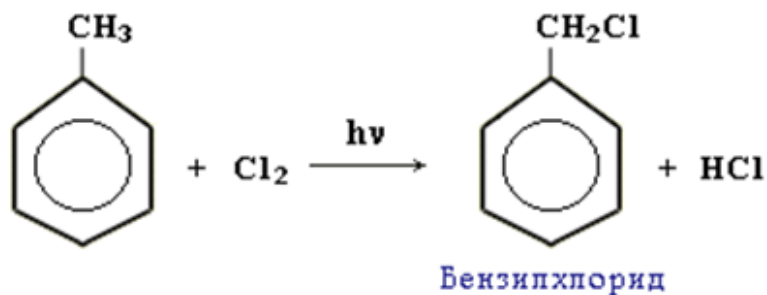
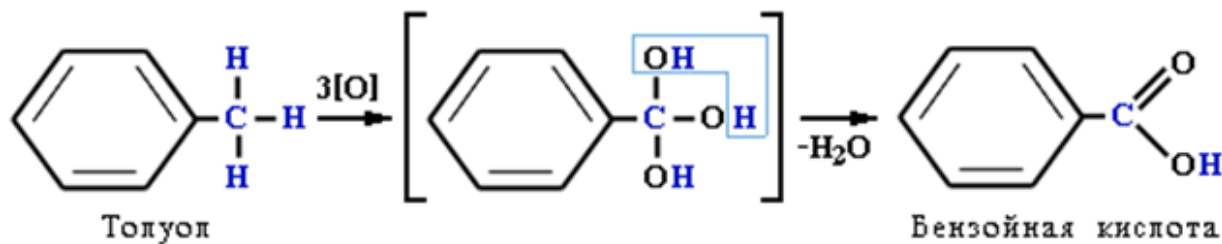
Химические свойства толуола

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



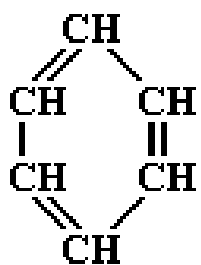
II. Реакции присоединения к аренам

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

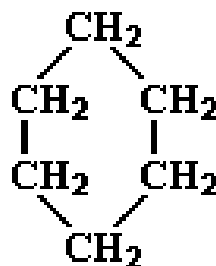
1) Гидрирование

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

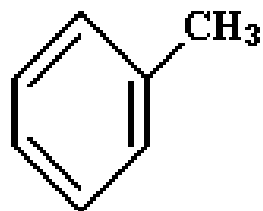
Гидрирование бензола и его гомологов



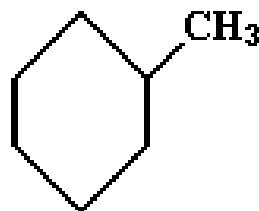
Бензол



Циклогексан



Метилбензол
(толуол)



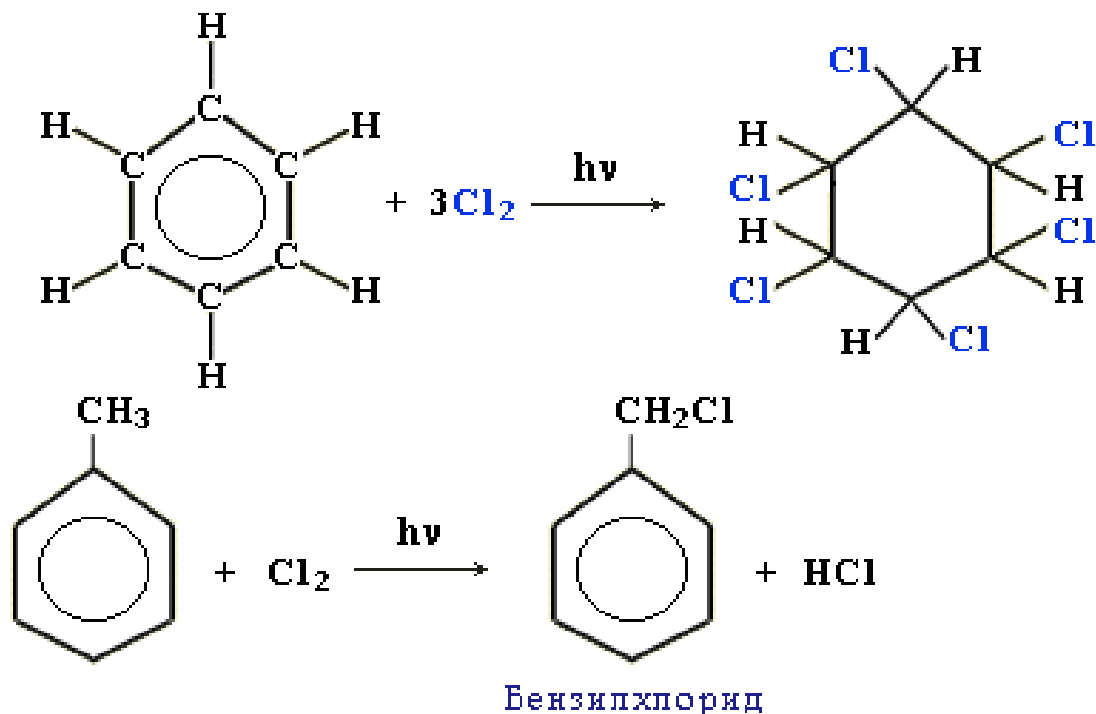
Метилцикло-
гексан

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*

Радикальное хлорирование на свету

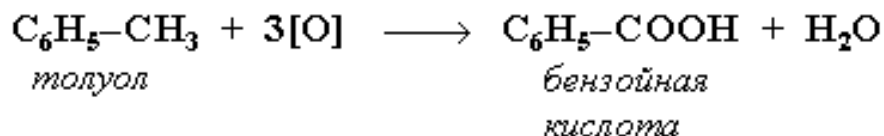


III. Реакции окисления аренов

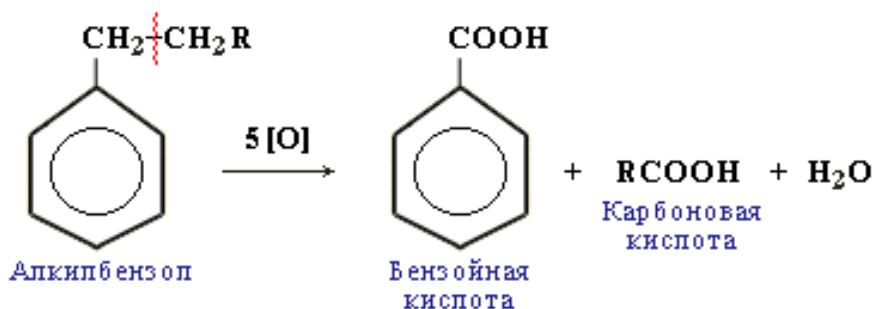
Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.

В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко.

При действии раствора KMnO_4 и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи



Окисление алкилбензолов



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

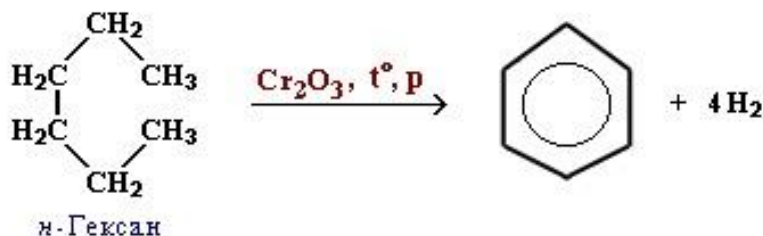


Получение аренов

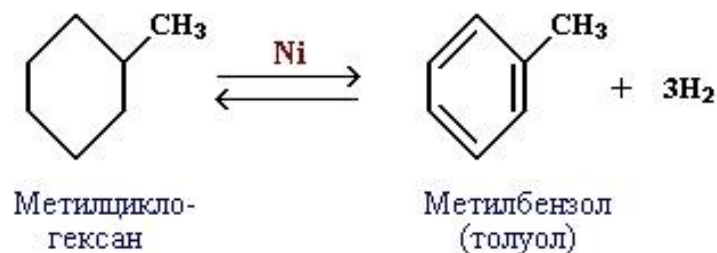
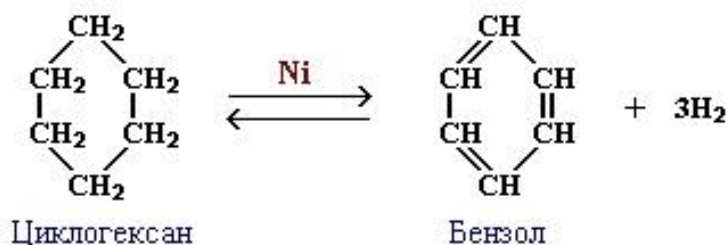
Основными природными источниками ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть.

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

Дегидроциклизация



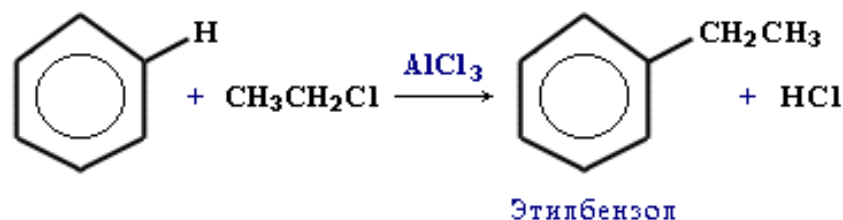
Дегидрирование циклогексана и его производных



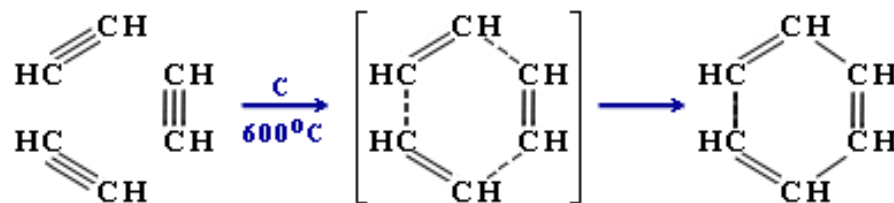
При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол)

C6H5-CH=CH2 (исходное вещество для получения ценного полимера *полистирола*)

Алкилирование бензола галогеналканами или алкенами

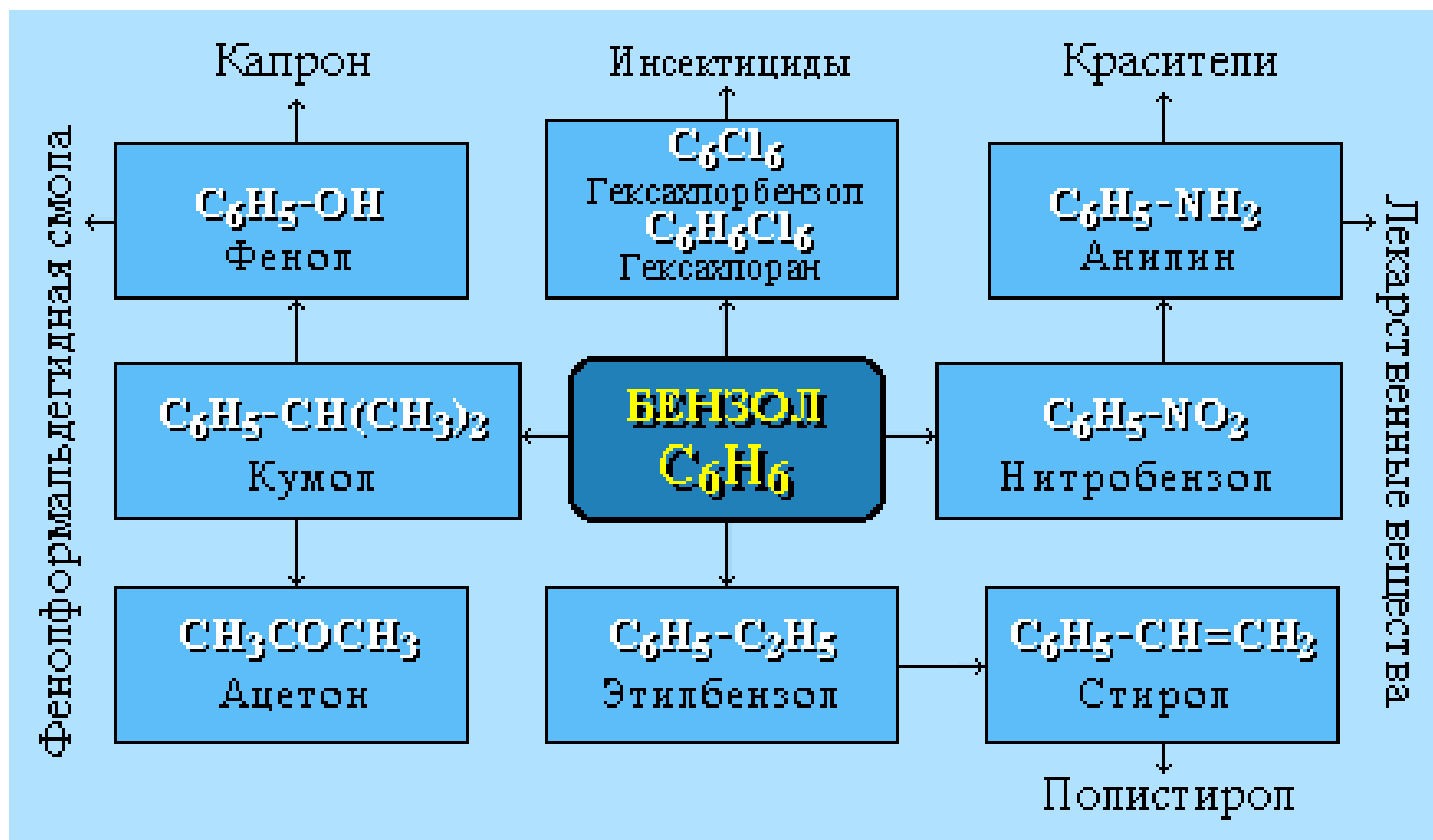


Тримеризация алкинов над активированным углем (реакция Зелинского)



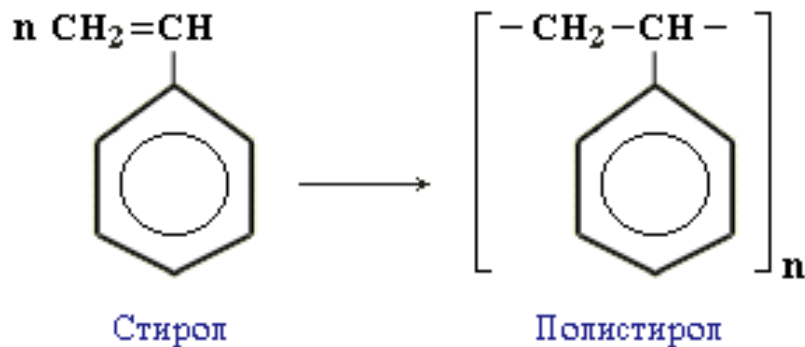
Применение ароматических углеводородов

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*



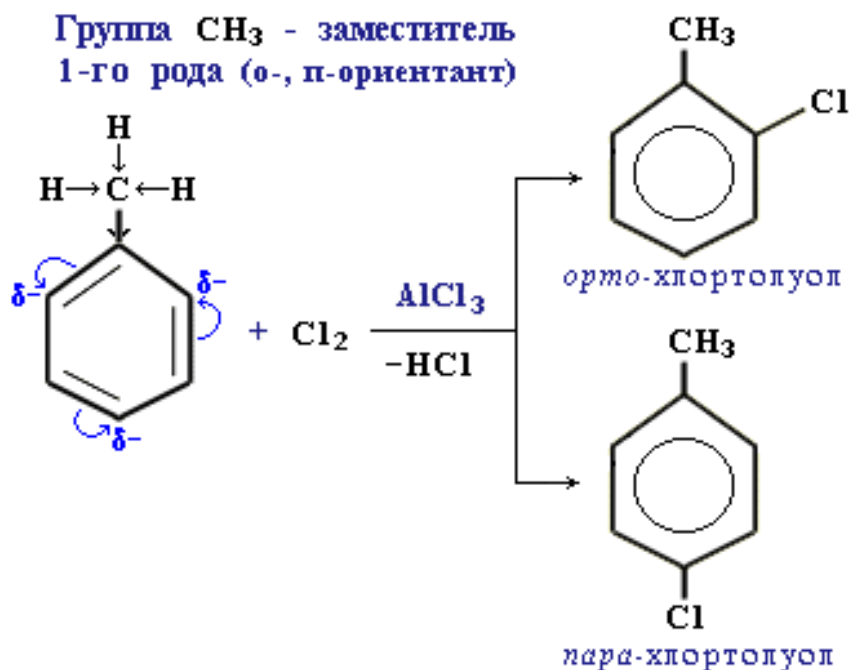
Правила ориентации

1. Заместители, имеющиеся в бензольном ядре, направляют вновь вступающую группу в определенные положения, т.е. оказывают ориентирующее действие.

Ориентанты 1-го рода (*орто-пара-ориентанты*) направляют последующее замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения.

К ним относятся **электронодонорные** группы

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: Являясь *орто-пара-ориентантами*, они замедляют электрофильное замещение.

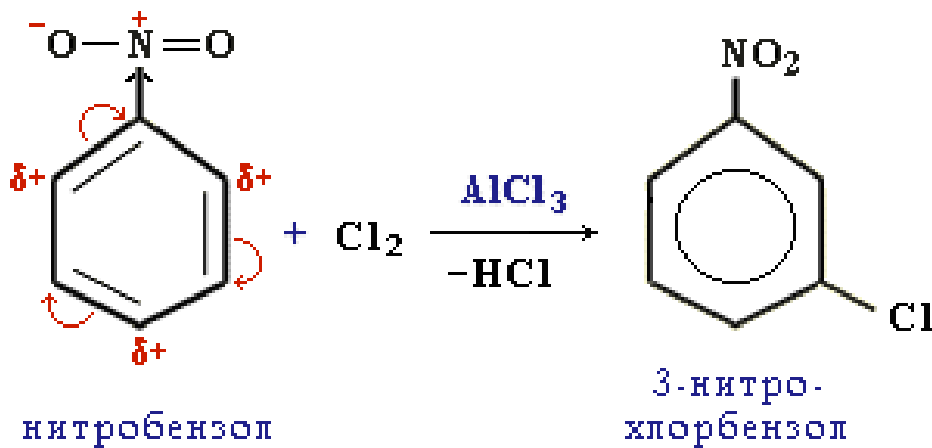
Правила ориентации

Ориентанты 2-го рода (*мета*-ориентанты) направляют последующее замещение преимущественно в *мета*-положение.

К ним относятся **электроноакцепторные** группы:

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

Группа NO_2 - заместитель 2-го рода
(*м*-ориентант)

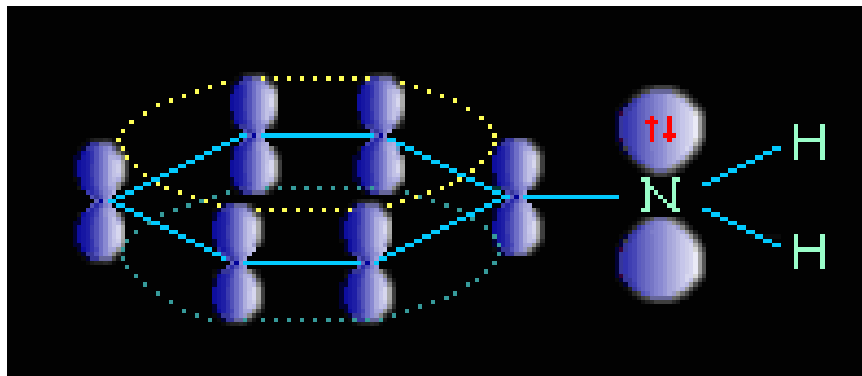
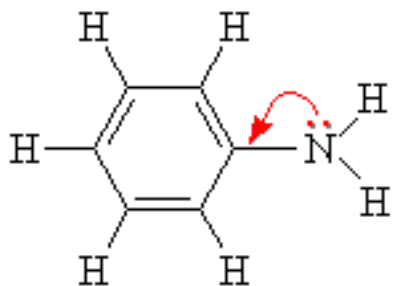


Все ориентанты 2-го рода, уменьшая в целом электронную плотность в бензольном кольце, снижают его активность в реакциях электрофильного замещения.

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 р-электронами.



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 р-электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+M-эффект аминогруппы):

Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H₂SO₄), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет.

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	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ карбонильная группа	-I, -M	II	3-, 5-