

Уральский государственный
аграрный университет

Л-14

д.х.н., проф. Хонина Татьяна Григорьевна

Органическая химия

Ароматические углеводороды

Екатеринбург, 2019

План

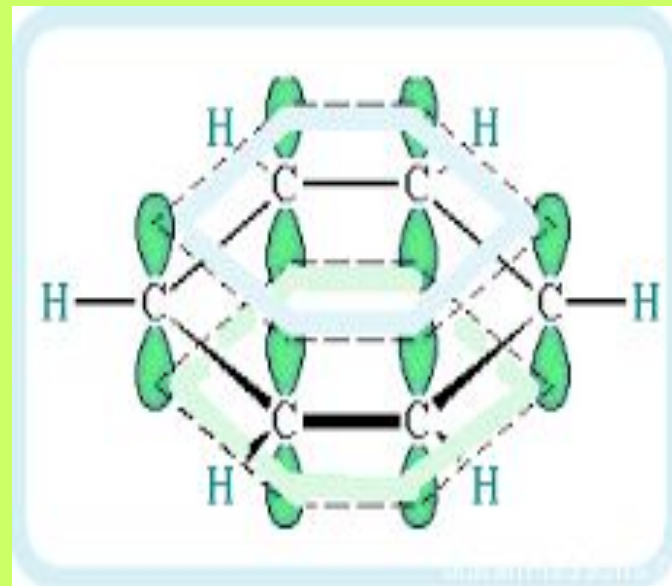
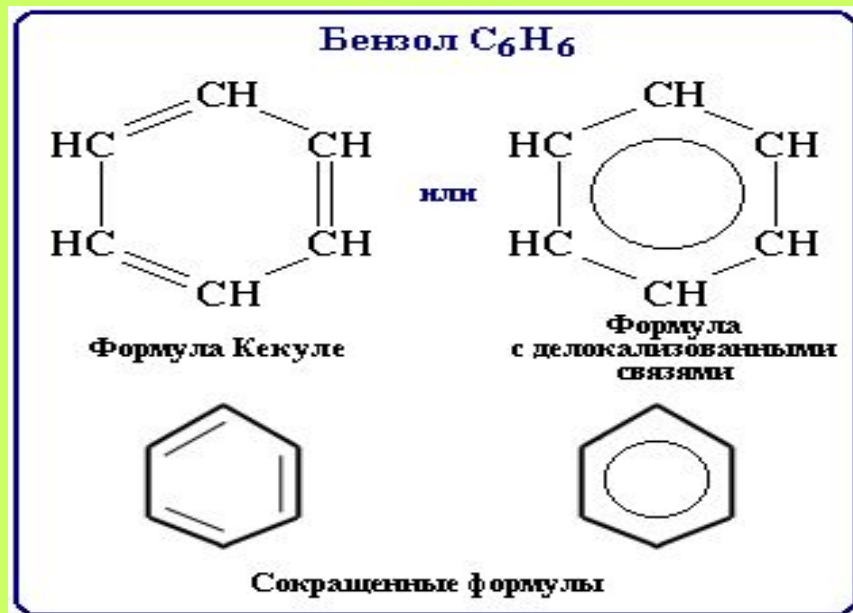
- 1. Понятие ароматичности. Правило Хюккеля.**
- 2. Номенклатура и изомерия производных бензола.**
- 3. Методы получения бензола.**
- 4. Химические свойства бензола.**
- 5. Применение бензола.**

П.1. Понятие ароматичности. Правило Хюккеля

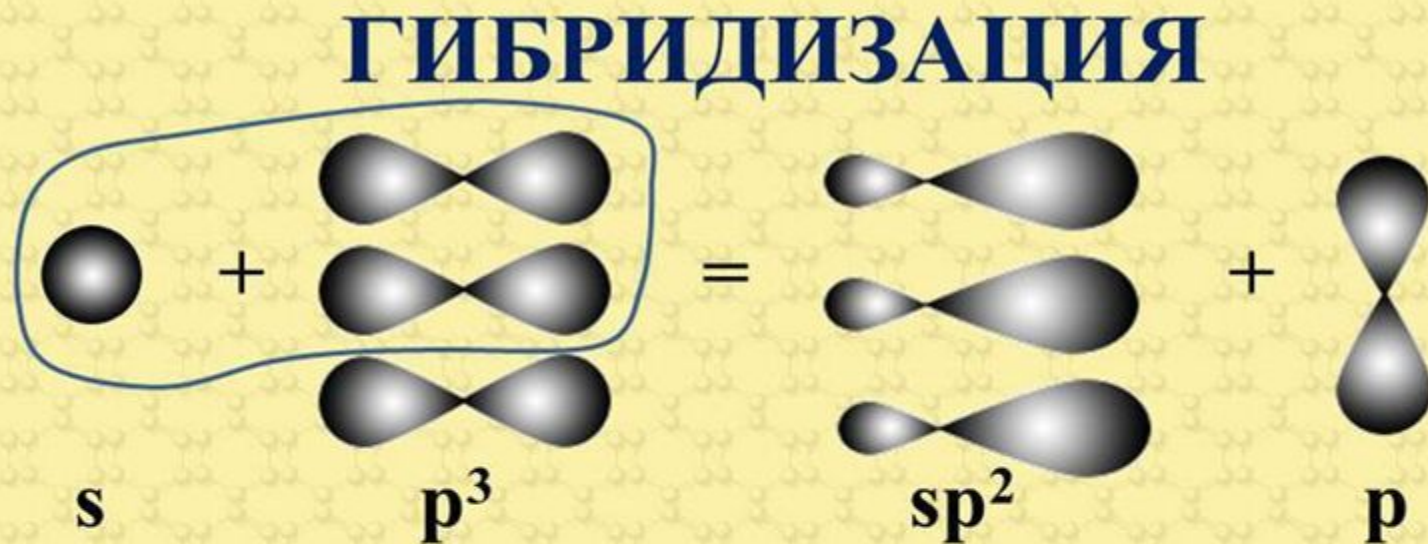
АРЕНЫ

Ароматические соединения (арены) – циклические органические соединения, которые имеют в своем составе ароматическую систему. Основным отличительным свойством являются повышенная устойчивость и, несмотря на ненасыщенность, склонность к реакциям замещения, а не присоединения.

Ароматические углеводороды имеют общую формулу $C_n H_{2n-6}$



Строение молекулы бензола



- Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, т.е. гибридизации подвергаются $1s$ - и $2p$ -облака и одно p -облако сохраняет форму объемной восьмерки.

Правило Хюккеля

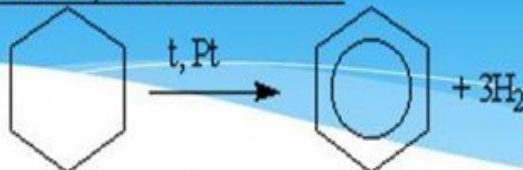
Для образования устойчивой ароматической системы необходимо, чтобы p -электроны формально группировались в 3, 5, 7 и т. д. двойных связей; математически это выражается **правилом Хюккеля**: повышенной термодинамической стабильностью обладают циклические соединения, имеющие плоское строение и содержащие в замкнутой системе сопряжения $(4n + 2)$ электронов, где n – натуральный ряд чисел.

Примеры: нафталин, пиррол (написать на доске)

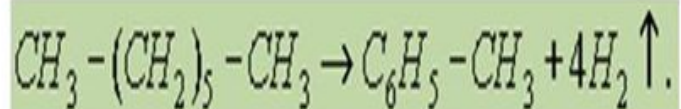
Методы получения бензола

Способы получения.

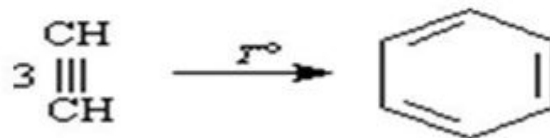
1. Дегидрирование циклоалканов.



2. Дегидроциклизация (ароматизация алканов):



3. Получение бензола тримеризацией ацетилена.



4. Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:



Химические свойства

Обладея 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.

Электрофильное замещение (S_E) – механизм реакции взаимодействия ароматических углеводородов с молекулами, содержащими электрофильные частицы.

Примеры электрофильных частиц: Cl^+ , NO_2^+ , CH_3^+ .

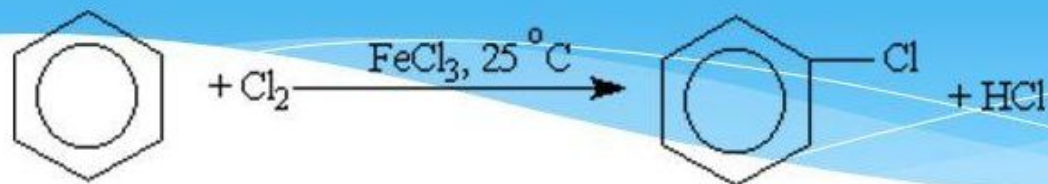


I стадия: образование π -комплекса, в котором электрофильная частица X^+ притягивается к π -электронному облаку бензольного кольца.

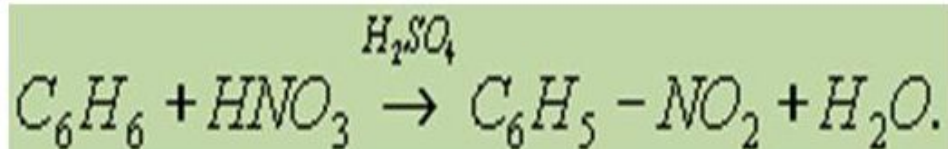
II стадия (лимитирующая): образование σ -комплекса. Два электрона из p -системы идут на образование σ -связи $\text{C}-\text{X}$. При этом ароматичность кольца нарушается. Атом углерода, соединившись с электрофилом X , переходит из sp^2 - в sp^3 -гибризованное состояние и выходит из системы сопряжения. В системе сопряжения остаются 4 p -электрона, которые делокализованы на 5-ти углеродных атомах кольца (заряд +1).

III стадия: отщепления протона H^+ , и восстановление ароматичности кольца, поскольку два электрона связи $\text{C}-\text{H}$ переходят в π -систему кольца.

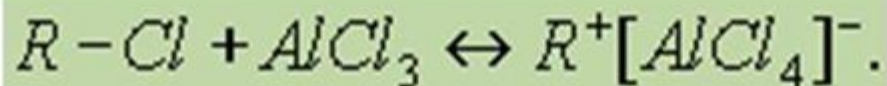
1. Галогенирование. Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 . В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:



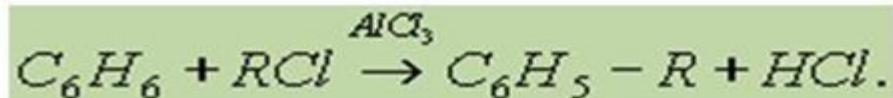
2. Нитрование. Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой *нитрующей смеси* (смесь концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:



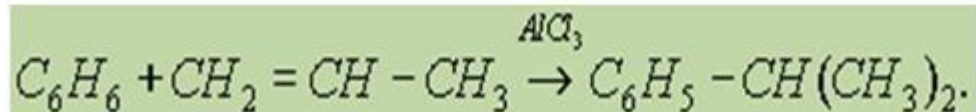
3. Алкилирование по Фриделю—Крафтсу. В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов RCl в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации молекулы RCl с образованием электрофильной частицы:



В зависимости от строения радикала в галогеналкане можно получить разные гомологи бензола:



4.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:



Правила ориентации (замещения) в бензольном кольце.

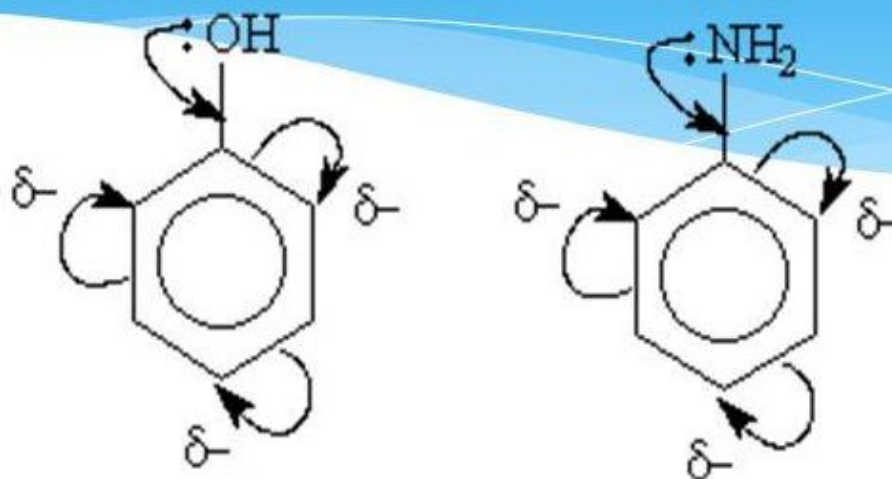
- Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.
- В молекулах, имеющих только σ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через *индуктивный эффект*. В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие *мезомерного эффекта*.
- *Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе p -связей, называется мезомерным (M) эффектом.*
- В молекуле бензола π -электронное облако распределено равномерно по всем атомам углерода за счет сопряжения. Если же в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, это равномерное распределение нарушается и происходит перераспределение электронной плотности в кольце. Место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного):

1. электронодонорные

2. электроноакцепторные.

Электронодонорные заместители проявляют +M- и +I- эффект и *повышают электронную плотность в сопряженной системе*. К ним относятся гидроксильная группа —ОН и аминогруппа —NH₂. Неподеленная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с π-электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная *плотность сосредоточивается в орто- и пара-положениях*:

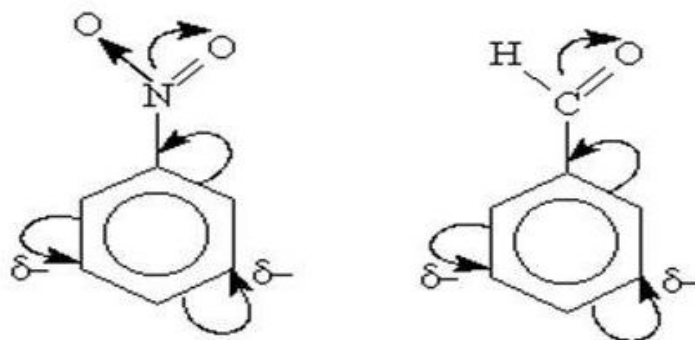


Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +I-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π -электронной плотности.

Электроноакцепторные заместители проявляют -M-эффект и снижают электронную плотность в сопряженной системе.

К ним относятся нитрогруппа $-\text{NO}_2$, сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$, альдегидная $-\text{CHO}$ и карбоксильная $-\text{COOH}$ группы.

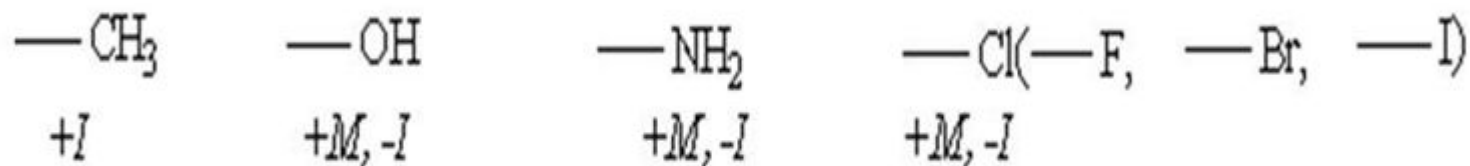
Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в **мета**-положениях:



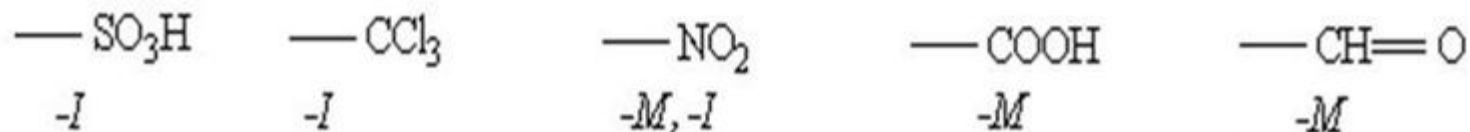
Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например, $-\text{CCl}_3$) проявляют -I-эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

Закономерности преимущественного направления замещения в бензольном кольце называют **правилами ориентации**.

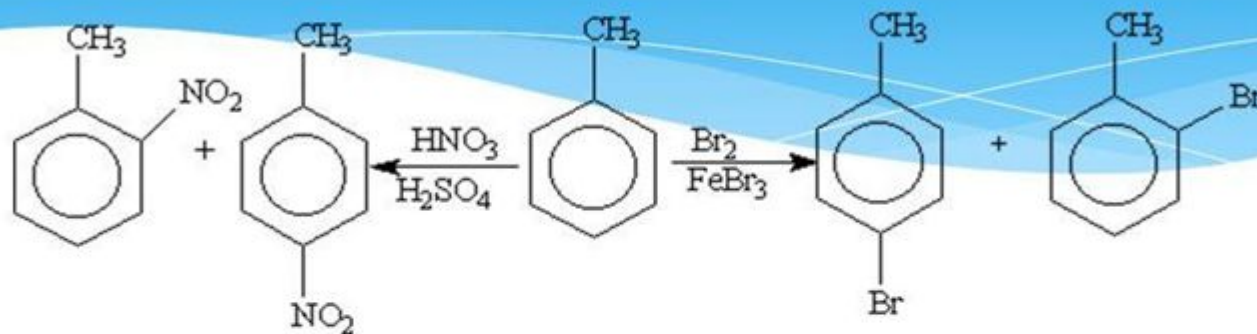
Заместители, обладающие $+I$ -эффектом или $+M$ -эффектом, способствуют электрофильному замещению в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) первого рода*:



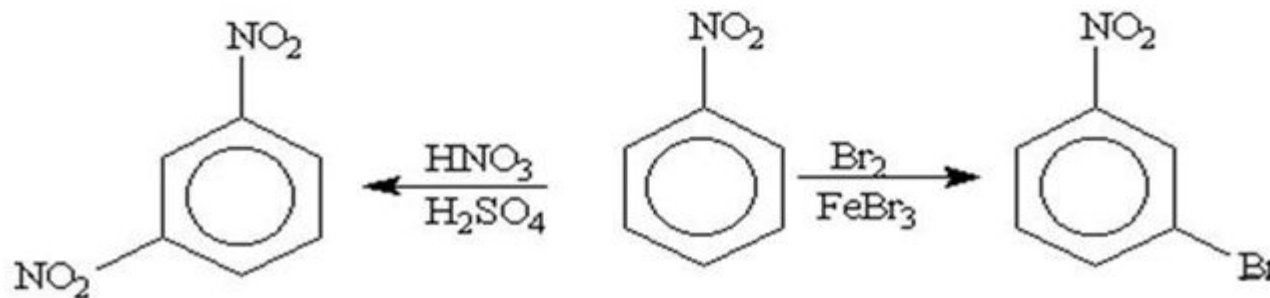
Заместители, обладающие $-I$ -эффектом или $-M$ -эффектом, направляют электрофильное замещение в *мета*-положения бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) второго рода*:



Толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромруется в *пара*- и *орто*-положения:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромруется в *мета*-положение:

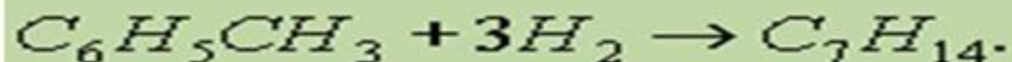
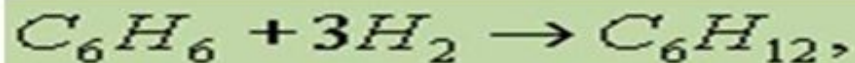


Т а б л и ц а 4. Влияние заместителей на ароматическое кольцо

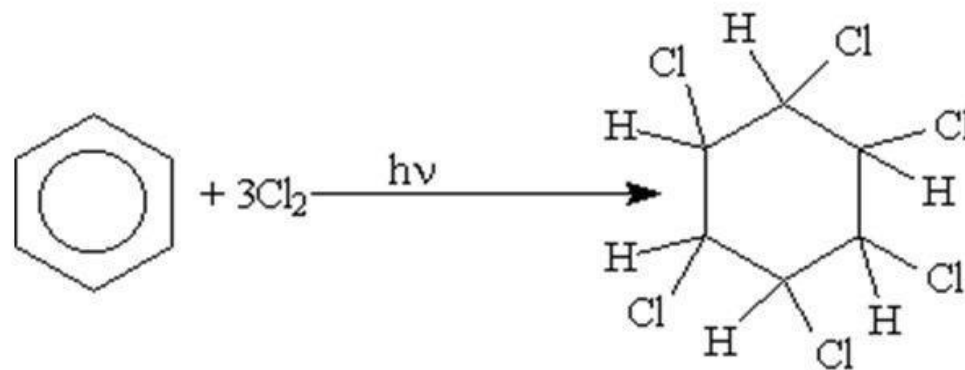
Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	—CH ₃ , метил	+I	I	2-, 4-, 6-
Фенол	—OH, гидроксил	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Анилин	—NH ₂ , аминогруппа	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	—Cl, хлор	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Трифторметилбензол	—CF ₃ , трифторметил	-I	II	3-, 5-
Бензойная кислота	—COOH, карбоксил	-I, -M	II	3-, 5-
Нитробензол	—NO ₂ , нитрогруппа	-I, -M	II	3-, 5-
Бензальдегид	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ карбонильная группа	-I, -M	II	3-, 5-

Реакции присоединения к аренам приводят к разрушению ароматической системы и требуют больших затрат энергии, поэтому протекают только в жестких условиях.

1. *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:

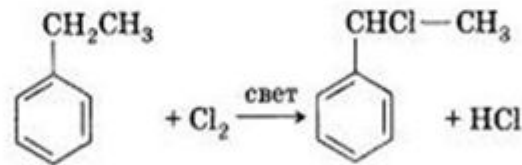


2.Радикальное галогенирование. Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму *только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения*. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует *твердый продукт* — гексахлорциклогексан (*гексахлоран*) $C_6H_6Cl_6$:

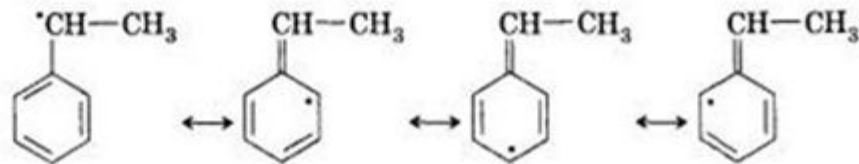


Реакции по алкильному заместителю

Метильная группа проявляет положительный индуктивный эффект по отношению к бензольному кольцу. Соответственно бензольное кольцо обладает отрицательным индуктивным эффектом по отношению к метильной группе. В результате этого она становится значительно более активной по сравнению с метильной группой в алифатических соединениях. Ал-кильные производные бензола гораздо охотнее и при более мягких условиях вступают в реакции свободнорадикального замещения (например, хлорирования) на свету, причем замещается водород в основном при атоме, который непосредственно присоединен к бензольному кольцу:



Дело в том, что свободный радикал с неспаренным электроном у этого атома стабилизируется за счет распределения электрона по атомам ароматической системы (делокализации).



Применение бензола

