

Тема: АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

**КЛАССИФИКАЦИЯ,
ИЗОМЕРИЯ, НОМЕНКЛАТУРА**

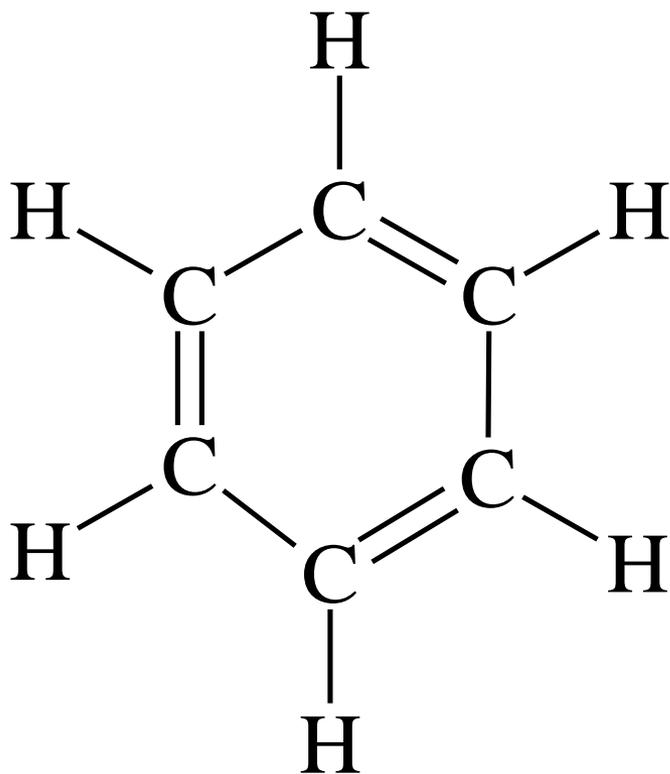
Арены

Ароматические соединения, или арены, —
большая группа соединений
карбоциклического ряда, молекулы которых
содержат устойчивую циклическую
группировку из шести атомов углерода
(бензольное кольцо), обладающую особыми
физическими и химическими свойствами.

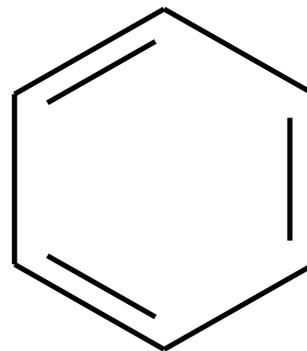


Арены

Строение молекулы бензола



А. Кекуле (1865)



Бензол (бензен) C_6H_6

Арены

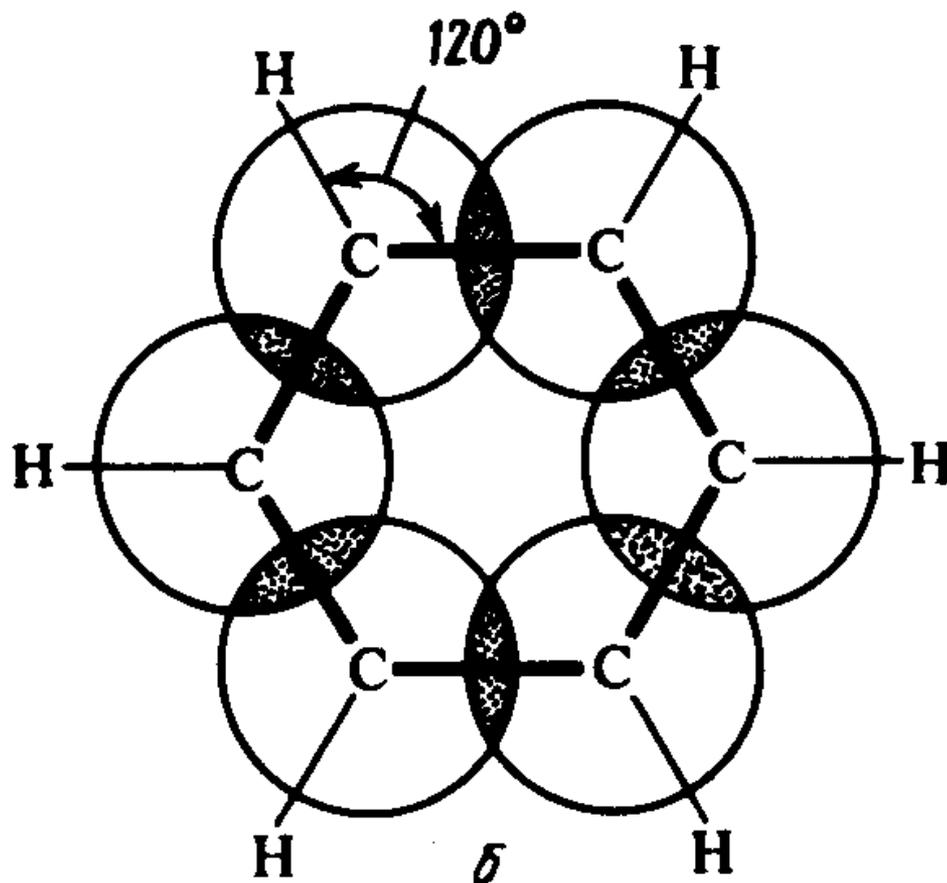
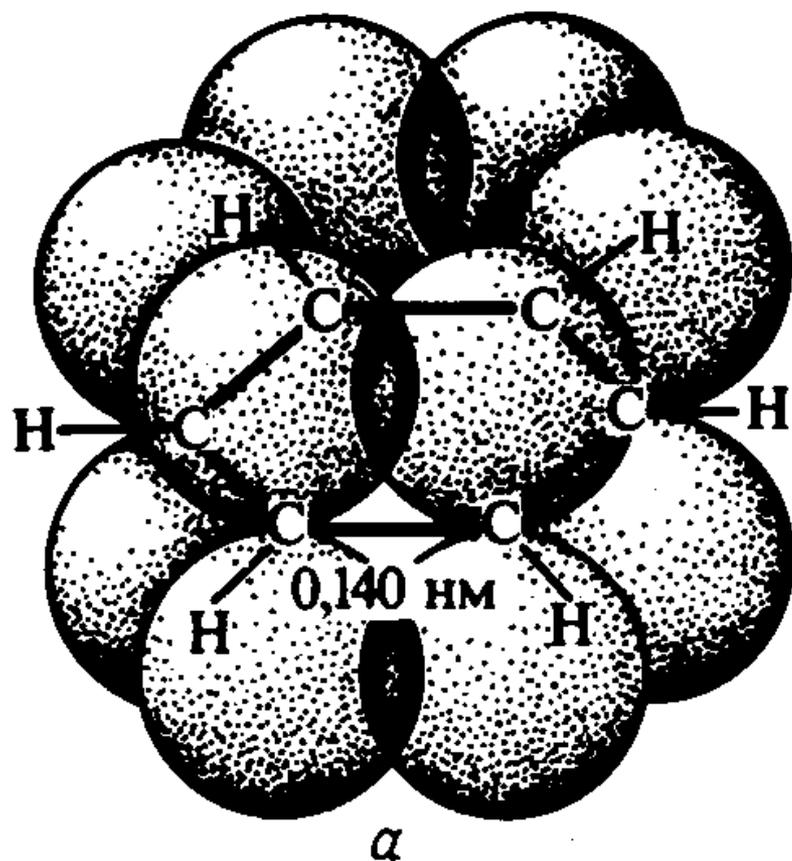
Строение молекулы бензола



Фридрих Август Кекуле
7 сентября 1829 г. – 13 июля 1896 г.

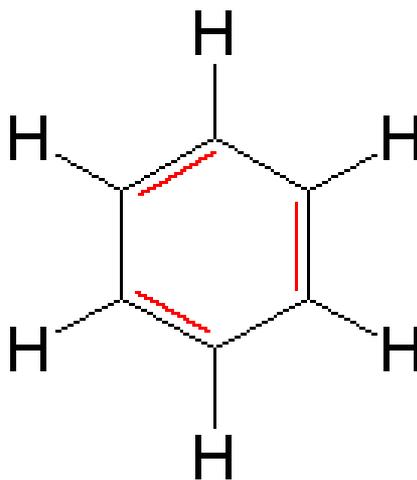
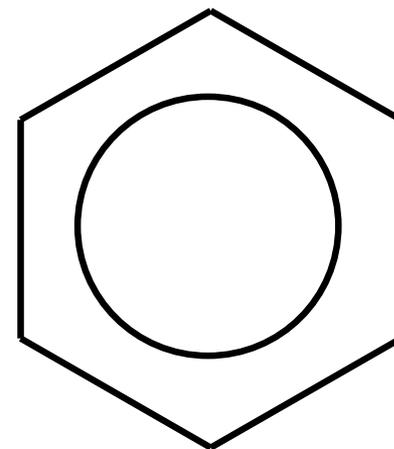
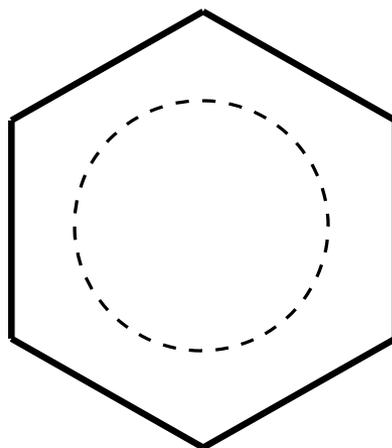
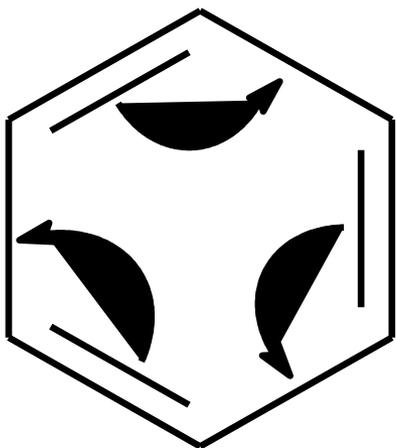
Арены

Строение молекулы бензола



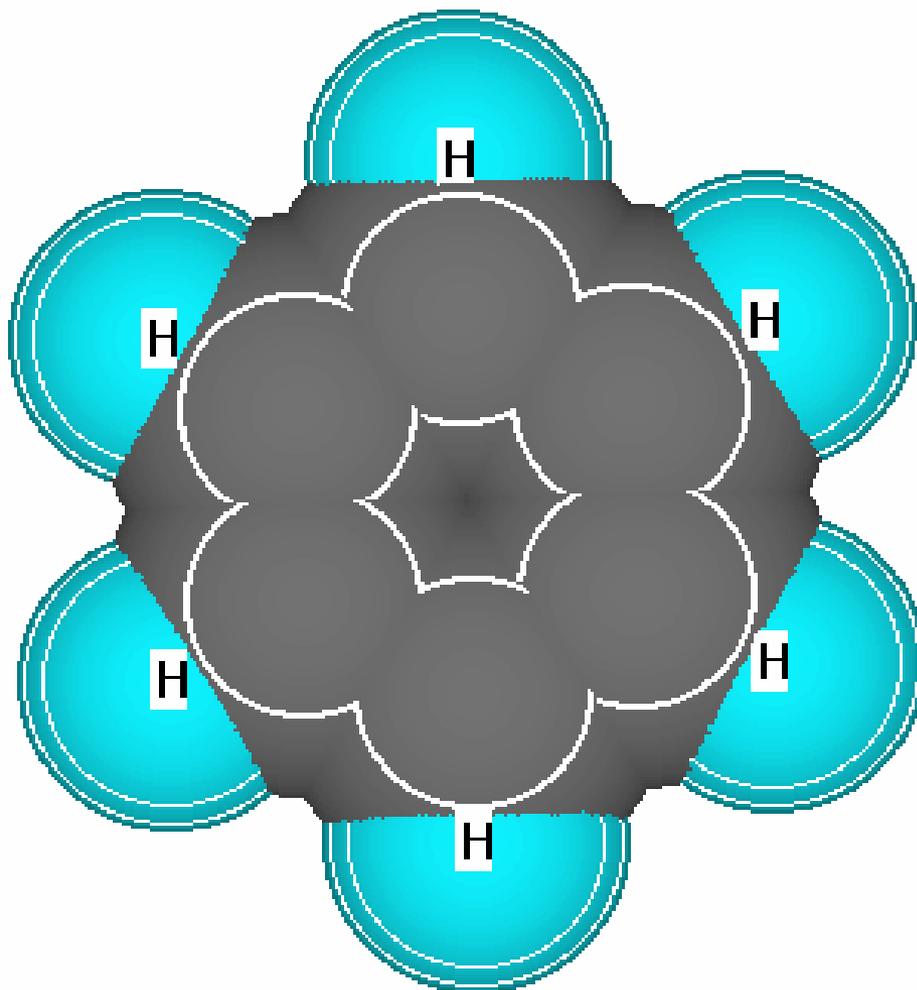
Арены

Строение молекулы бензола



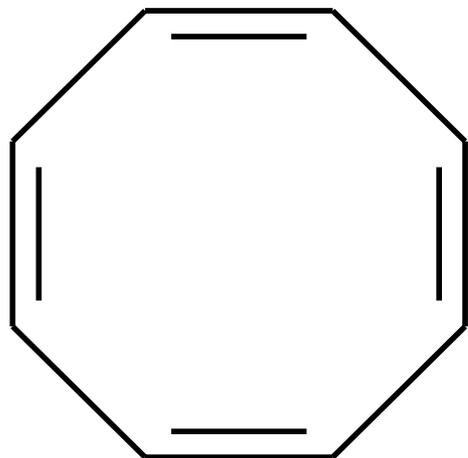
Арены

Строение молекулы бензола

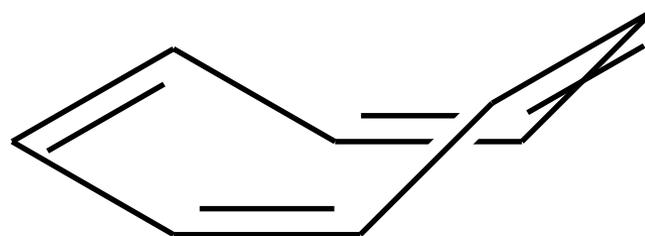


Арены

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола



циклооктатетраен



Арены

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола

Правило Хюккеля (1931): плоские циклические соединения, имеющие сопряженную систему π -электронов, могут быть ароматическими. если число этих электронов равно $4n + 2$ (где $n = 0, 1, 2, 3$ и т.д.).

Э.Хюккель вывел правило (1931)

Арены

«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола



**Эрих Хюккель
1896-1980**

1. Классификация

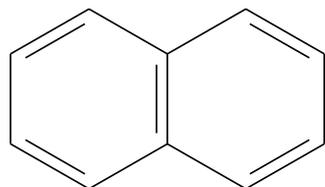
Ароматические соединения бывают:

- карбоциклические и
- гетероциклические.

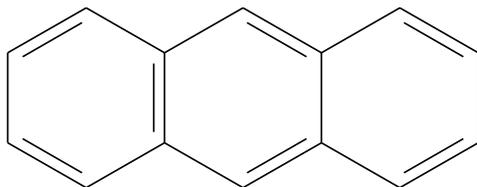
В зависимости от количества циклов различают:

- моноциклические (ряд бензола);
- ди-, три- полициклические (многоядерные) арены, которые классифицируют в зависимости от относительного расположения циклов:

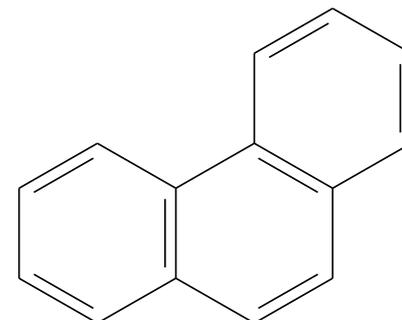
– с конденсированными циклами, напр.:



нафталин

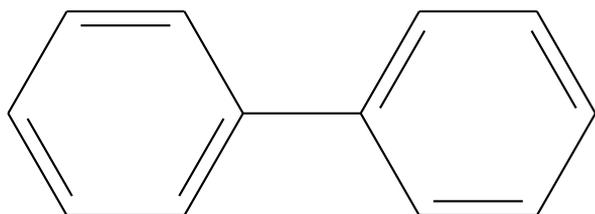


антрацен

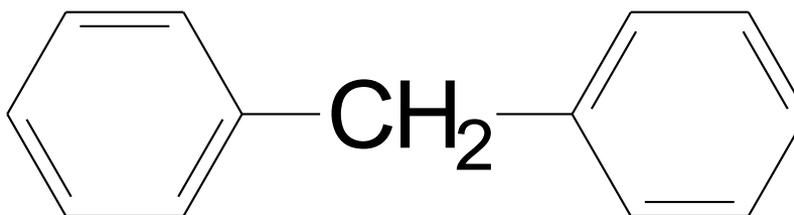


фенантрен

– с изолированными циклами, напр.,

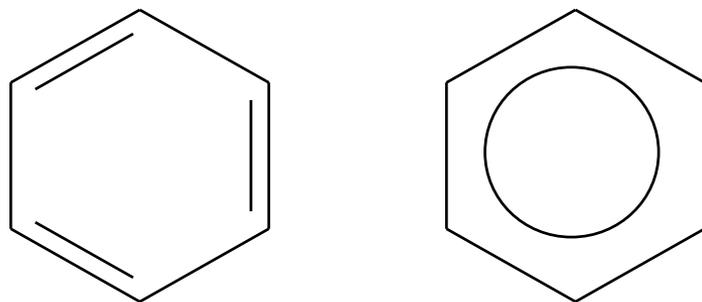


бифенил (дифенил)

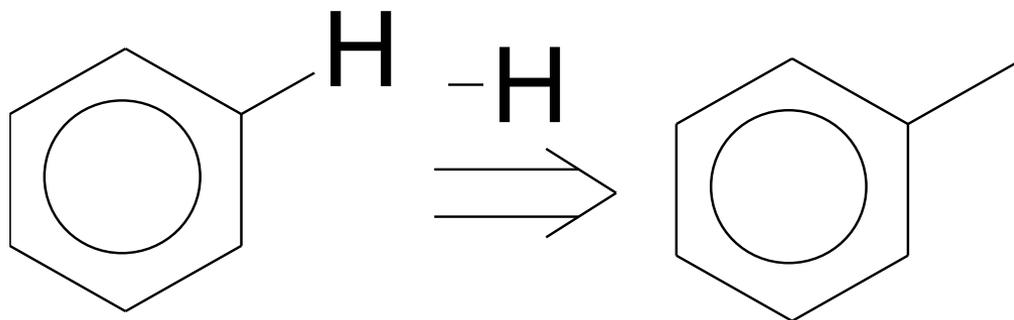


дифенилметан

2. Изомерия и номенклатура аренов ряда бензола C_nH_{2n-6} $n=6, 7...$



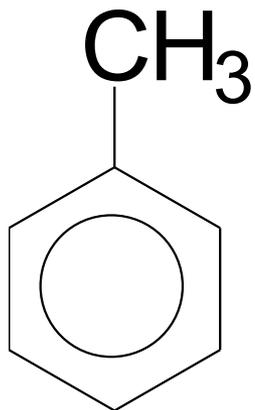
бензол (C6)



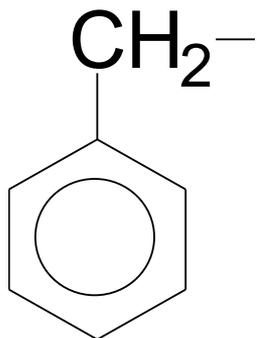
радикал: фенил C_6H_5-

(С7)

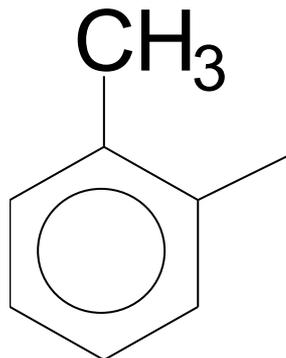
радикалы:



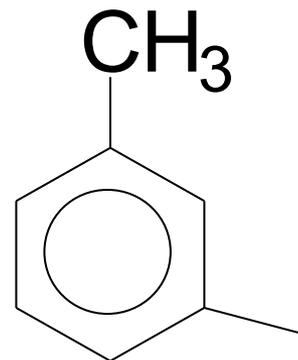
толуол
метилбензол



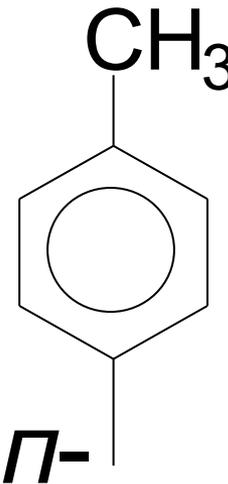
бензил
 $C_6H_5CH_2-$



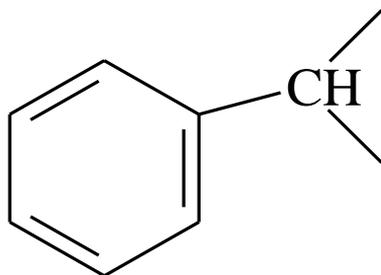
O-



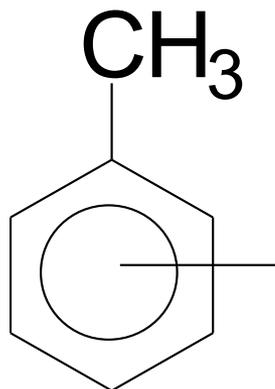
M-



P-



бензилиден



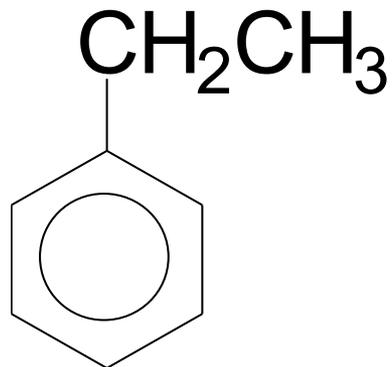
O-

M-

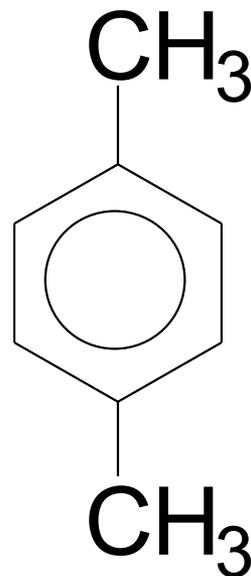
P-

ТОЛИЛ

(C8)

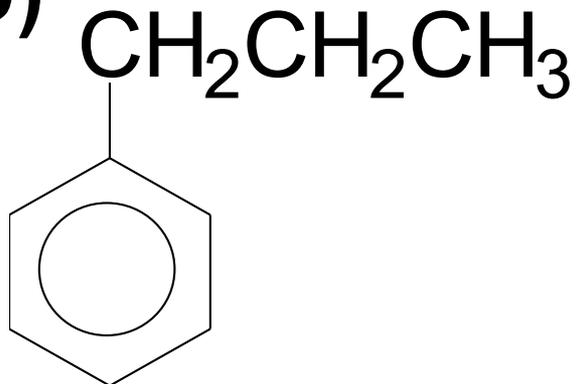


этилбензол

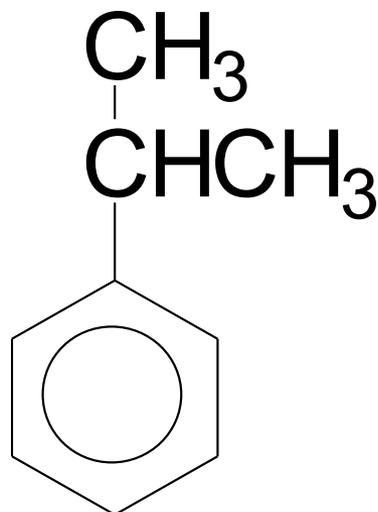


**п-ксилол
1,4-диметилбензол**

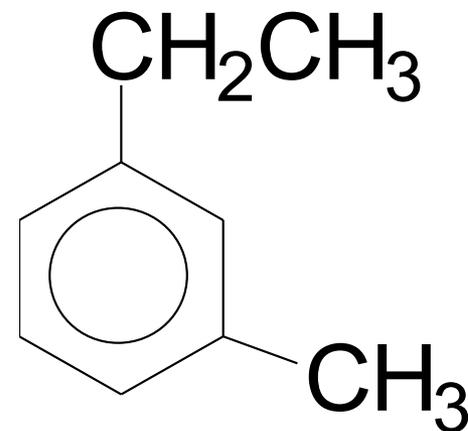
(C9)



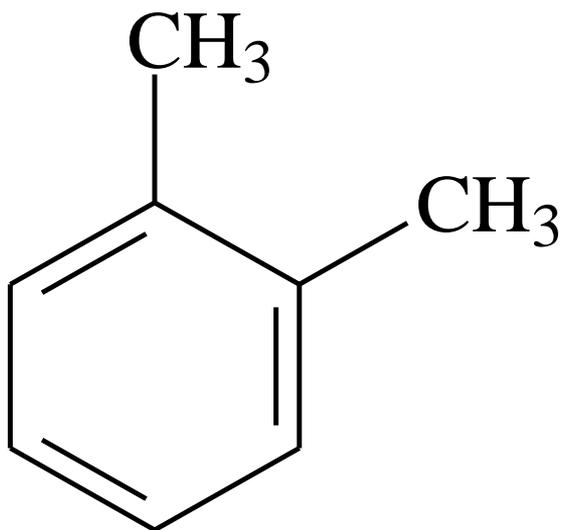
пропилбензол



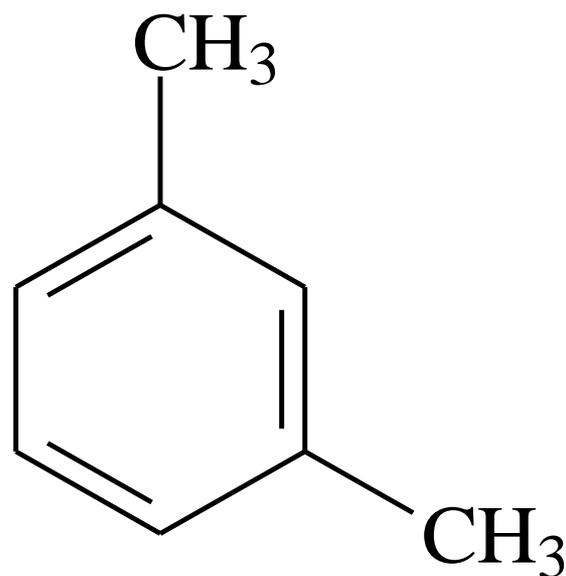
**Изопропилбензол,
кумол**



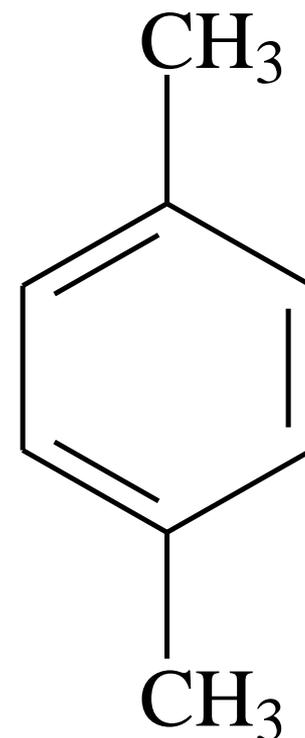
м-метилэтилбензол



о-ксилол
(1,2-диметилбензол)

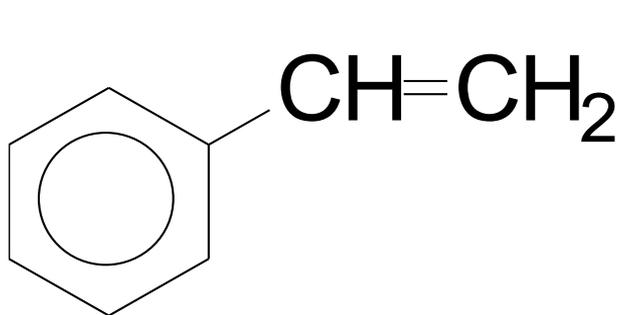


м-ксилол
(1,3-диметилбензол)

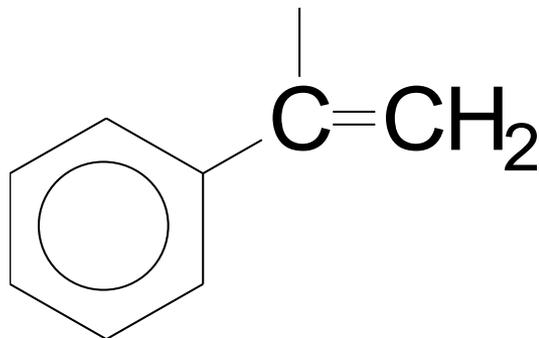


п-ксилол
(1,4-диметилбензол)

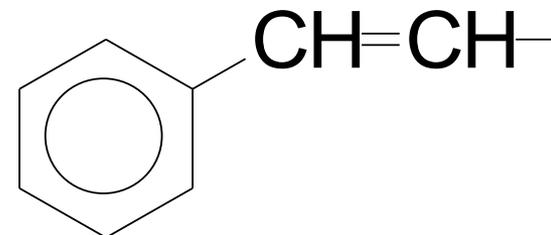
Арены с ненасыщенной боковой цепью



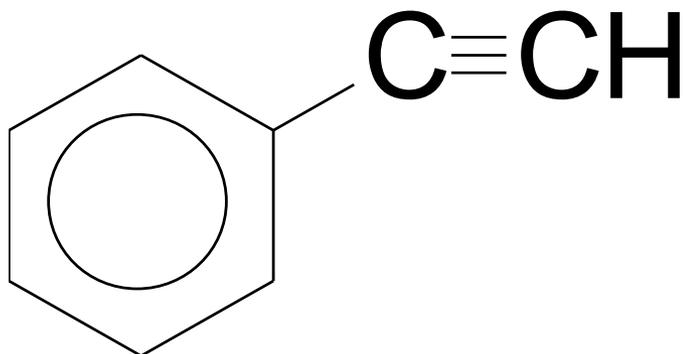
Стирол,
винилбензол



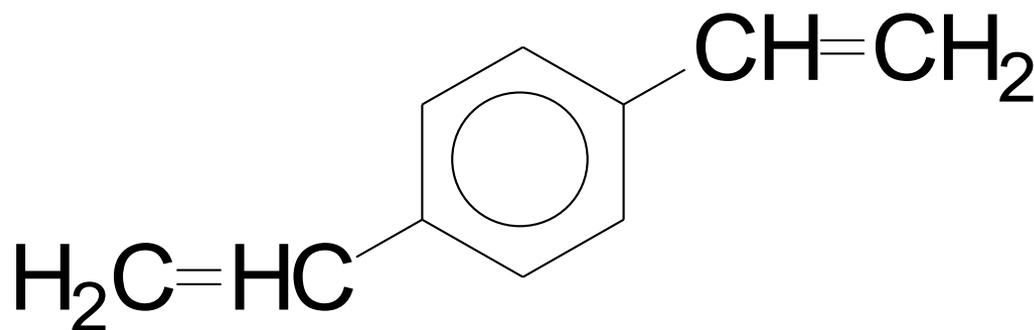
α -фенилвинил



β -фенилвинил



Фенилацетилен,
этинилбензол



1,4- дивинилбензол

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

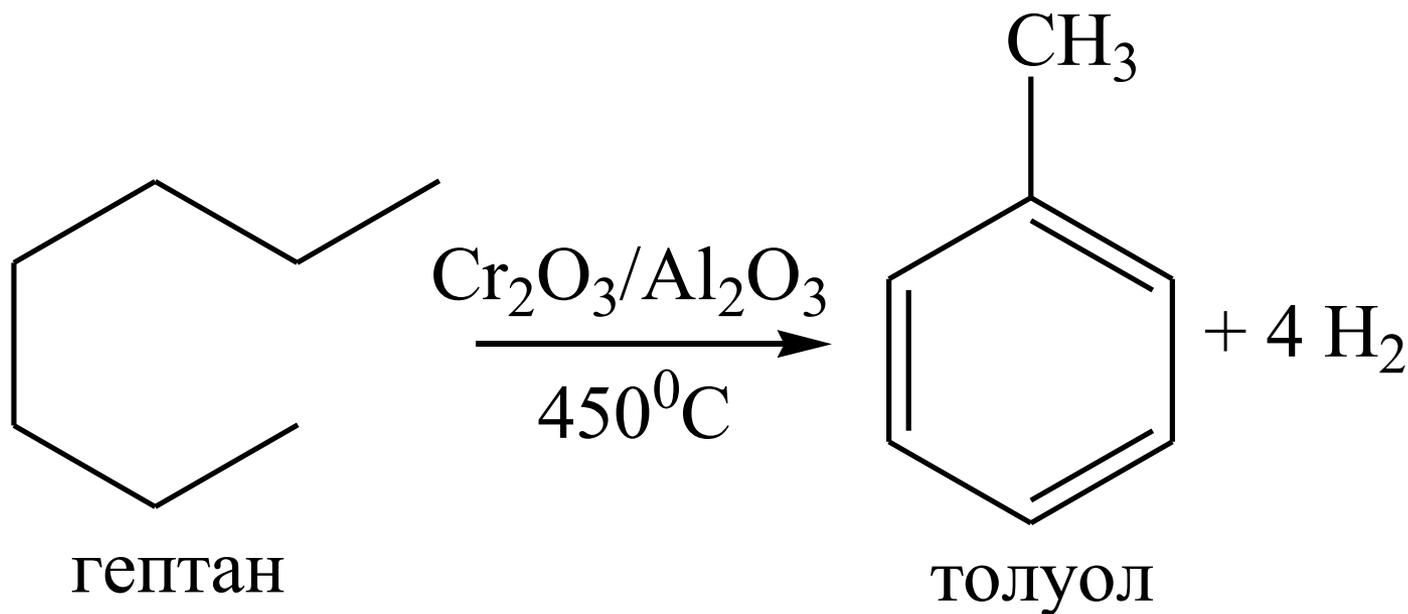
А. Моноциклические арены

1. Промышленные методы.

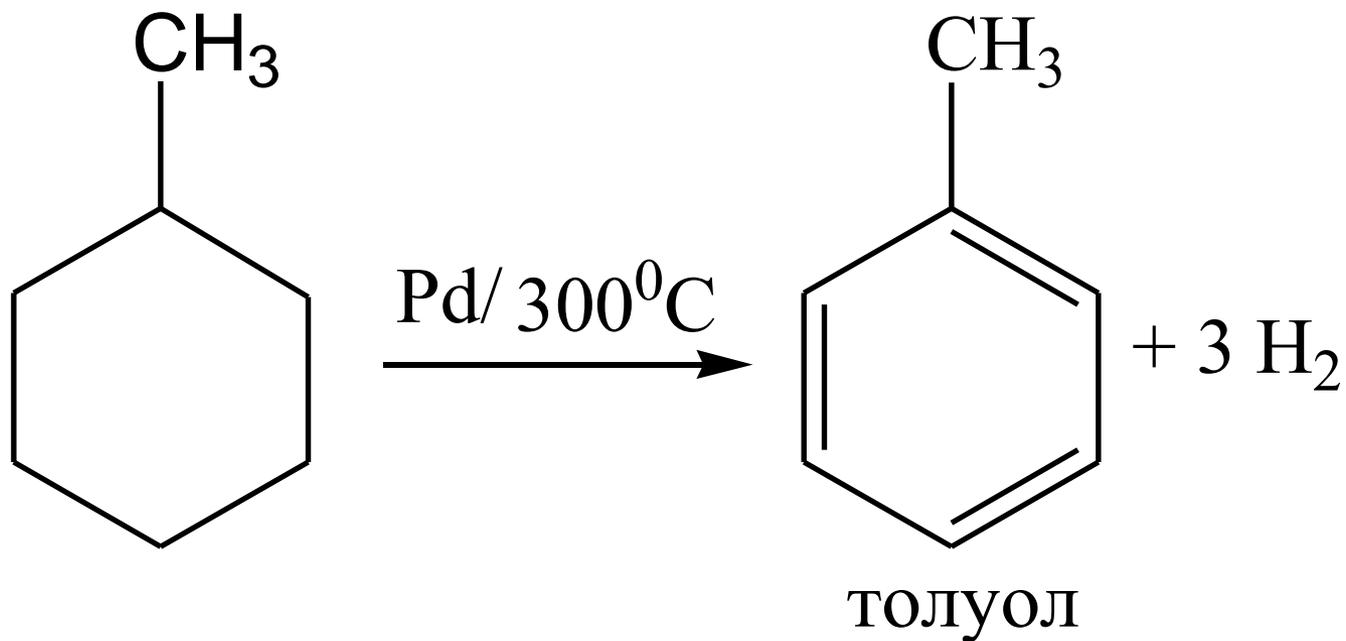
1.1. Из каменноугольной смолы, получаемой при сухой перегонке каменного угля.

1.2. Из нефти и в результате ее переработки – ароматизация нефти

а) дегидрирование и циклизация (дегидроциклизация) алканов:

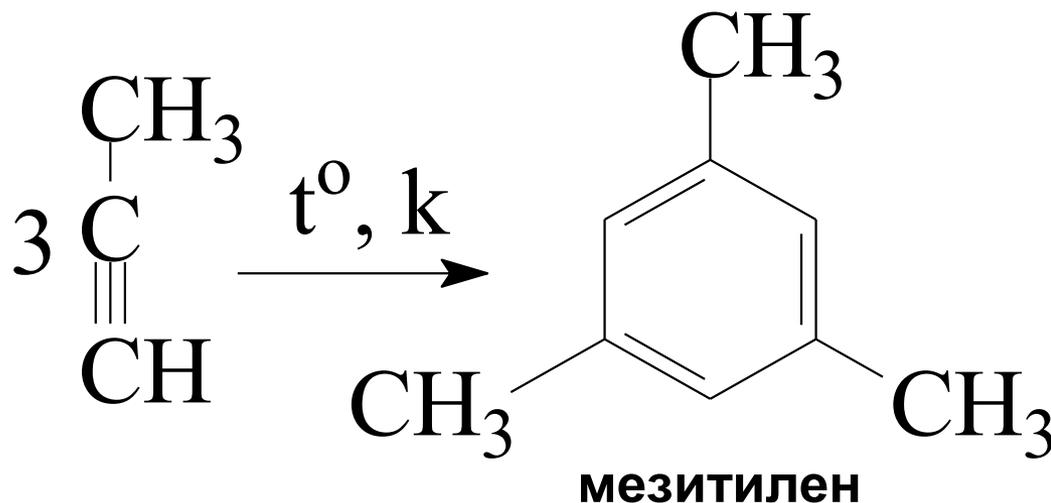
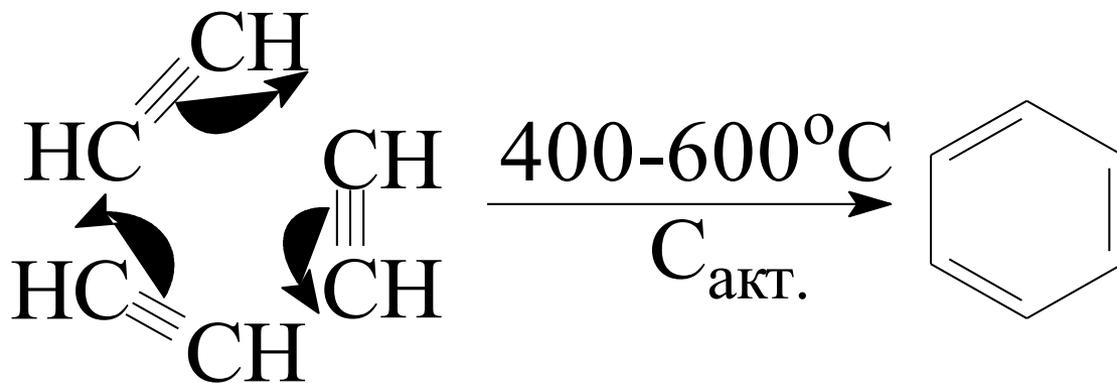


б) Дегидрирование циклоалканов:

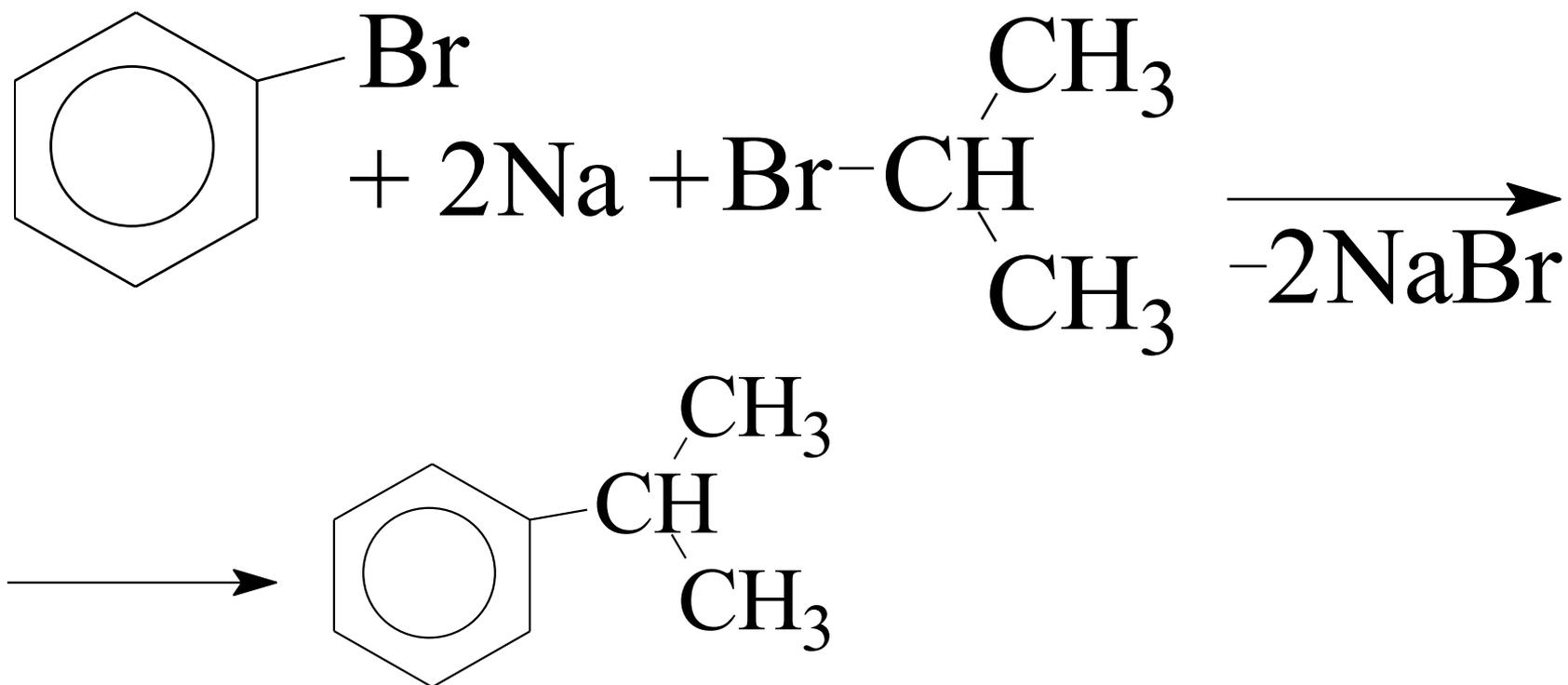


2. Лабораторные методы.

2.1. Циклотримеризация ацетилена (Зелинский Н.Д.), ГОМОЛОГОВ

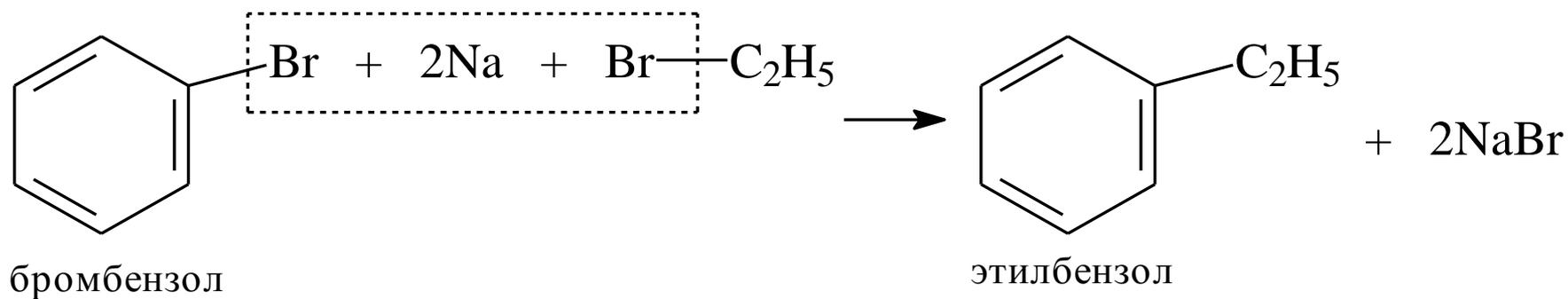


2.2. Реакция Вюрца-Фиттига (1864) – взаимодействие галогеналканов и арилгалогенидов с металлическим натрием:



изопропилбензол
(кумол)

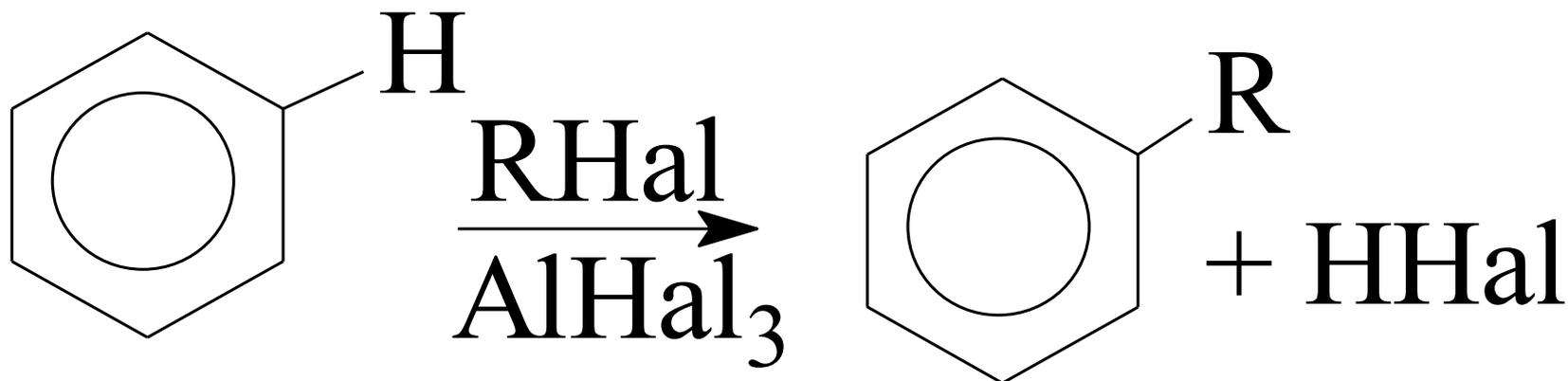
Реакция Вюрца—Фиттига



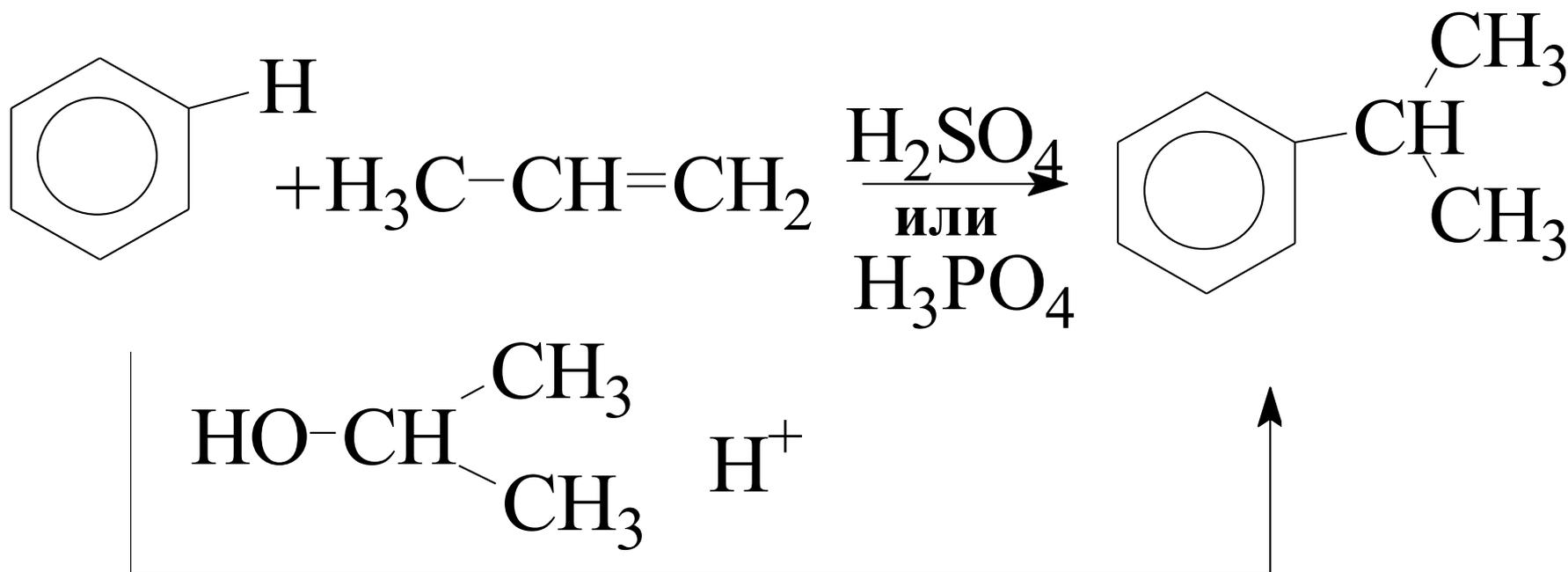
2.3. Алкилирование аренов

а) галогеналканами (реакция Фриделя-Крафтса, 1877).

Катализаторы: кислоты Льюиса: AlCl_3 , FeBr_3 , SnCl_4 , BF_3 и др.

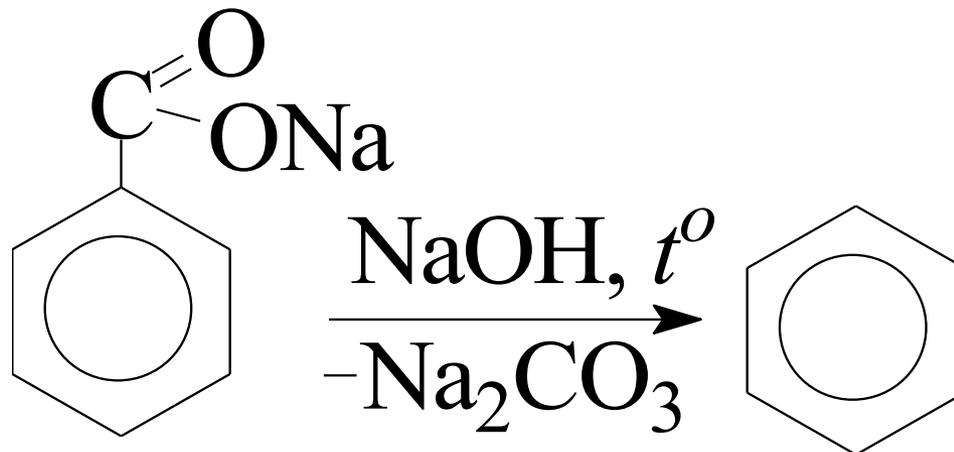


б) алкенами; в) спиртами:

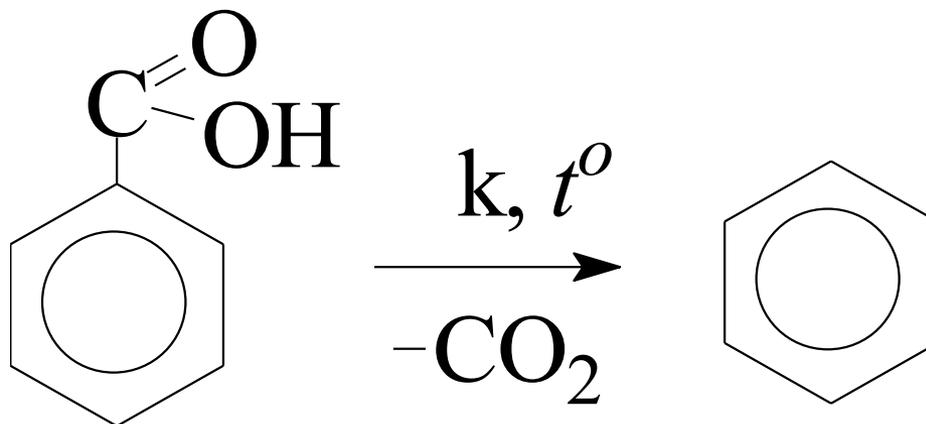


2.4. Декарбоксилирование:

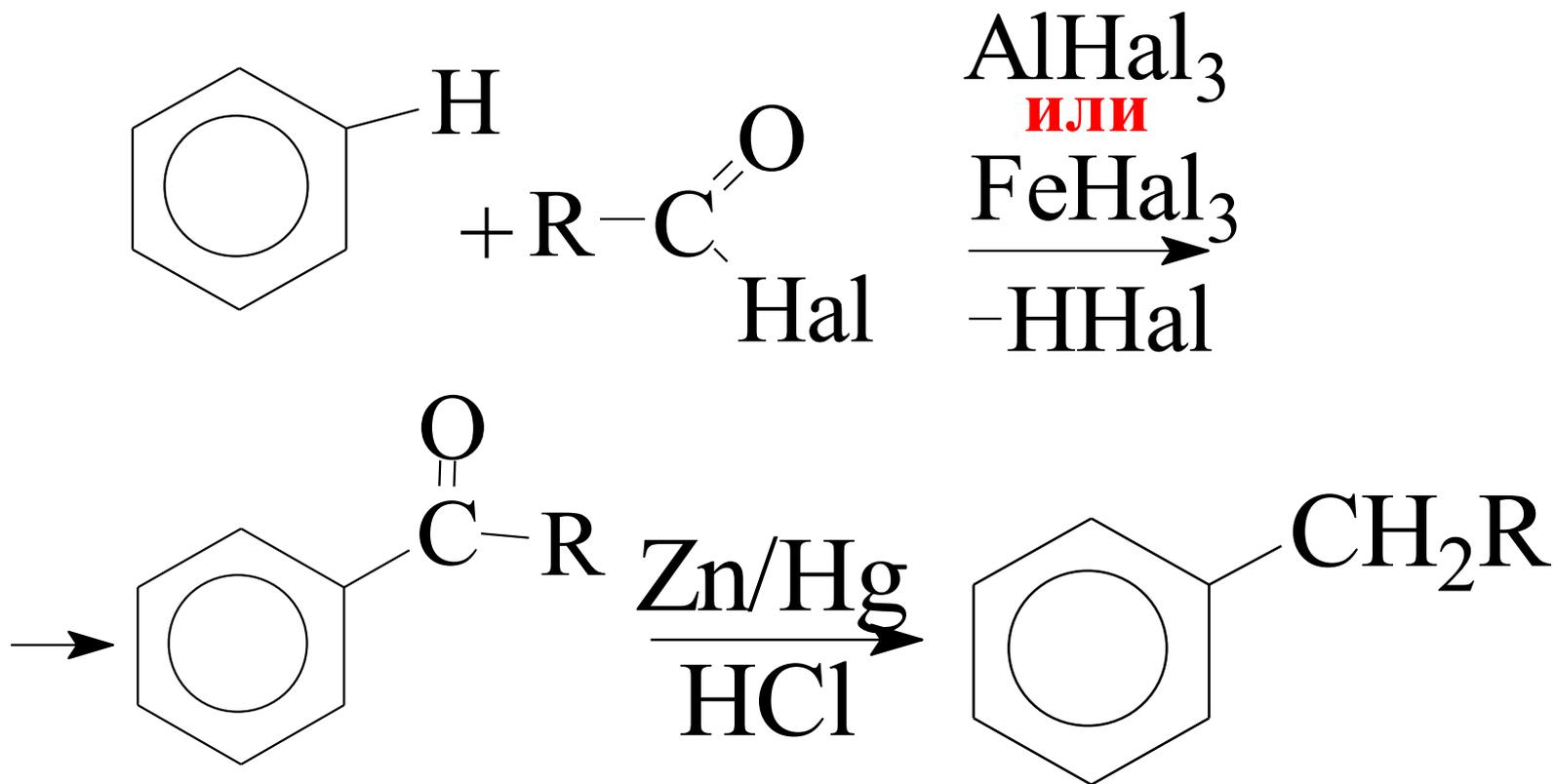
а) солей карбоновых кислот сплавлением со щелочью



б) бензойной кислоты или других ароматических кислот:



2.5. Ацилирование и восстановление образующихся алкиларилкетонов

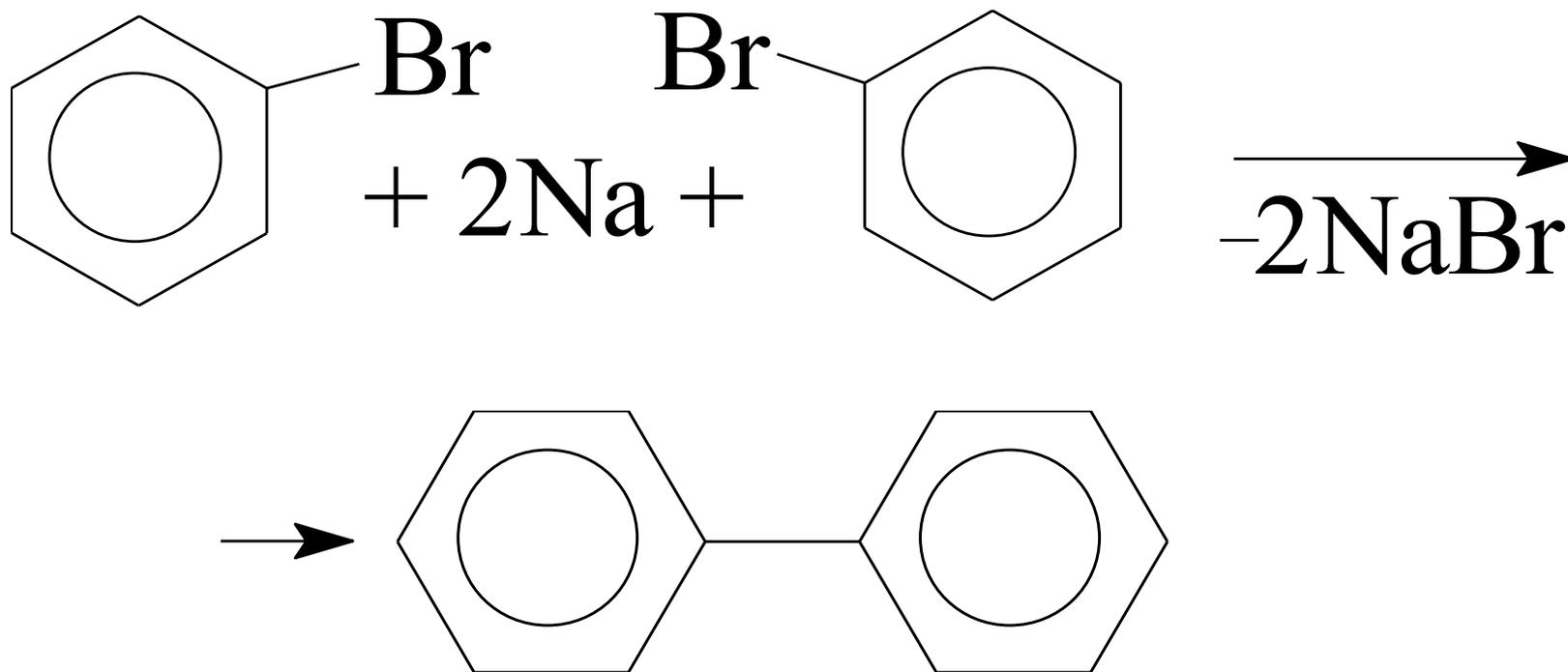


Алкилбензол
с нормальной боковой цепью

Б. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ

1. Арены ряда бифенила.

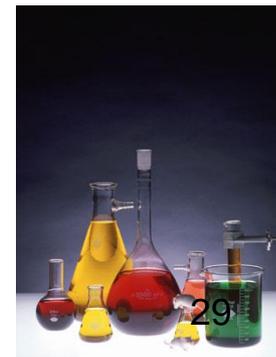
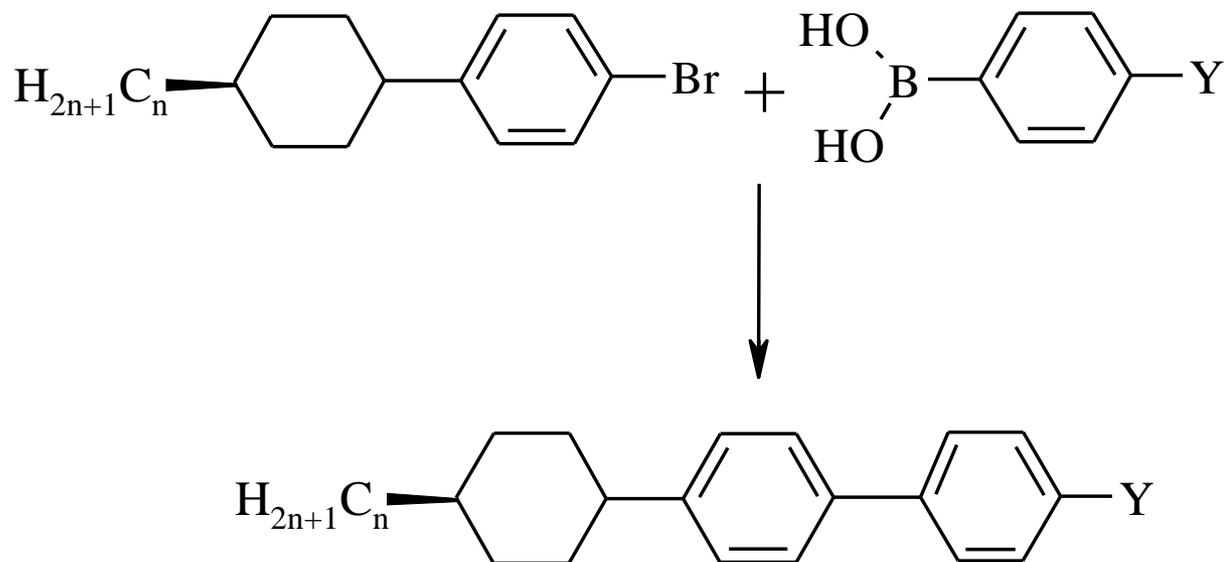
Реакция Вюрца-Фиттига



Б. ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРЕНЫ

1. Арены ряда бифенила.

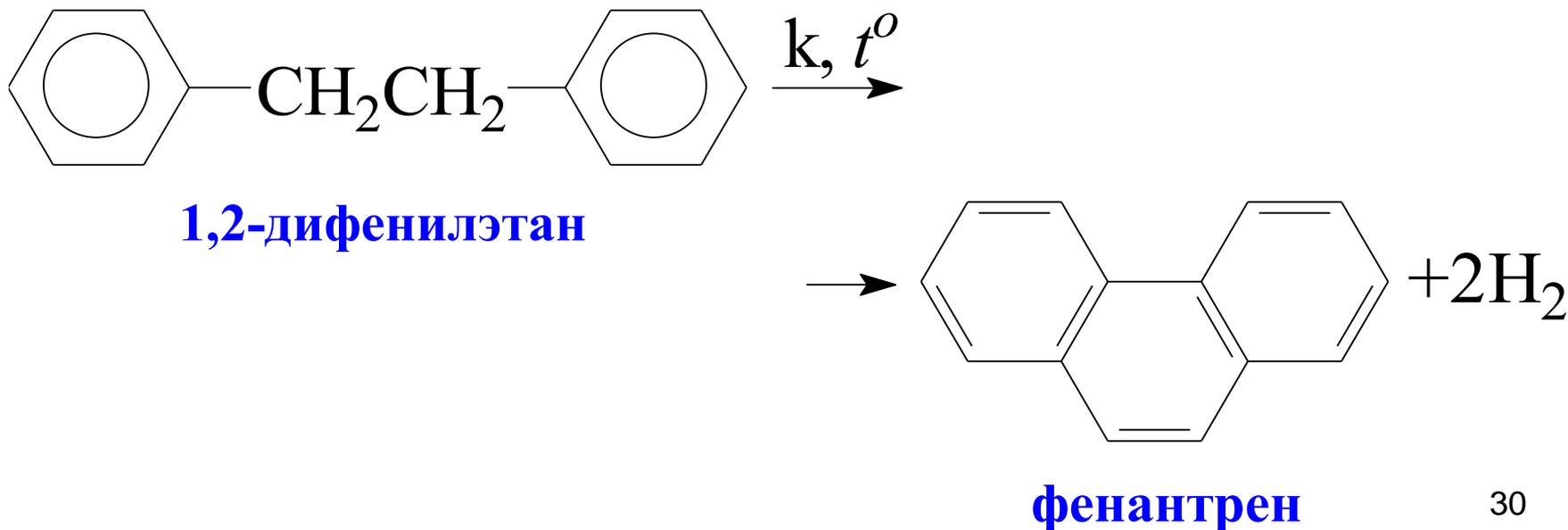
Реакция кросс-сочетания



2. Арены с конденсированными кольцами

3.1. Из каменноугольной смолы выделяют нафталин, антрацен, фенантрен и др. арены.

3.2. Дегидроциклизация C10–C12 алканов или соответствующих аренов, например:



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ, АРОМАТИЧНОСТЬ

1. Физические свойства.

Низшие арены – б/цв жидкости, легче воды и не растворимые в воде, обладают резким характерным запахом, а также высокими значениями показателя преломления света.

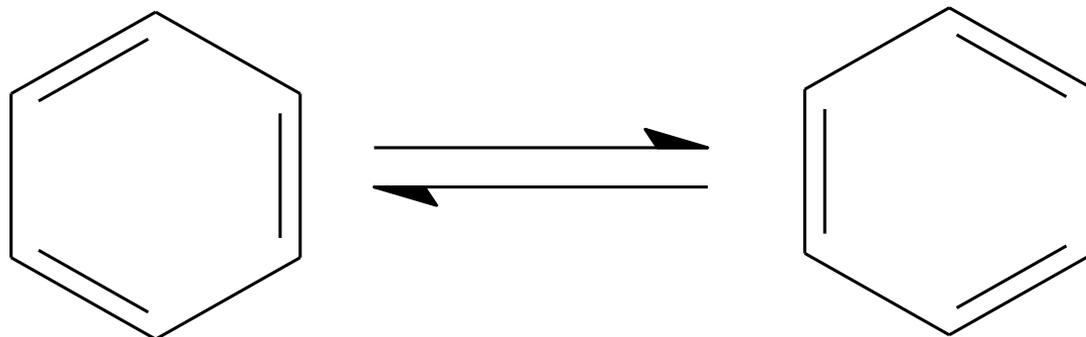
Высшие арены – твердые б/цв вещества.

Бензол – неполярное соединение, его гомологи обладают небольшим дипольным моментом.

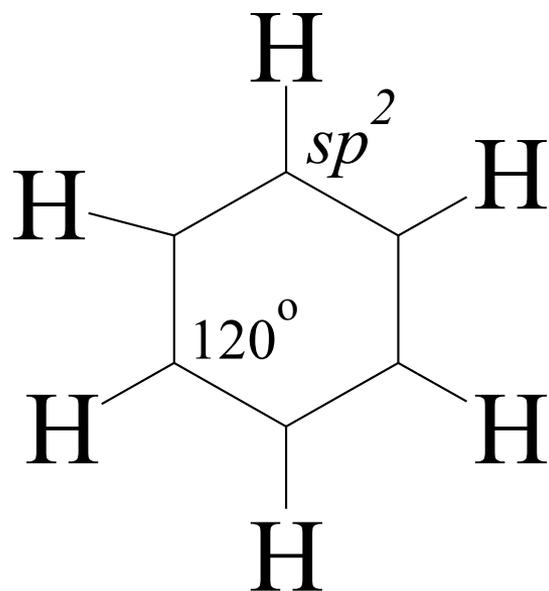
2. Строение бензола.

Бензол был впервые выделен М.Фарадеем (1825 г) из масляного конденсата светильного газа.

Структурную формулу бензола - циклогексатриена с чередующимися двойными связями, отвечающую составу C_6H_6 впервые предложил немецкий химик Ф.Кекуле (1865 г), а для объяснения стабильности – идею об осцилляции связей.



Современными методами (рентгеноструктурный анализ и дифракции электронов) установлено, что молекула бензола представляет собой правильный плоский шестиугольник: все атомы углерода лежат в одной плоскости, валентный угол равен 120° , все связи равноценны.



$$l_{C-C} = 0,1399 \text{ нм}$$

$$l_{C-H} = 0,109 \text{ нм}$$

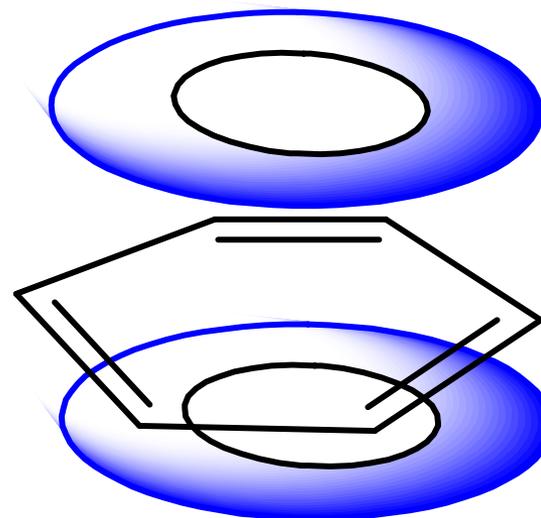
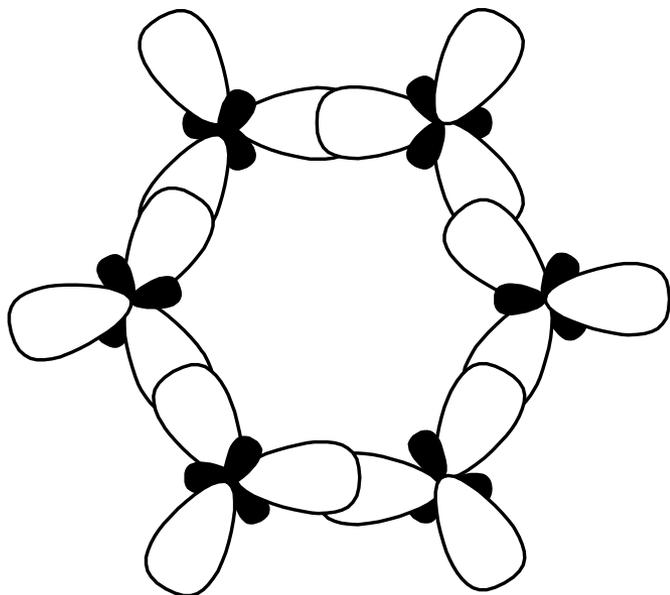
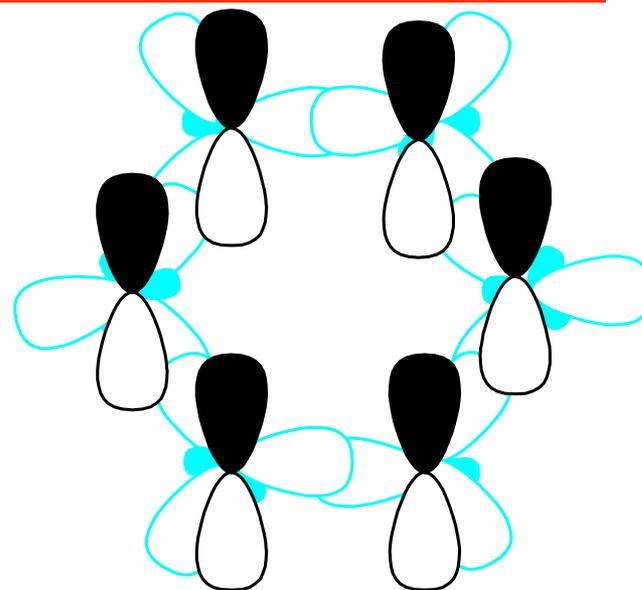
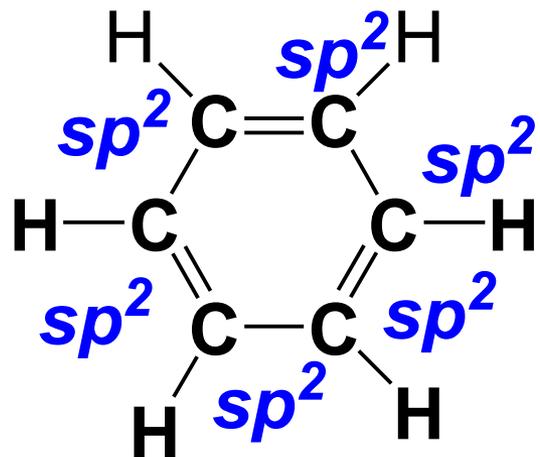
Гибридизация АО в молекуле бензола

Три sp^2 -орбитали каждого С-атома лежат в плоскости молекулы и образуют три σ -связи.

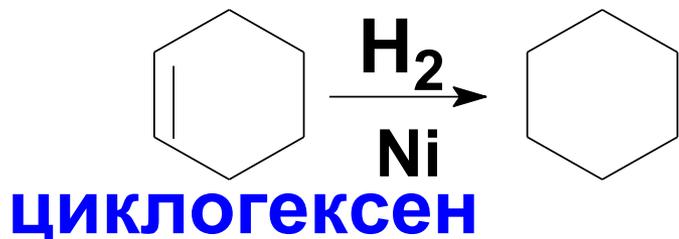
Каждый С-атом имеет еще одну негибридизованную $2p_z$ -орбиталь, которая **перпендикулярна** плоскости молекулы.

При перекрывании этих орбиталей **над-** и **под плоскостью** молекулы формируется π -электронное облако бензола.

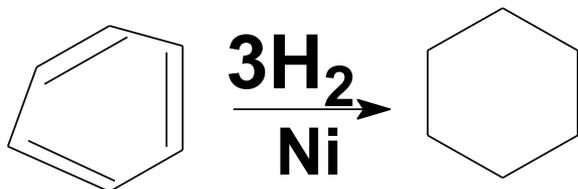
Орбитальные модели



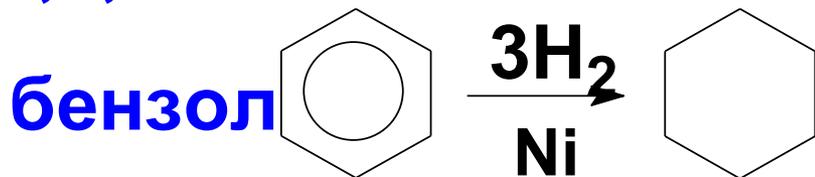
Оценка $E_{\text{дел.}}$ делокализации в молекуле бензола по **разности теплот гидрирования**, экспериментальных и рассчитанных по аддитивности



$$\Delta H_{\text{экс}}^{\text{Г}} = - 120 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{\text{расч}}^{\text{Г}} = - 360 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H_{\text{экс}}^{\text{Г}} = - 210 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{дел.}}^{\pi} = \Delta H_{\text{расч}}^{\text{Г}} - \Delta H_{\text{экс}}^{\text{Г}} = - 150 \text{ кДж/моль}$$

3. Критерии ароматичности (Э.Хюккель, 1931 г).

Правило ароматичности (правило Хюккеля):

Ароматическими являются плоские моноциклические соединения, содержащие замкнутую сопряженную систему **$(4n+2)$ π -электронов**, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ (т.е. соединения содержащие 2, 6, 10, 14... π -электронов в цикле).

Таким образом, молекула ароматического соединения должна:

- иметь **плоский цикл**; все атомы в цикле – в sp^2 -гибридном состоянии;
- иметь **замкнутую** π, π - или n, π - сопряженную систему
- **число электронов N** , участвующих в циклической сопряженной системе, должно отвечать правилу Хюккеля:

$$N = 4n + 2, \text{ где } n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

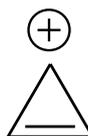
Для бензола $N=6$ ($n=1$); для нафталина $N=10$ ($n=2$) и т.д.

Ароматические:

$$4n+2$$

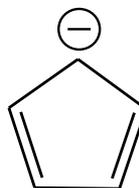
Число электронов,
участвующих в
сопряжении

$$n=0$$



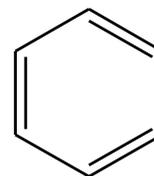
2

$$n=1$$



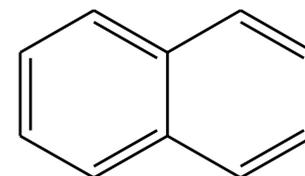
6

$$n=1$$



6

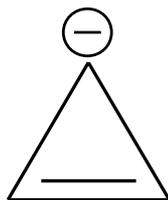
$$n=2$$



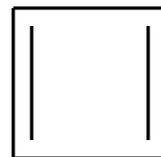
10

Антиароматические:

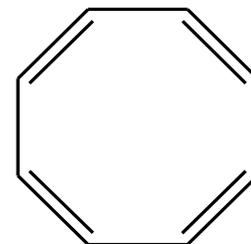
Число электронов,
участвующих в
сопряжении



4

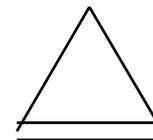
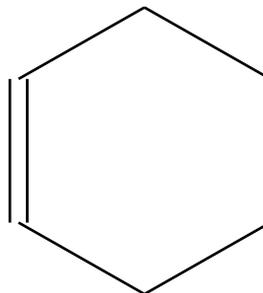
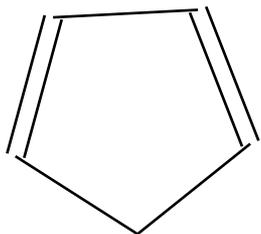
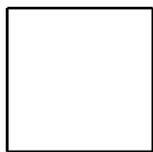


4

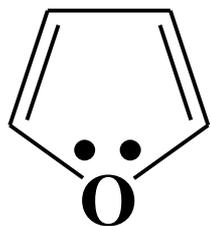


8

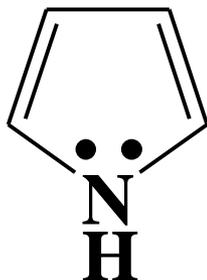
Неароматические:



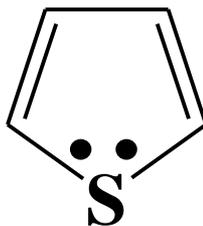
Гетероциклические соединения



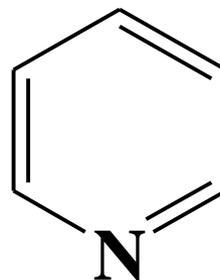
фуран



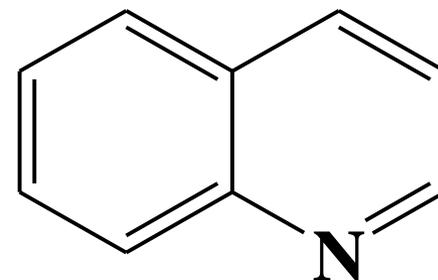
пиррол



тиофен



пиридин



хинолин

Ароматичность – это совокупность нескольких факторов:

1) Химический критерий – необычный комплекс химических свойств

2) Геометрия молекулы: равенство длин всех связей (0,139нм) в бензоле и, как следствие, идеальная симметрия распределения электронной плотности.

3) Квантово-химический критерий- подчинение правилу Хюккеля и высокая энергия стабилизации ($E_{\text{дел.}}^{\pi}$)

Резюме:

В химических реакциях бензол и его гомологи стремятся сохранить свою термодинамическую стабильность, т.е. сопряженную циклическую π -электронную систему (π -аром. секстет).

А это возможно только в реакциях замещения Н-атома связей С-Н !!!

**Бензольное кольцо –
донор π-электронов.**

**Поэтому в реакциях замещения
оно атакуется только электро-
фильными реагентами.**

**Это реакция «электрофильного
ароматического замещения»,**

S_EAr – реакция

4. Особенности химических свойств аренов.

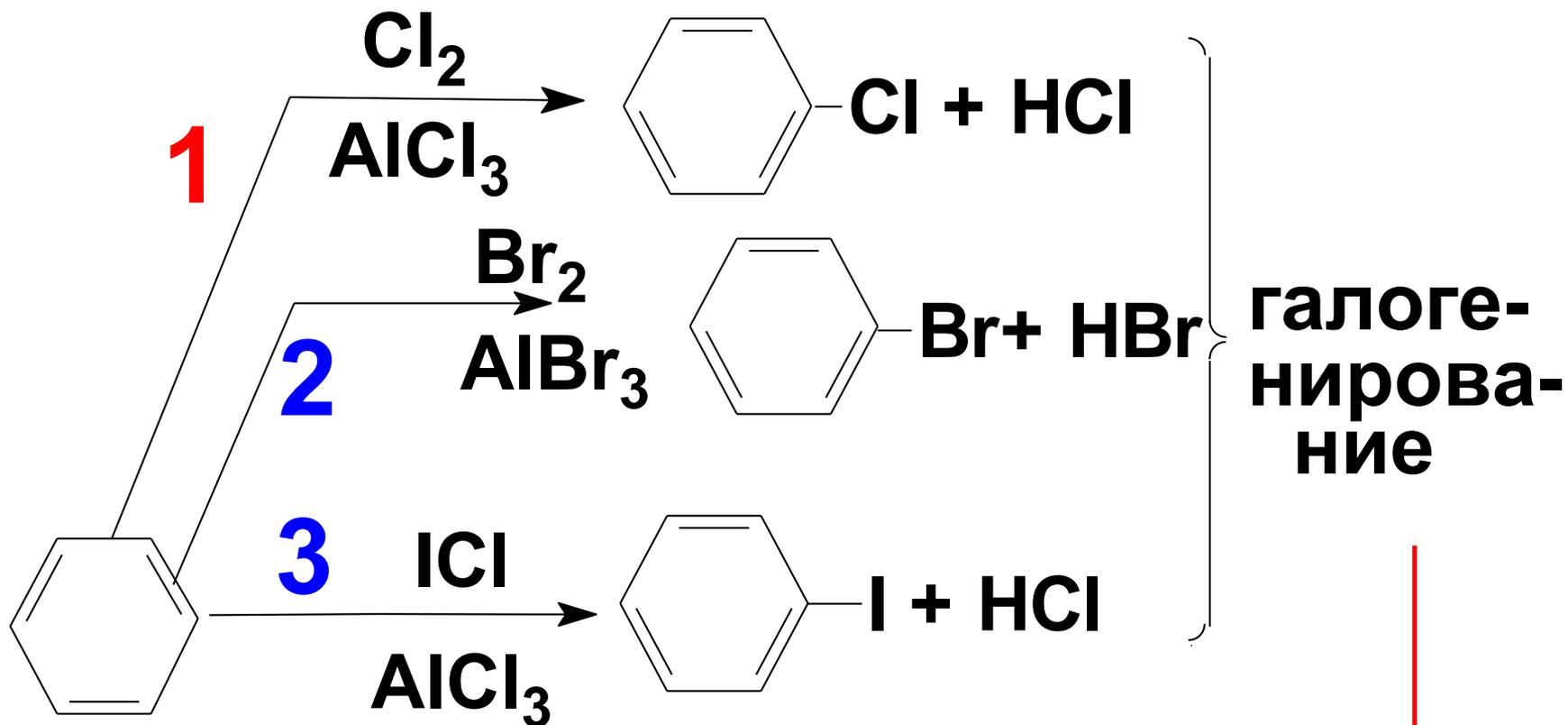
Бензол:

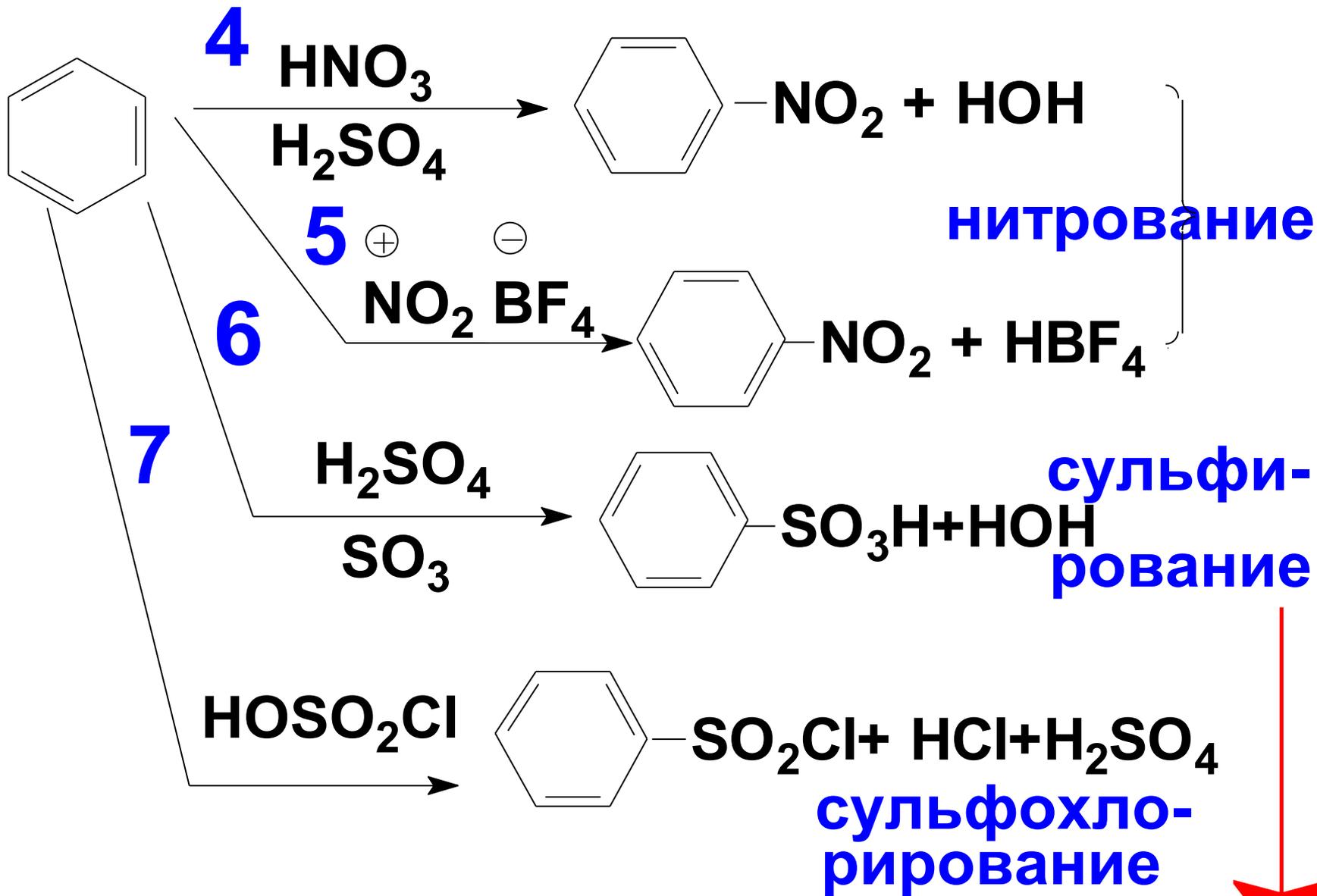
- 1) не дает качественных реакций на кратную связь (не обесцвечивает бромную воду и реактив Вагнера);
- 2) не присоединяет минеральных кислот;
- 3) не склонен к реакциям полимеризации;
- 4) в реакции присоединения вступает только в жестких условиях с разрушением ароматической системы;
- 5) наиболее характерны **реакции электрофильного замещения (S_E -реакции)**, в которых сохраняется устойчивая ароматическая система, а не радикального замещения.

Для аренов характерны:

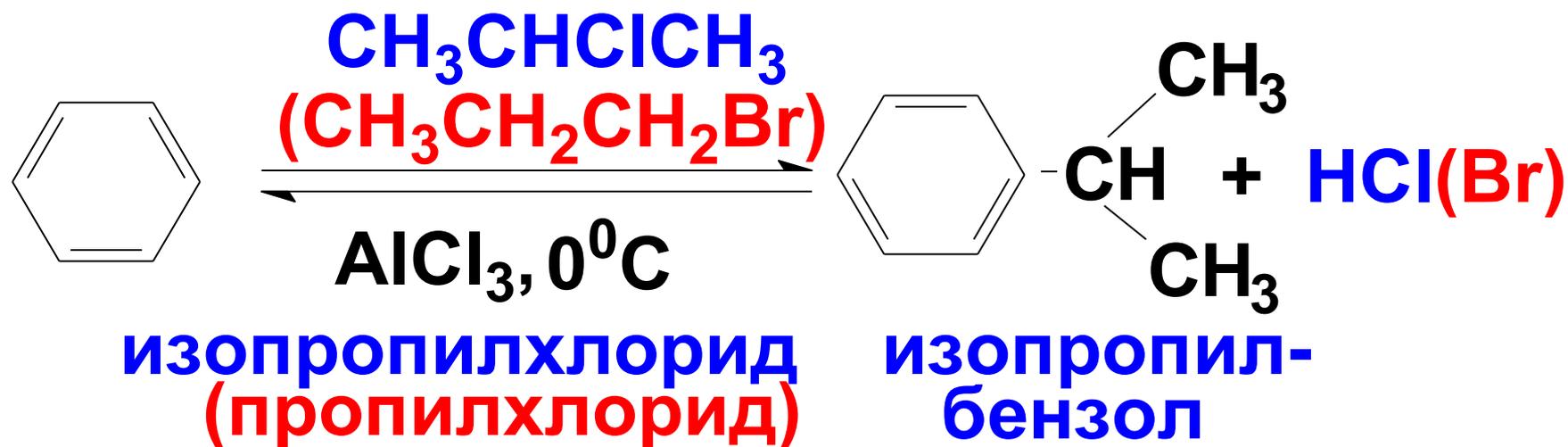
- Реакции электрофильного замещения (S_E).
- Реакции по боковым цепям аренов.
- Реакции с разрушением ароматической системы и др.
- Для некоторых производных – S_N -реакции

S_EAr -реакции

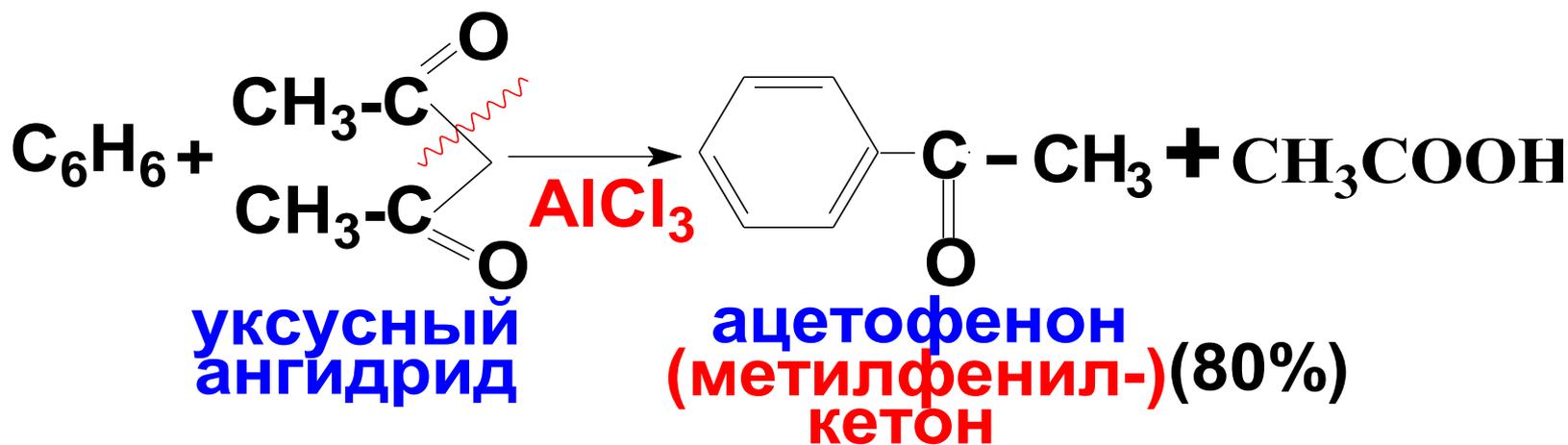
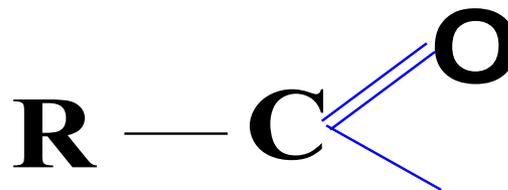


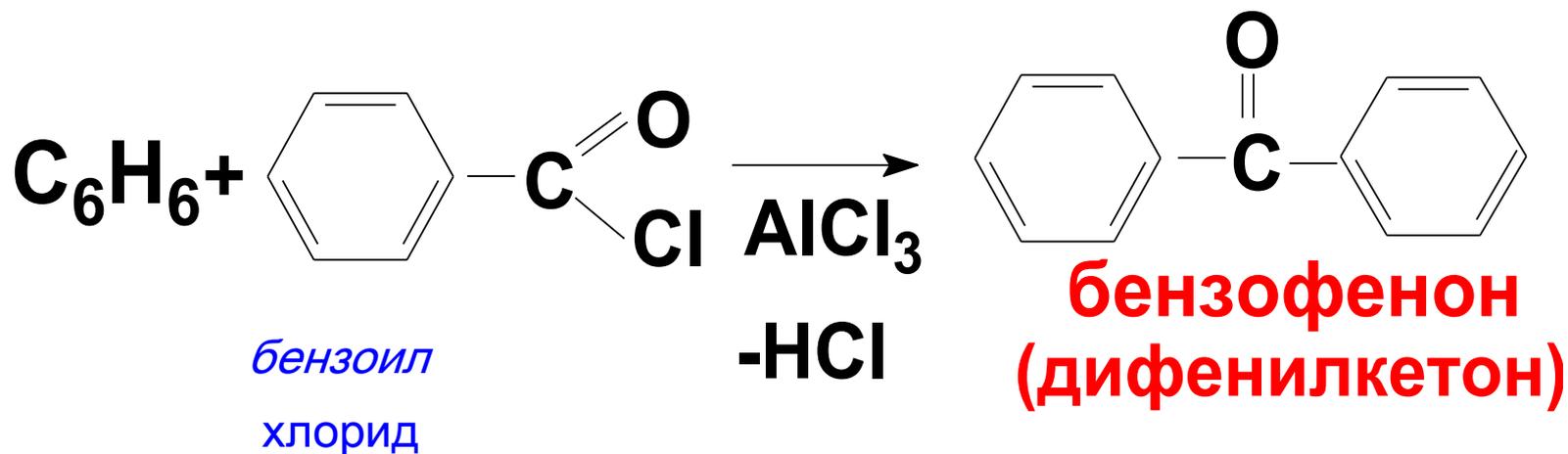
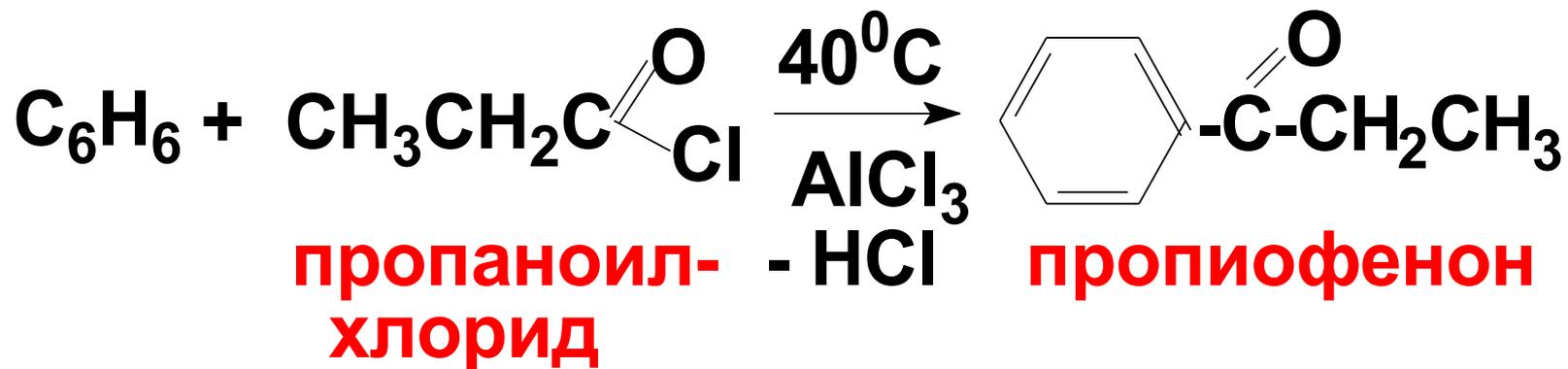


8. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



9. Реакции ацилирования – замещение атома Н в кольце на ацильный (кислотный) остаток

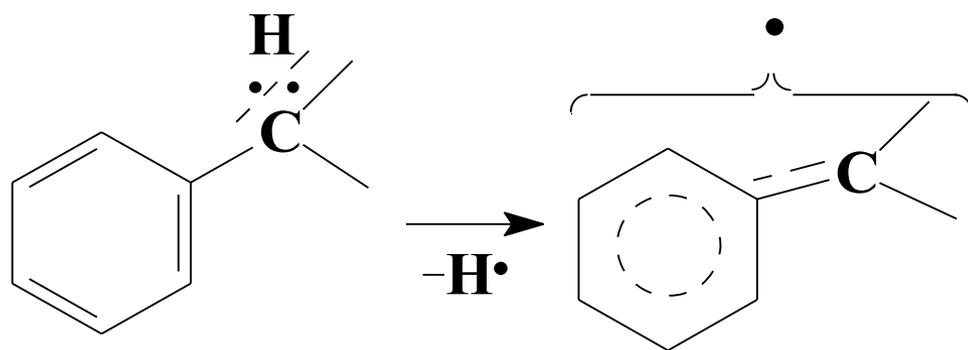




РЕАКЦИИ АРЕНОВ ПО БОКОВОЙ ЦЕПИ

Арены с насыщенной боковой цепью.

Реакции преимущественно идут по **бензильному положению**, т. е. по С-атому, соседнему с бензольным кольцом.



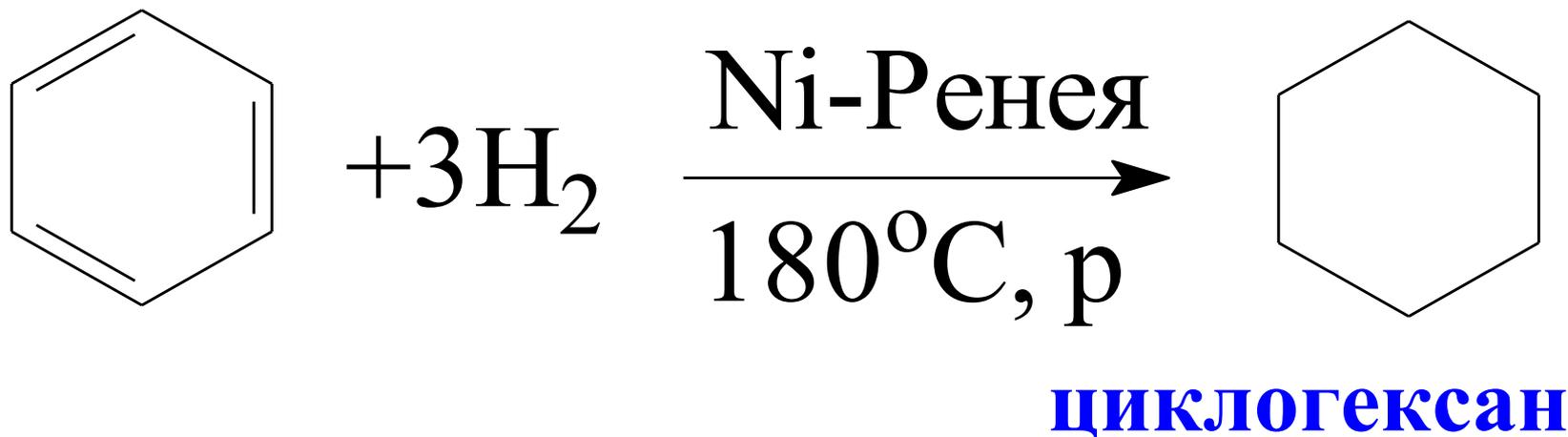
Скорость замещения бензильного Н в 3,3 выше, чем у третичного атома углерода в алканах. Это объясняется более высокой стабильностью бензильного радикала.

РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С РАЗРУШЕНИЕМ АРОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

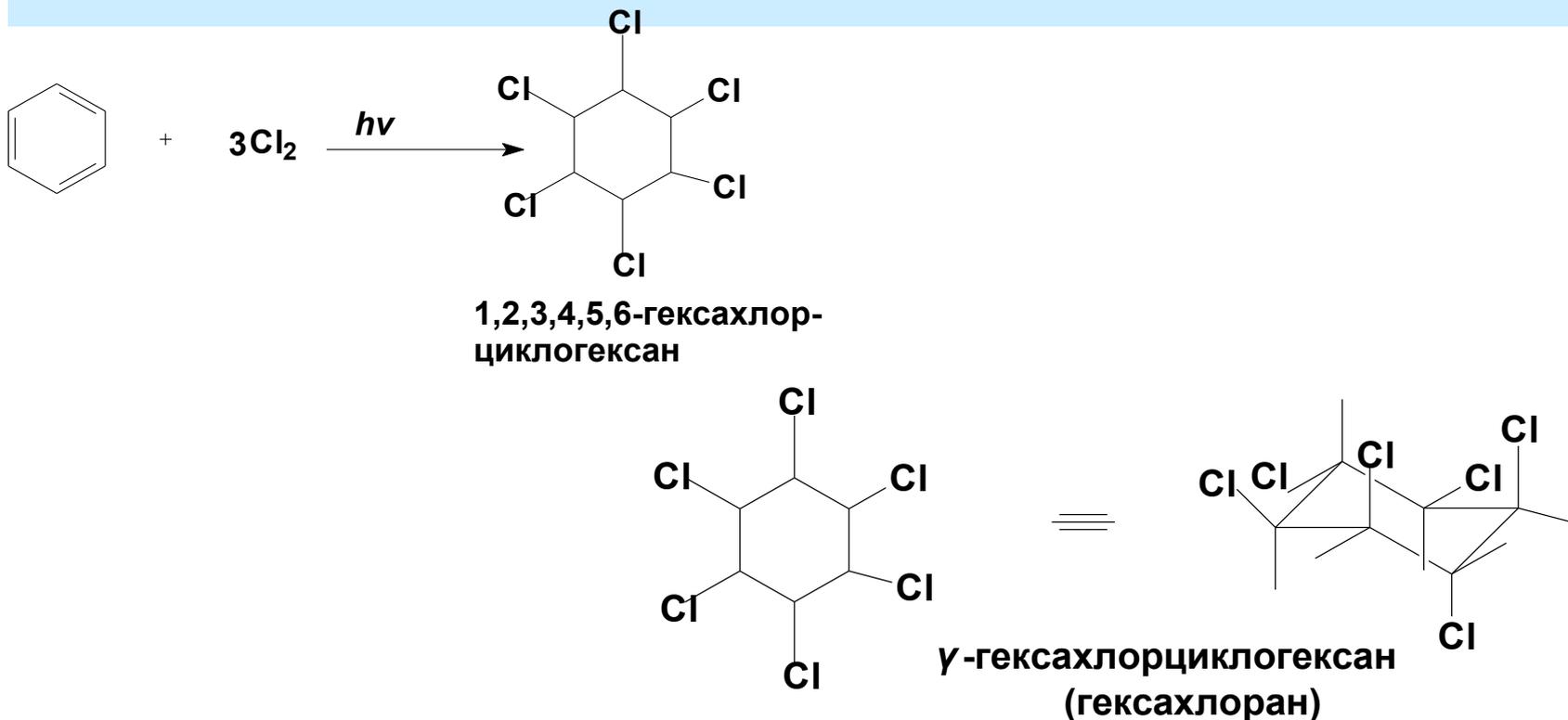
Для проведения этих реакций необходимы жесткие условия: повышенная температура, давление, присутствие катализаторов, УФ-облучение.

При этом идет присоединение сразу трех молей реагента.

1. Гидрирование.

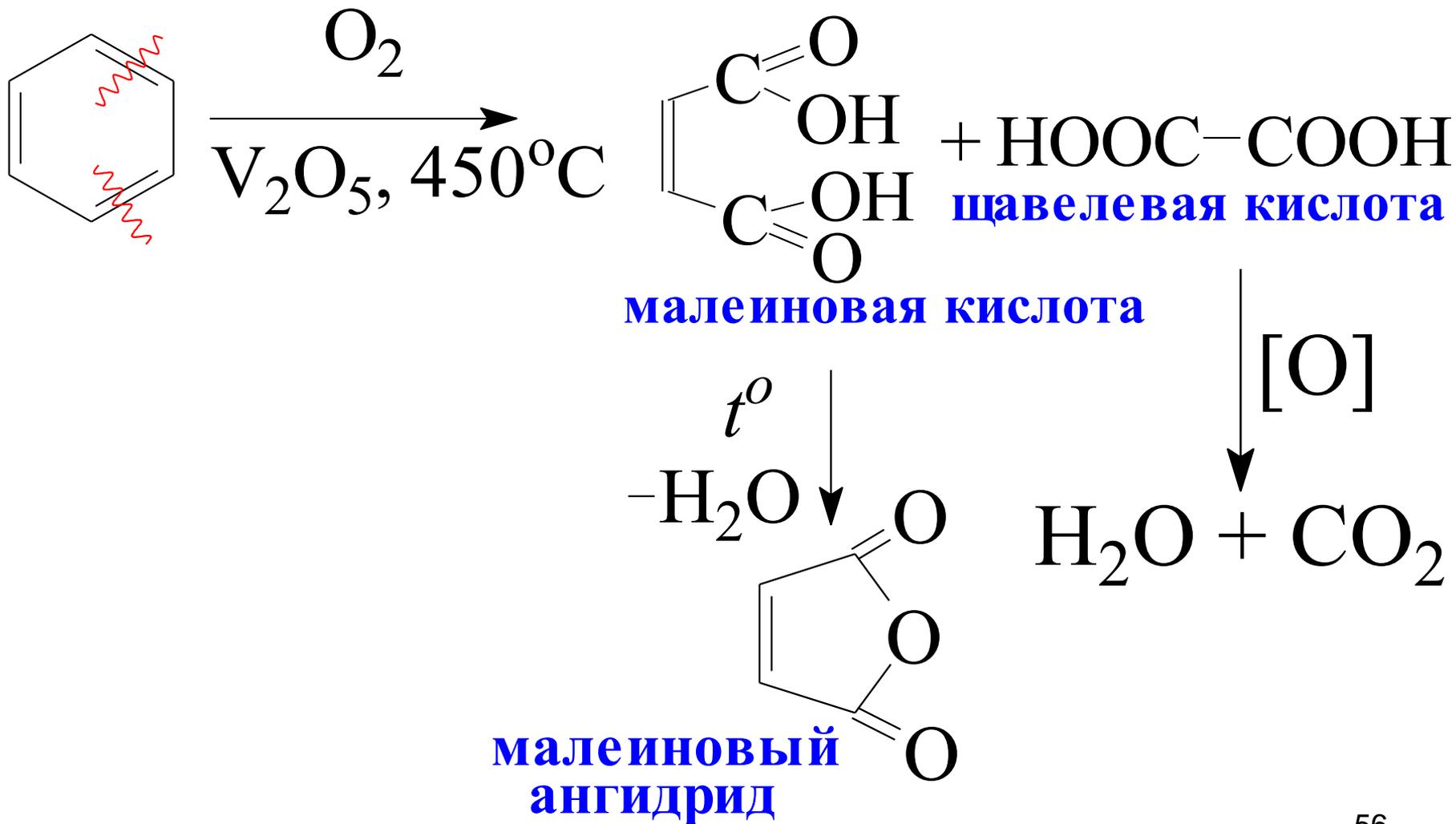


2. Галогенирование.

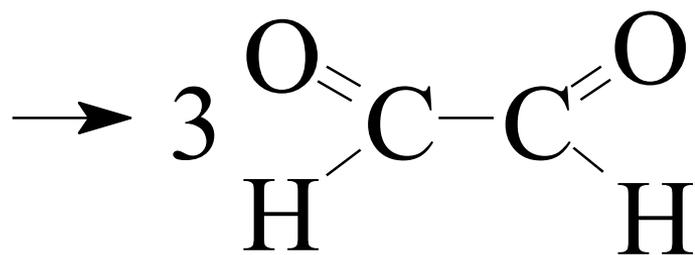
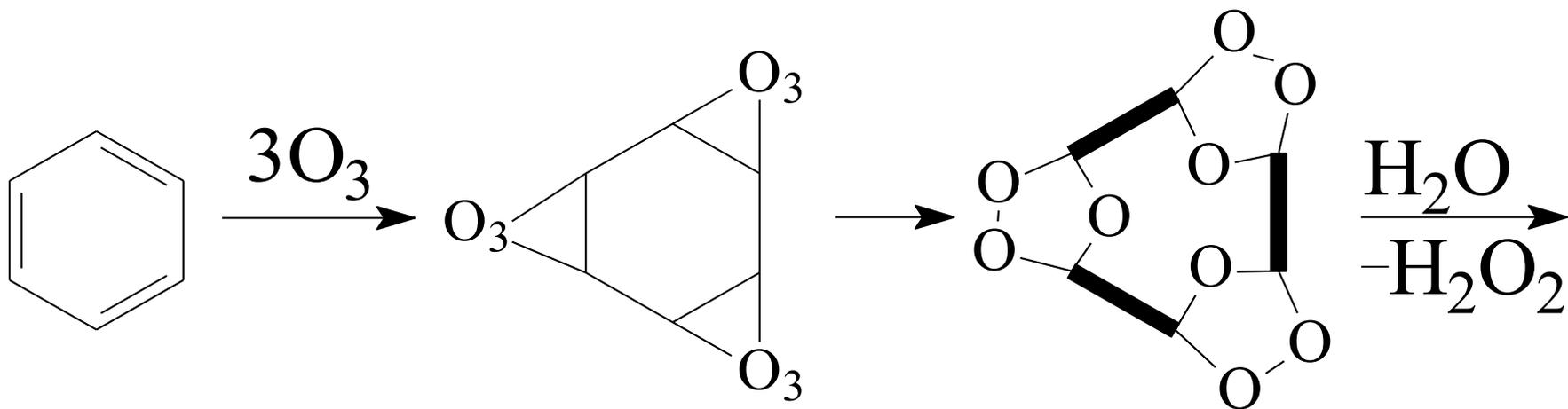


*Гексахлоран использовался ранее в качестве инсектицида.
Это сильный пищевой и дыхательный яд
(10^{-12}г – смертельная доза для мух).*

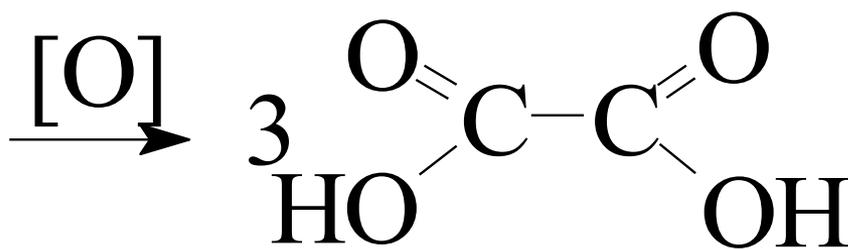
3. Окисление бензола



4. Озонирование



ГЛИОКСАЛЬ



ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА