

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

1. *Ароматические* соединения, или арены, - это соединения, содержащие в своем составе одно или несколько бензольных колец.

2. Бензольное кольцо обуславливает определенные физические и химические свойства ароматических соединений, их *ароматический характер*.

3. *Ароматический характер* проявляется в следующем:

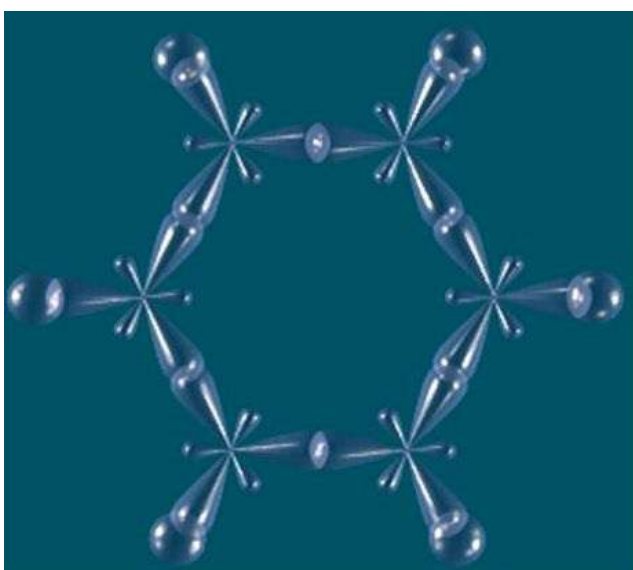
а) при явной ненасыщенности состава (C_nH_{2n-6}) бензол и его гомологи проявляют насыщенный характер, т.е. склонны к реакциям замещения;

б) устойчивость к действию окислителей;

в) наличие единого π -электронного облака в ароматических соединениях.

Все эти свойства являются *критерием ароматичности* органических соединений.

Объясняются эти свойства особенностью строения бензола:



В молекуле бензола все шесть атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. образуют три σ -связи за счет гибридных орбиталей. Все σ -связи находятся в одной плоскости. Кроме того, все шесть атомов углерода имеют шесть негибридных p -электронов, которые, перекрываясь друг с другом, образуют единое π -электронное облако над и под плоскостью σ -связей. При обычных условиях это облако разорвать трудно, поэтому реакции присоединения не идут, а протекают реакции замещения атомов водорода на другие атомы или группы атомов.

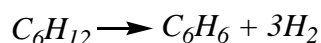
ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

4. Основными природными источниками ароматических углеводородов являются каменный уголь и нефть. Гомологи бензола можно получить и синтетическим путем.

5. При сухой перегонке каменного угля ($1000-1200^\circ\text{C}$) образуется коксовый газ, кокс, каменноугольная смола. Ароматические углеводороды выделяют из коксового газа и при фракционной перегонке каменноугольной смолы.

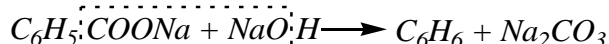
6. Из нефти ароматические углеводороды выделяют перегонкой или химическими способами. Кроме того, можно переводить алкановые и циклоалкановые углеводороды нефти в ароматические. Этот процесс называют *ароматизацией нефти*. В его основе лежат реакции каталитического дегидрирования циклогексана и его производных (катализатор – палладиевая чернь, 300°C), а также каталитической дегидроциклизации алканов (катализатор оксид хрома на оксиде алюминия, 500°C).

Схемы реакций:

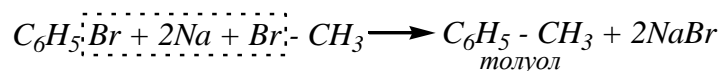


7. Ацетилен и его гомологи дают ароматические углеводороды).

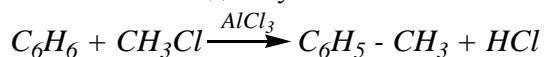
8. Бензол и его гомологи могут быть получены сплавлением солей ароматических кислот со щелочью.



9. Гомологи бензола легко получают из галогенопроизводных реакций Вюрца - Фиттига:



10. Реакция Фриделя - Крафтса – важный метод получения гомологов бензола:



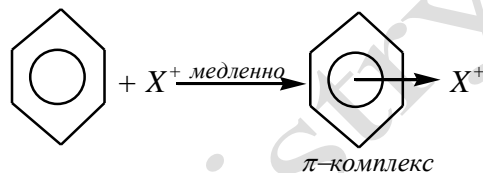
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

11. Ароматические углеводороды – бесцветные жидкости с характерным запахом, высшие гомологи – твердые вещества. Температуры кипения и плавления зависят от размера, расположения боковых цепей.

Изомеры с несколькими радикалами кипят при более высокой температуре, чем изомеры с одним, но большим радикалом. При сближении радикалов температуры кипения возрастают, так *орто*-изомеры кипят при более высокой температуре, чем *пара*- изомеры, температура плавления, наоборот, выше у *пара*- изомеров. Изомеры с разветвленным заместителем кипят при более низкой температуре, чем с заместителем нормального строения. Плотность аренов меньше единицы, но выше, чем у углеводородов жирного и алициклического ряда. Арены почти не растворимы в воде, жидкие арены сами растворители.

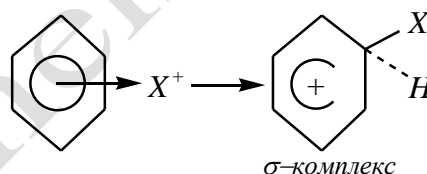
12. Реакции замещения аренов идут по электрофильному механизму, т.к. к π -электронному облаку подходит всегда электрофильная частица. Механизм реакции электрофильного замещения ароматических углеводородов сходен с реакцией электрофильного присоединения к олефинам.

Первой стадией электрофильного замещения является образование π -комплекса в результате взаимодействия π -электронной системы бензольного кольца с положительно заряженной частицей реагента (X^+):

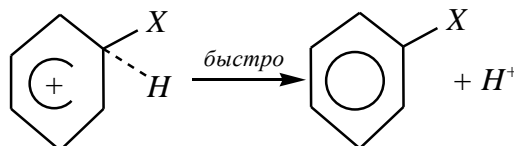


При этом атакующая частица притягивается всеми шестью π -электронами кольца.

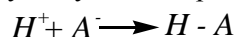
Вторая стадия состоит в переходе π -комплекса в σ -комплекс за счет двух электронов (из шести), которые образуют новую ковалентную связь C-X. Оставшиеся четыре π -электрона распределяются между пятью углеродными атомами бензольного кольца:



Образовавшийся σ -комплекс – неустойчивый, промежуточный карбокатион, лишенный ароматичности, который стабилизируется путем отщепления протона и образования ароматической структуры:

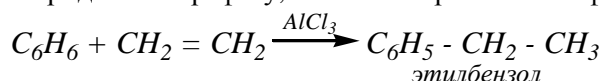


Отщепившийся протон связывается с присутствующим в реакционной массе анионом A^- :



13. Характерные реакции замещения – алкилирование, галогенирование, нитрование, сульфирование.

14. Алкилирование – введение в ядро алкильной группы. Это осуществляется в присутствии катализатора – $AlCl_3$ или BF_3 по Фриделю – Крафтсу, или алкилирование олефинами:



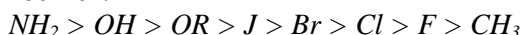
Роль катализатора сводится к содействию образования электрофильной частицы.

15. В бензоле все шесть атомов углерода равноценны, поэтому заместители могут вступать в любое положение. Но если в бензольном кольце находится хотя бы один заместитель, то нарушается равномерность распределения электронов, и новый заместитель вступает в бензольное кольцо в

определенное положение, определяемое *правилом ориентации* по отношению к уже имеющемуся заместителю.

16. Заместители в бензольном кольце делят на две группы:

Заместители *первого рода* – это группировки атомов, способные отдавать электроны бензольному кольцу (электронодоноры). К ним относятся:



Они увеличивают электронную плотность кольца, облегчая протекание реакции электрофильного замещения.

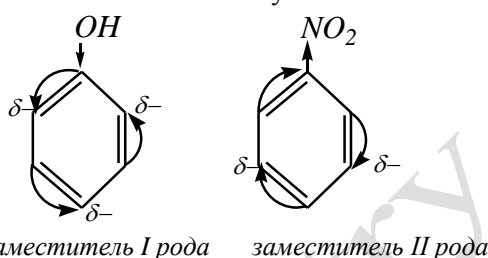
17. Заместители *второго рода* – группировки атомов, способные оттягивать на себя электроны от бензольного кольца (электроакцепторы). К ним относятся:



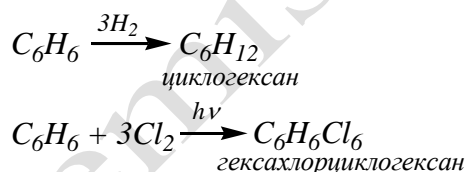
Эти заместители содержат двойные и тройные связи.

Уменьшая электронную плотность бензольного кольца, они затрудняют протекание реакции электрофильного замещения.

18. **Правило ориентации.** В реакциях электрофильного замещения заместители первого рода ориентируют новый заместитель в *орто* - и *пара*- положения, а заместители второго рода в *мета*-положение. Это объясняется тем, что в этих положениях увеличивается электронная плотность:

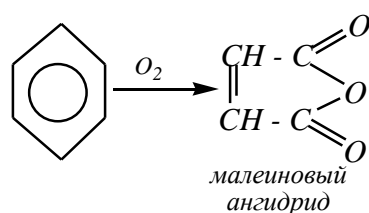


19. В жестких условиях (повышенная температура, облучение ультрафиолетовым светом) ароматические углеводороды вступают в реакции *присоединения*, например, гидрирование, галогенирование:

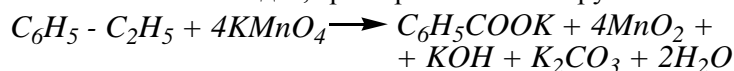


20. *Окисление ароматических углеводородов.* Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей. Такие окислители, как перманганат калия, азотная кислота, на холоде на бензол не действуют.

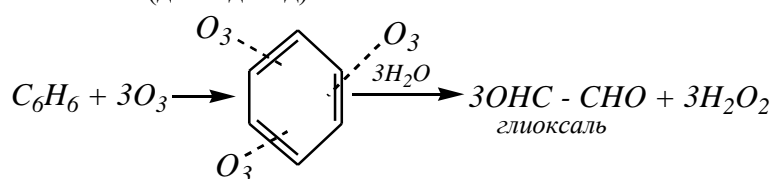
При действии кислорода воздуха на бензол в присутствии катализатора V_2O_5 при $400^\circ C$ получается малеиновый ангидрид по схеме:



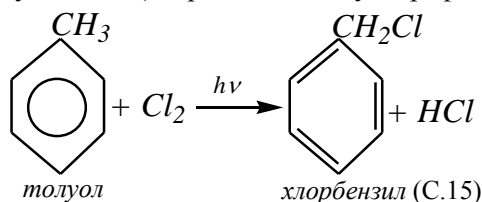
Гомологи бензола при действии обычных окислителей превращаются в ароматические кислоты. Независимо от длины боковая цепь превращается в карбоксильную группу ($COOH$); если две, три боковые цепи, то получаются соответственно две, три карбоксильные группы.



21. Озонирование бензола протекает подобно олефинам: образуется триозонид, который при действии воды дает три молекулы глиоксаля (диальдегид):



22. Реакции в боковой цепи. Замещение водорода в боковой цепи, подобно алканам, идет по радикальному механизму в жестких условиях (нагревание или ультрафиолетовое облучение):

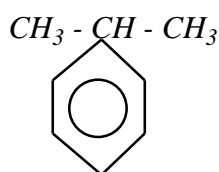


Пример 1

Получите изопропилбензол реакцией Фриделя - Крафтса. Назовите его по международной номенклатуре. Покажите действие катализатора.

Решение:

Формула изопропилбензола:



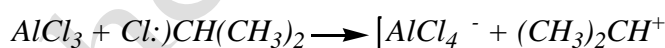
Или сокращенно: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. По международной номенклатуре: изопропилциклогексатриен -1, 3, 5.

Реакция Фриделя-Крафтса – это реакция алкилирования, т.е. в бензол необходимо ввести радикал изопропил. Радикал вводится с помощью галогенопроизводных, в данном случае хлористым изопропилом.

Схема реакции:



Катализатор AlCl_3 способствует образованию электрофильной частицы, т.к. алюминий имеет неполный октет электронов, и он его заполняет за счет гетеролитического разрыва полярной связи $\text{C} - \text{Cl}$ у хлористого изопропила:



Образовавшаяся электрофильная частица (карбокатион) атакует бензольное кольцо, т.к. замещение идет по электрофильному механизму.

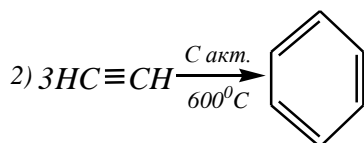
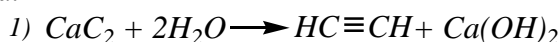
Пример 2

Напишите схемы получения этилбензола из неорганических веществ.

Решение:

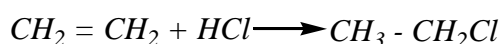
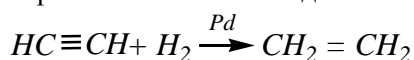
Этилбензол, имеющий формулу $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$, можно получить из бензола и хлористого этила ($\text{C}_2\text{H}_5 - \text{Cl}$) реакцией Фриделя - Крафтса. Исходное сырье необходимо получить из неорганических веществ.

Бензол получается в два этапа:

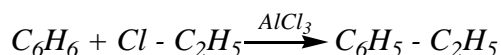


р. Зелинского

Из ацетилена можно получить хлористый этил также в два этапа:



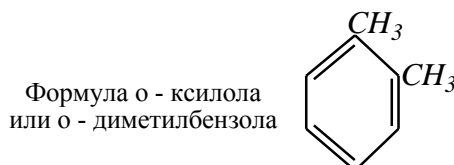
Далее по реакции Фриделя - Крафтса получается этилбензол:



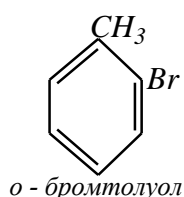
Пример 3

Определите положение брома в бромтолуоле, зная, что при взаимодействии его с соответствующим алкилгалогенидом может быть получен о-ксилол. Напишите уравнение реакции.

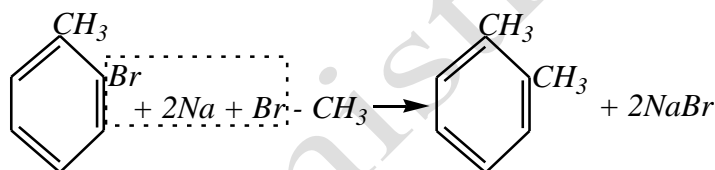
Решение:



В исходном бромтолуоле бром должен находиться в орто- положении относительно радикала CH_3 -, т.е. формула бромтолуола:



Далее получаем о-ксилол по реакции Вюрца - Фиттига:



Пример 4

Углеводород состава C_8H_6 обесцвечивает бромную воду, при окислении образует бензойную кислоту, с аммиачным раствором гидроксида меди дает осадок. Напишите структурную формулу углеводорода.

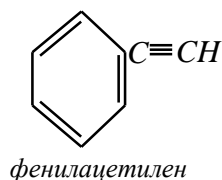
Решение:

Данный углеводород ароматический с боковой цепью, о чем свидетельствует продукт окисления - бензойная кислота $C_6H_5 - COOH$.

Обесцвечивание бромной воды свидетельствует о наличии кратной связи в боковой цепи (двойные связи бензольного кольца не реагируют с бромной водой и не обесцвечивают её).

С аммиачным раствором гидроксида меди дает осадок концевая ацетиленовая группа $-C \equiv CH$, она же и будет в боковой цепи бензольного кольца.

Структурная формула углеводорода:



Пример 5

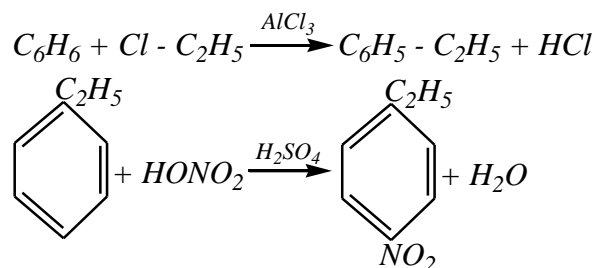
Предложите схему синтеза п-нитроэтилбензола из бензола. Объясните, какой заместитель следует ввести в ядро раньше.

Решение:

Как следует из названия конечного продукта синтеза, оба заместителя - нитрогруппа ($-NO_2$) и этил ($-C_2H_5$) находятся друг относительно друга в пара- положении. На первой стадии синтеза необходимо

ввести в бензольное ядро заместитель I рода (этил), который будет ориентировать следующий заместитель (нитрогруппу) в пара- положение.

Схема синтеза:



Последняя реакция – введение нитрогруппы – реакция нитрования, она проводится обычно смесью концентрированных азотной и серной кислот. Серная кислота связывает выделяющуюся воду и способствует образованию электрофильной частицы – катиону нитрония NO_2^+ .

Нитрование этилбензола идет легче, чем бензола, т.к. заместитель I рода (C_2H_5) облегчает реакцию электрофильного замещения.

Пример № 6

Предложите схему синтеза о-хлорсульфобензола.

Решение:

Необходимо ввести два заместителя в бензол: хлор и сульфогруппу, которые находятся в орто-положении относительно друг друга. Вводим заместитель I рода ($-Cl$), затем II рода ($-SO_3H$) с помощью реакций хлорирования и сульфирования.

Схема синтеза:

