

Тема 8: Ароматические углеводороды (арены)

1. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля
2. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий-катионы, цикlopентадиенильный анион, азулен.
3. Арены. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия
4. Химические свойства аренов
5. Способы получения и практическое использование аренов
6. Конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен, бензпирен).

1. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля.

Единой характеристики, позволяющей надежно классифицировать соединение как ароматическое или неароматическое не существует. Основными характеристиками ароматических соединений являются:

- склонность к реакциям замещения, а не присоединения (определяется легче всего, исторически первый признак, пример — бензол, в отличие от этилена не обесцвечивает бромную воду)
- *Энергетический критерий.* Выигрыш по энергии, в сравнении с системой несопряженных двойных связей. Также называется Энергией Резонанса (усовершенствованный метод — Энергией Резонанса Дьюара) (выигрыш настолько велик, что молекула претерпевает значительные преобразования для достижения ароматичного состояния, например циклогексадиен легко дегидрируется до бензола, двух и трехатомные фенолы существуют преимущественно в форме фенолов (енолов), а не кетонов и т.д.).

Теплота гидрирования бензола

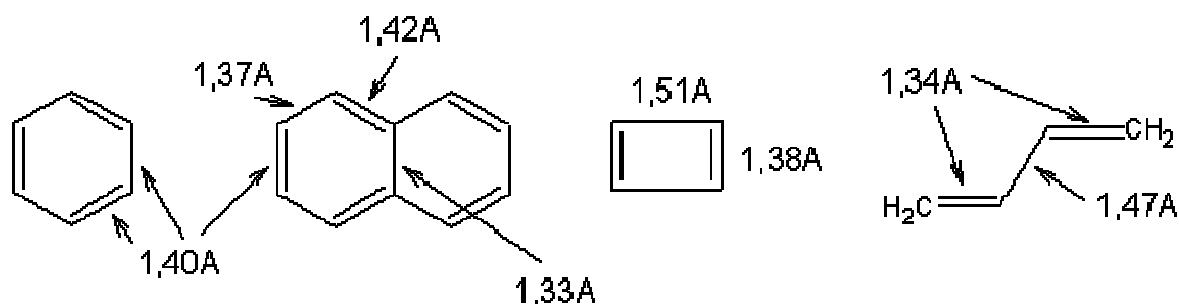
При гидрировании молекулы бензола до циклогексана удельная «теплота» гидрирования (на одну кратную связь) меньше, чем при гидрировании циклогексена:



Гидрирование 3-кратных связей дает $28,6 \times 3 = 85,8 \text{ кКал/моль}$, а бензол выделяет только $49,8 \text{ кКал/моль}$. Разница в $36,6 \text{ кКал/моль}$ представляет уменьшенную на эту величину внутреннюю энергию бензола (называемую **энергией стабилизации, делокализации** или энергией **резонанса**).

- наличие кольцевого магнитного тока (наблюдение требует сложной аппаратуры), этот ток обеспечивает смещение хим-сдвигов протонов, связанных с ароматическим кольцом в слабое поле (7-8 м.д. для бензольного кольца), а протонов расположенных над/под плоскостью ароматической системы — в сильное поле (спектр ЯМР).

• **Структурный критерий** показывает, что в молекулах ароматических соединений не наблюдается альтернирования длин связей, которое хорошо заметно у неароматических соединений:



Впрочем, даже для некоторых соединений, считающихся вполне «ароматическими» (например, нафталин), наблюдается некоторая разница в длинах связей.

• наличие самой плоскости (минимально искаженной), в которой лежат все (либо не все — гомоароматичность) атомы образующие ароматическую систему. При этом кольца пи-электронов, образующиеся при сопряжении двойных связей (либо электронов входящих в кольцо гетероатомов) лежат над и под плоскостью ароматической системы.

Практически всегда соблюдается **Правило Хюккеля**. НО!!! В то же время, в случае пери-сочленения (есть атом(ы), принадлежащий(е) одновременно 3 циклам, то есть возле него нет атомов водорода или заместителей), общее число пи-электронов не соответствует правилу Хюккеля (фенален, пирен, коронен).

В 1931 г. на основании представлений квантовой механики Эрих Хюккель дал определение, позволяющее производить отнесение той или иной системы к ароматической.

Правило Хюккеля гласит:

Ароматической является:

1. плоская,
2. циклическая,
3. сопряженная система,
4. содержащая $(4n + 2)$ p-электронов (где $n = 0, 1, 2, \dots$).

Антиароматические соединения. Система, содержащая $4n$ электронов является антиароматичной их стабильность в циклическом состоянии ниже стабильности открытых аналогов. Поскольку антиароматичность энергетически крайне невыгодна, соединения стараются потерять плоскую структуру (и как результат — отсутствие сопряжения).

Антиароматические системы очень часто

- либо теряют плоскостность цикла (аннулены),

•либо изменяют длины связей (циклопропенил-анион, циклобутадиен), вследствие чего нарушается сопряжение и система перестает быть антиароматической.

Примерами антиароматических соединений могли бы быть

- циклопропенил-анион,
- циклобутадиен,
- циклопентадиенил-катион (4p-система),
- циклооктатетраен (8p-система)
- некоторые из аннуленов.

Аннулены. Для названия полностью сопряженных моноциклических полиенов был введен термин «аннулен» (от лат. *anulus* – кольцо). **Размер цикла аннулена обозначается цифрой в начале названия.** В соответствии с этой номенклатурой, циклобутадиен представляет собой [4]-аннулен, а бензол – [6]-аннулен.

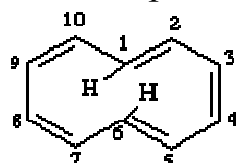
В индивидуальном виде циклобутадиен был идентифицирован в 1972 г. в результате низкотемпературного фотолиза β -лактона 2-гидроксициклобутенкарбоновой кислоты в твердой аргонной матрице:



Циклобутадиен стабилен только в инертной атмосфере ниже -250 °С, а уже при -240 °С происходит димеризация.

Квадратная форма бутадиена нестабильна, так как она должна представлять собой бирадикал. Согласно данным ИК-спектроскопии, реальный циклобутадиен существует в виде энергетически более выгодной формы неравностороннего прямоугольника.

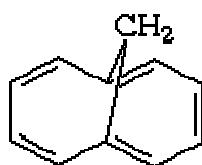
[10]-аннулен, согласно правилу Хюккеля, должен быть ароматическим, если бы он был плоским. На самом же деле, все изомерные циклодекапентаены имеют значительное напряжение, которое препятствует образованию плоской конформации. Даже в наиболее стабильном из них изомере с минимальным угловым напряжением имеет место сильное отталкивание между внутренними атомами водорода, что делает его неплоским. По этой причине ни один из изомерных [10]-аннуленов не является ароматическим углеводородом.



транс,цис,транс,цис,цис-
[10]-аннулен

Однако если два внутренних атома водорода заменить на метиленовую группу, то в 1,6-метано-[10]-аннулене пространственные

препятствия будут устранены. Такие аннулены называются мостиковыми и по своим свойствам являются типичными ароматическими углеводородами.



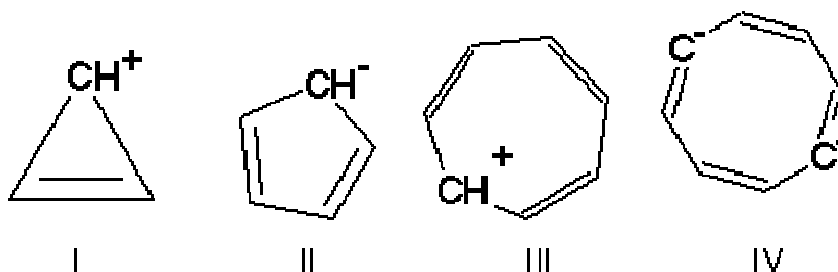
1,6-метано-
[10]-аннулен

2. Небензоидные ароматические системы: циклопропенилий- и тропилий-катионы, циклопентадиенильный анион, азулен.

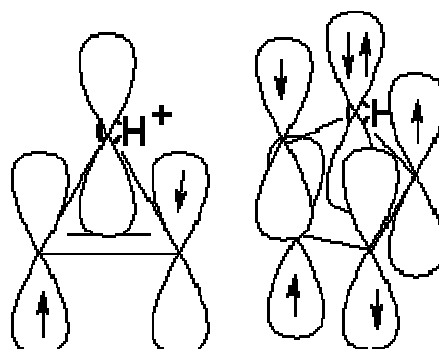
Следует отметить, что в образовании сопряженной системы электронов могут участвовать не только π -электроны, но и **неподеленная электронная пара** или **пустая р-орбиталь**, следовательно, ароматическими могут быть не только нейтральные, но и заряженные частицы – катионы и анионы. Так, были получены устойчивые **катион тропилия** и **анион циклопентадиенилия** (см. небензоидные ароматические соединения).

В качестве примеров небензоидных ароматических систем можно привести:

- циклопропенилий-катион I (2р-электронная система),
- циклопентадиенил-анион II (6р-электронная система),
- циклогептатриенил-катион III (6р-электронная система),
- циклооктатетраенил-дианион IV (10р-электронная система) и т.д.



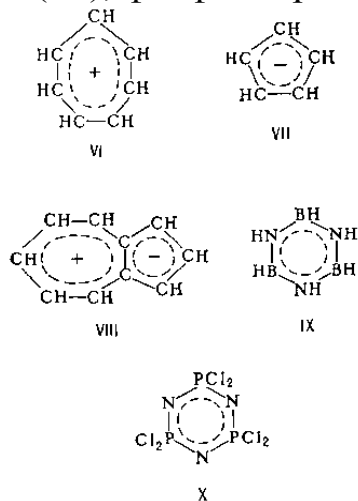
Ниже приведена схема с указанием молекулярных р-орбиталей циклопропенил-катиона и циклопентадиенил-аниона. Стрелками показаны р-электроны ароматической системы:



Небензоидные ароматические соединения обладают заметной устойчивостью, которая обусловлена их ароматическими свойствами. Все

примеры небензоидных ароматических соединений были синтезированы, и таким образом была доказана их ароматичность.

Известны небензоидные ароматические соединения, скелет которых состоит только из атомов углерода; к их числу относятся такие стабильные органические ионы, как **катион тропиля (VI)**, анион цикlopentadiенила (VII), биполярные соединения типа азуленов (VIII) и др. Ароматическими свойствами обладают и некоторые неорганические соединения, например Боразол (IX), фосфонитрилхлорид (X).



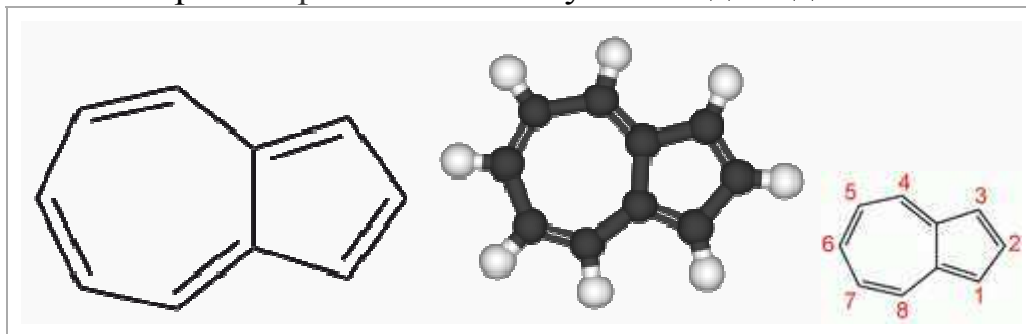
Ароматичность бензоидных и небензоидных соединений, проявляющаяся в способности вступать в реакции электрофильного замещения, соответствует ряду:

анион VII > пиррол > Бензол → пиридин > тропилий

способность к реакциям нуклеофильного замещения изменяется в обратном порядке.

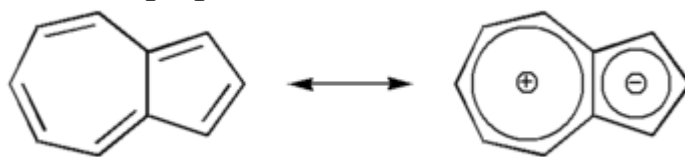
Азулен $C_{10}H_8$

Азулен $C_{10}H_8$ – небензоидное ароматическое соединение, содержащее конденсированную систему из 5- и 7-членного циклов. Является изомером нафталина. Молекула обладает дипольным моментом.



Кристаллическое вещество синего или сине-фиолетового цвета. Нерастворим в воде, растворим в углеводородах, диэтиловом эфире, этаноле. Перегоняется с паром.

Вследствие высокой электронной плотности на 5-членном цикле, азулен обладает относительно высокой химической активностью, легко вступая в реакции с электрофильными агентами.



Хорошо растворяется в серной и фосфорной кислоте с образованием солей (при этом его синяя окраска исчезает). Легко образует π -комплексы с пикриновой кислотой и тринитробензолом.

- При нагревании свыше 300 °С изомеризуется в нафталин.
- Постепенно окисляется кислородом воздуха, а при действии KMnO_4 в кислой среде расщепляется до смеси жидких и газообразных продуктов.

Азулен впервые был получен в 15 веке в виде синего красящего вещества, выделенного из эфирного масла ромашки. Тогда этому ему не придали значения, а вещество не идентифицировали. Вторично азулен был обнаружен в 1863 году французским парфюмером Септимусом Пьессом в тысячелистнике и полыни. Тогда же он и получил свое название. Открыл структуру азулена и осуществил его первый синтез швейцарский химик-органик Леопольд (Лавослав) Ружичка в 1937 году.

Азулен и, особенно его природные, производные достаточно широко используются в парфюмерии и косметике: входят в состав зубных паст, кремов, шампуней и других средств ухода за телом. Азулены обладают противовоспалительной, антиаллергенной и бактериостатической активностью, на чем и основано их применение.

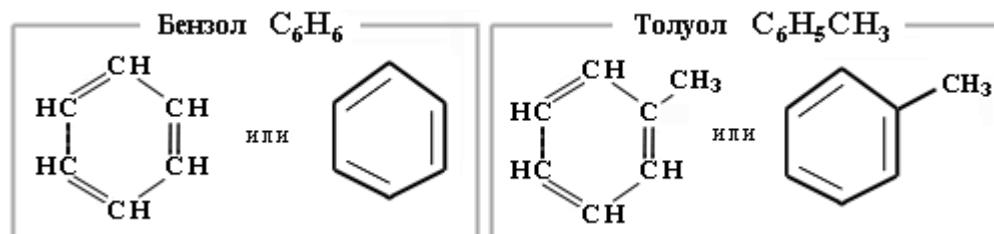
3. Арены. Общая характеристика: строение, номенклатура, изомерия

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

Термин "ароматические соединения" возник давно в связи с тем, что некоторые представители этого ряда веществ имеют приятный запах. Однако в настоящее время в понятие "ароматичность" вкладывается совершенно иной смысл. Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией p -электронов в циклической системе.

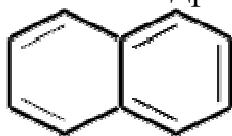
Классификация ароматических соединений:

1. Одноядерные арены:

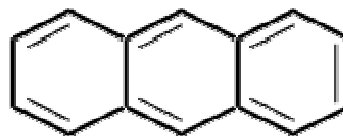


2. Многоядерные арены:

- с конденсированными ядрами

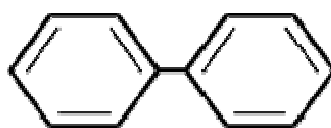


Нафталин

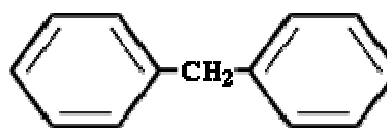


Антрацен

- с неконденсированными ядрами (изолированные полиароматические соединения)



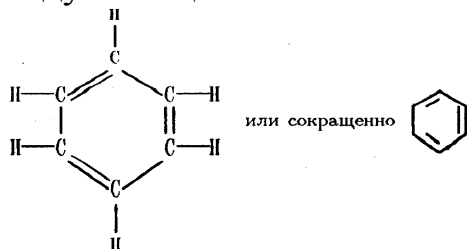
Дифенил



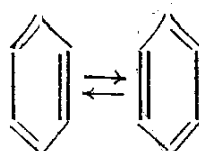
Дифенилметан

3. *Ароматические гетероциклы.* Вследствие многообразия ароматических гетероциклических соединений и их значимости в природе, они будут рассматриваться в отдельной лекции.

Строение бензола чаще всего выражают формулой, предложенной в 1865 году немецким химиком Кекуле.



Он высказал предположение, что 6 углеродных атомов в бензоле образуют цикл, соединяясь друг с другом чередующимися простыми и двойными связями, и, кроме того, каждый из них соединён с 1 атомом водорода. Он считал, что двойные связи в бензоле не неподвижны, а непрерывно перемещаются (осцилируют) в кольце:

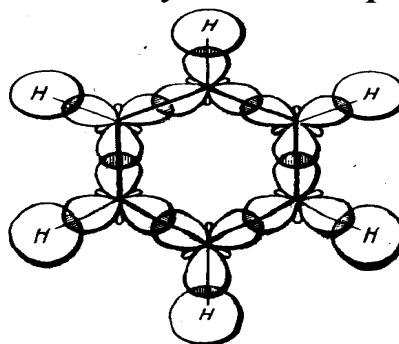


Обе формулы равнозначны и выражают две взаимно переходящие фазы состояния молекулы бензола. Кекуле пришёл к данному выводу, так как было доказано, что двузамещённое производное бензола с заместителями при соседних углеродах может существовать лишь в виде одного ортоизомера. Формула Кекуле имеет недостатки:

- не может объяснить, почему бензол преимущественно вступает в реакции замещения, а не присоединения;

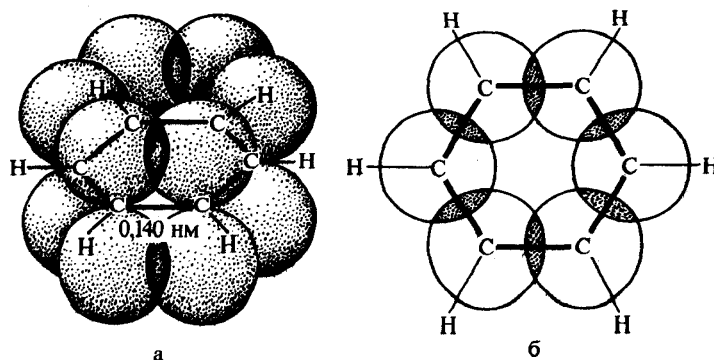
- не может объяснить, почему бензол устойчив к действию окислителей, то есть, не проявляет свойств непредельных соединений.

Согласно современным представлениям молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, все атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация). Не гибридизированные 2р-орбитали (по одному от каждого атома углерода), оси которых перпендикулярны плоскости бензольного кольца, взаимно перекрываются друг с другом. В результате из 6 делокализованных π -электронов образуется *единая устойчивая замкнутая электронная система*.



В результате такого равномерного перекрывания 2р-орбиталей всех 6 углеродных атомов происходит «выравнивание» простых и двойных связей, то есть, отсутствуют классические простые и двойные связи, а длина связи (C-C) в молекуле бензола = 0,14 нм. Равномерное распределение π -электронной плотности между всеми углеродными атомами, обусловленное π -электронным сопряжением и является причиной высокой устойчивости молекулы бензола.

Главной особенностью ароматических соединений является равномерное распределение π -электронной плотности в молекуле. Наличие делокализованной системы π -электронов в молекуле – основной признак ароматичности.



В настоящее время нет единого способа графического изображения молекулы бензола с учётом его реальных свойств. Практически это сделать невозможно. Но чтобы подчеркнуть выровненность π -

электронной плотности в молекуле бензола используют следующие формулы:

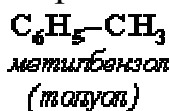


Номенклатура. Общая формула гомологов бензола (C_nH_{2n-6}). Гомологи представляют собой производные бензола, образованные в результате замещения атомов водорода бензольного ядра предельными углеводородными радикалами.

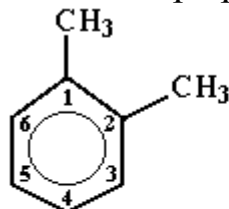
1. **Тривиальная номенклатура.** Широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т.п.):

- винилбензол – стирол;
- метилбензол – толуол;
- диметилбензол – ксилол;
- изопропилбензол – кумол.

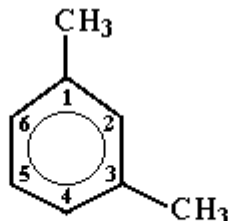
2. **Международная номенклатура.** Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень):



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. Например:



1,2-диметилбензол



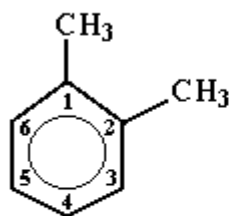
1,3-диметилбензол



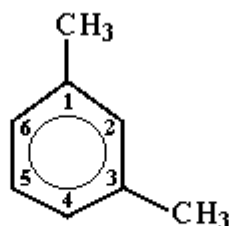
1,4-диметилбензол

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: *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-).

1,2-Диметилбензол

*орто*-ксилол
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол

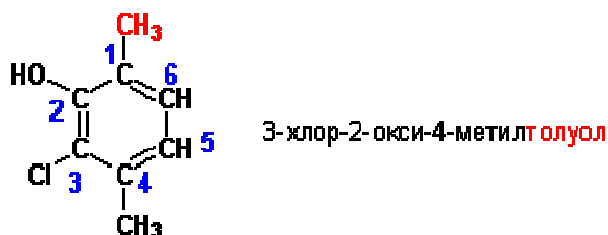
*мета*-ксилол
(*м*-ксилол)

1,4-Диметилбензол

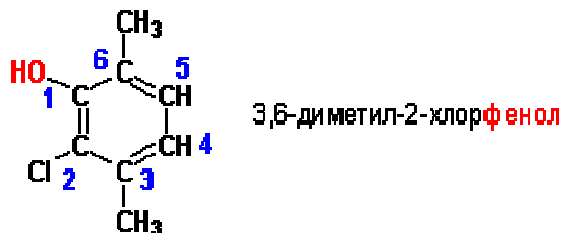
*пара*-ксилол
(*п*-ксилол)

Те же соединения можно назвать и как производные гомологов бензола или соединений, имеющих свои тривиальные названия (толуол, фенол, бензонитрил). Те же соединения в этом случае получают наименования, соответственно: 3,6-диметил-2-хлор-фенол, 2,4-диметилтолуол и 2,4-диметилбензонитрил.

Обратите внимание, как меняется нумерация атомов кольца, если в основу берется тривиальное название производного бензола. В случае фенола гидроксигруппа получает номер 1 и далее кольцо нумеруется от нее в таком направлении, чтобы получилась минимальная сумма номеров заместителей:



То же самое соединение можно назвать, как производное фенола:



Обратите внимание на изменение порядка нумерации кольца при наименовании по разным основаниям.

- Ароматические одновалентные радикалы имеют общее название "*арил*". Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений два:

C_6H_5 - (*фенил*) и $C_6H_5CH_2$ - (*бензил*).

C_6H_5 - - фенил;

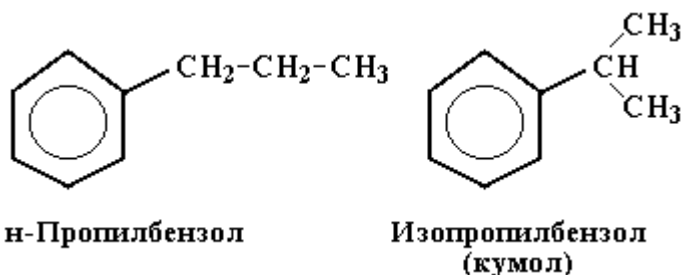
$C_6H_5CH_2$ - - бензил;

C_6H_5CH < - бензилиден;

C_6H_4 < - фенилен

Изомерия (структурная):

- 1) положения заместителей для *ди*-, *три*- и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы);
- 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:

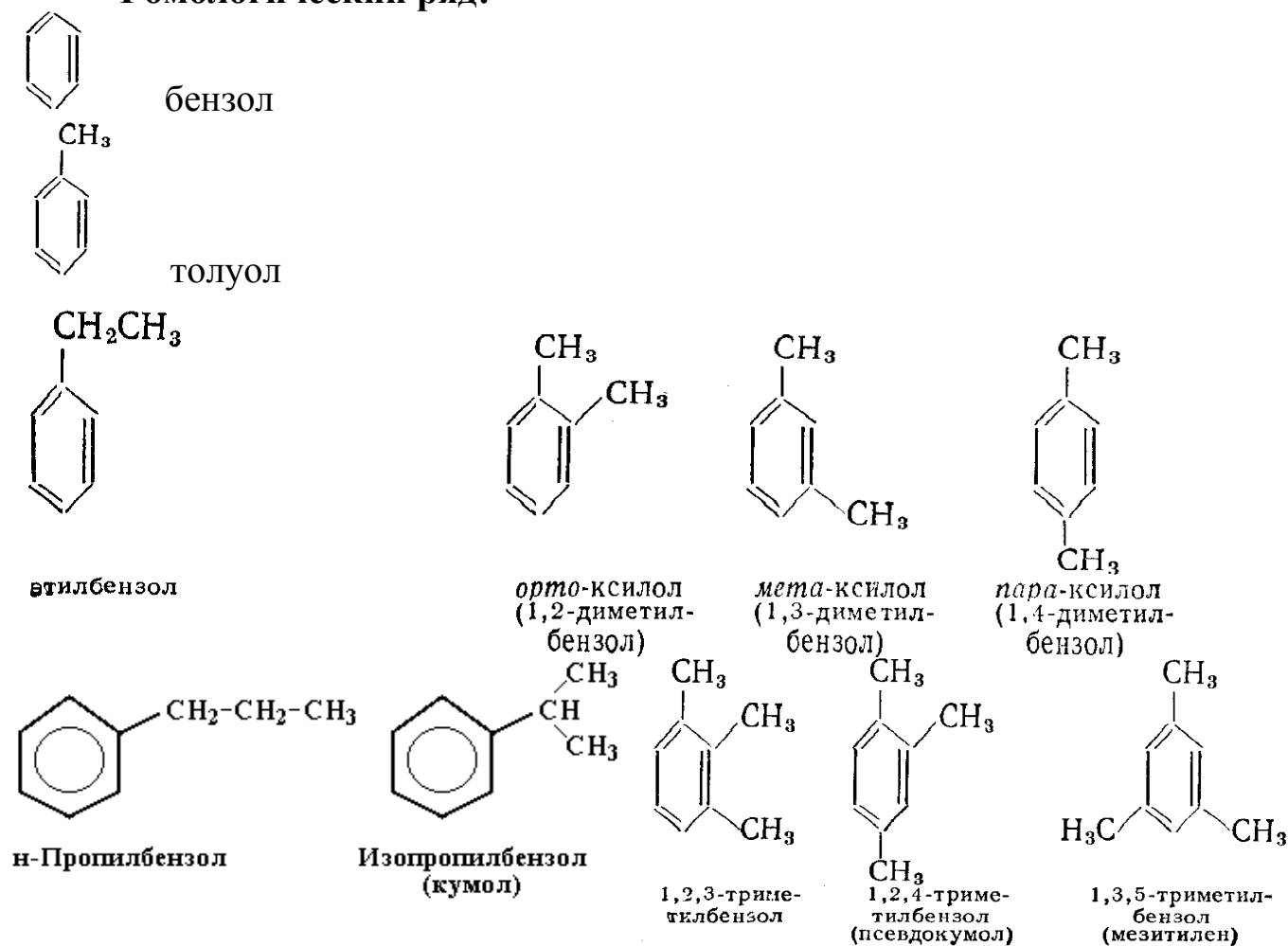


- 3) изомерия заместителей R, начиная с R-C₂H₅.

Например, молекулярной формуле C₈H₁₀ соответствуют 4 изомера: три ксилола CH₃-C₆H₄-CH₃ (*о*-, *м*-, *п*-) и этилбензол C₆H₅-C₂H₅.

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

Гомологический ряд:



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 (поражает почки, печень, костный мозг, кровь).

Низшие члены гомологического ряда бензола чаще всего жидкости с характерным запахом. С повышением молекулярной массы увеличивается температура кипения, причём о-изомеры обычно кипят при более высокой температуре, чем п-изомеры.

Углеводороды, в состав которых входит не более одного бензольного кольца, обычно легче воды.

4. Химические свойства аренов

По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести р-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 р-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].

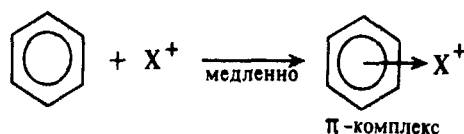
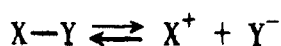
Другие реакции (присоединение, окисление), в которых участвуют делокализованные углерод-углеродные связи бензольного кольца и нарушается его ароматичность, идут с трудом.

А) РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

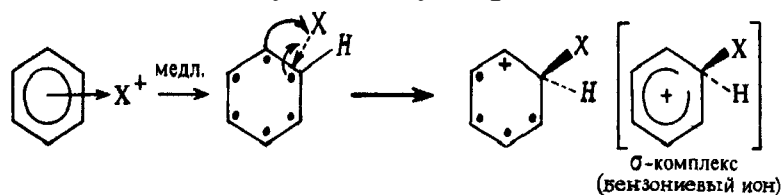
Электрофильное замещение в бензольном кольце.

Механизм реакций замещения (S_E). Механизм этих реакций в ароматическом ряду имеет много общего с механизмом электрофильного присоединения у этиленовых углеводородов. В обоих случаях процесс носит ионный характер и является трёхстадийным. У ароматического кольца имеются подвижные π -электроны, способные активно взаимодействовать с атакующими электрофильными реагентами.

1 стадия – образование π -комплекса в результате взаимодействия π -электронной системы бензольного кольца с положительно заряженной частицей:

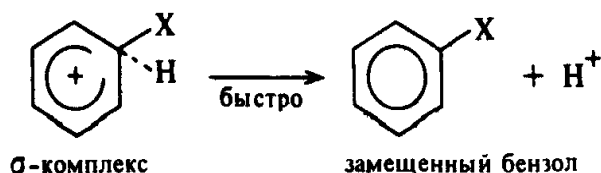


2 стадия – переход π -комплекса в σ -комплекс (бензониевый ион) в результате выделения из системы шести π -электронов двух электронов для образования новой ковалентной связи C-X. Оставшиеся четыре π -электрона распределяются между пятью углеродными атомами:

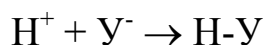


σ -комплекс – промежуточное образование лишённое ароматичности. Из шести углеродных атомов, из которых один находится в состоянии sp^3 -гибридизации, а пять других – в sp^2 -гибридизации. Атом или группа атомов X и атом водорода у sp^3 -гибридного атома углерода расположены в плоскости перпендикулярной плоскости бензольного кольца.

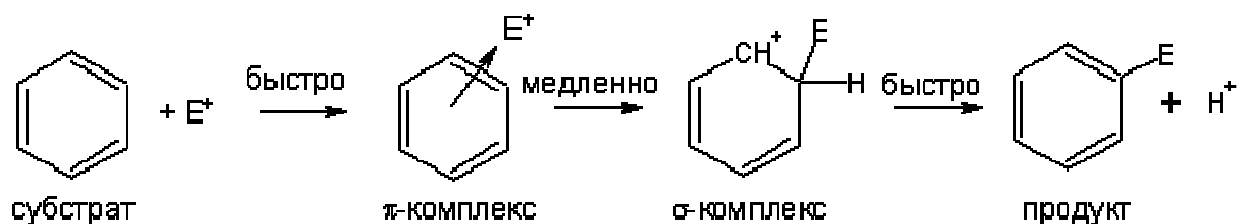
3 стадия состоит в быстром отщеплении протона водорода, которая приводит к стабилизации σ -комплекса и восстановлению ароматической структуры:



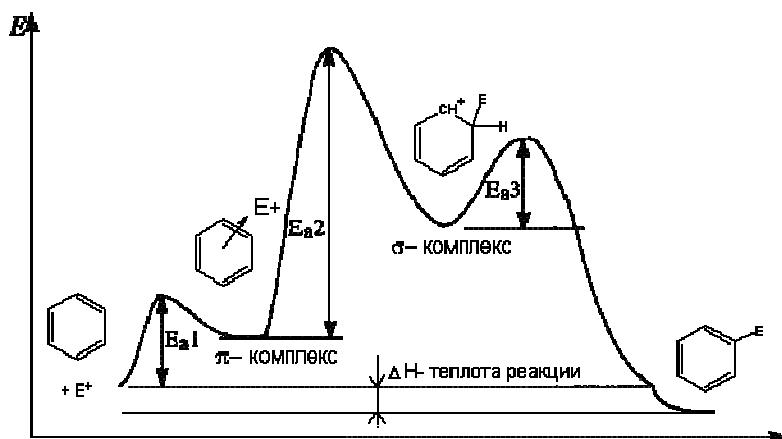
Отщепившийся протон водорода связывается с присутствующим в реакционной смеси атомом Y^- :



Наиболее типичная схема реакции ароматического электрофильного замещения:

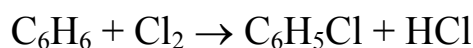
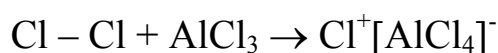


Энергетический профиль реакции электрофильного замещения (E_a – энергия активации соответствующей стадии).

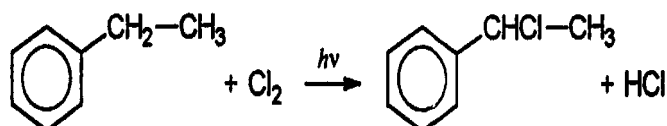


Реакции электрофильного замещения бывают необратимые и обратимые. На рисунке показана энергетическая схема, характерная для необратимой реакции. Энергетическая схема обратимой реакции отличается тем, что максимумы (между энергией сигма-комплекса) примерно одинаковы по величине.

1. Реакция галогенирования. Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором и бромом в присутствии катализаторов AlCl_3 или FeCl_3 . Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена, с образованием из неё электрофильной частицы:



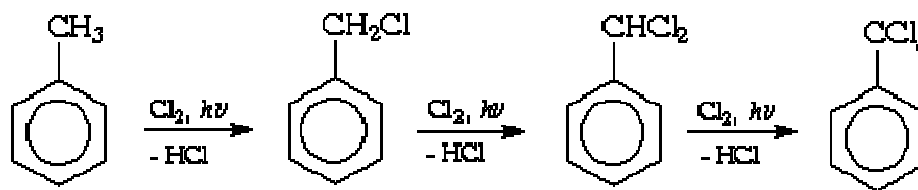
Гомологи бензола при обычной температуре в присутствии катализатора реагирует аналогично, образуя галогенпроизводные с галогеном в бензольном ядре, если реакцию вести при нагревании или под действием УФ-излучения в отсутствие катализатора то галоген замещает атомы водорода лишь в боковой цепи:



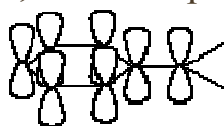
Свободнорадикальное галогенирование бензола и алкилбензолов

Бензол не подвергается **свободнорадикальному** замещению по действием хлора или брома, которое является типичной реакцией для алканов и циклоалканов(прим.42),. Энергетически предпочтительнее оказывается **радикальное присоединение** хлора к бензолу с образованием гексахлорциклогексана.(прим.43),

В отличие от бензола, толуол хлорируется на свету или в присутствии перекисей только по метильной группе с образованием первоначально бензилхлорида, и затем бензальхлорида и бензотрихлорида:

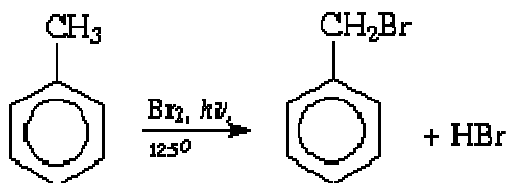


Столь резкое различие в поведении бензола и толуола объясняется более высокой стабильностью бензильного радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$ по сравнению с фенильным радикалом $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$. Стабильность бензильного радикала объясняется сопряжением неспаренного электрона, расположенного на *p*-орбитали, с π -электронами бензольного кольца:

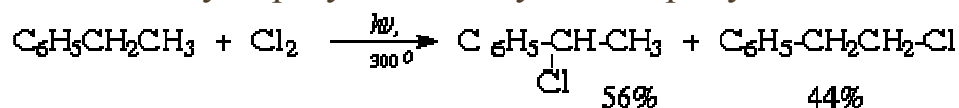


По существу стабилизация бензильного радикала аналогична стабилизации аллильного радикала.

Свободнорадикальное **бромирование** толуола на свету или в присутствии перекиси приводит к бензилбромиду:



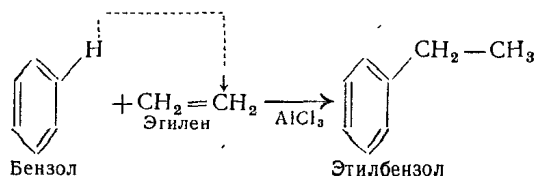
Для высших алкилбензолов радикальное **хлорирование** имеет весьма ограниченную область применения, так как этот процесс **не отличается региоселективностью**. Так, например, при хлорировании этилбензола на свету образуются следующие продукты:



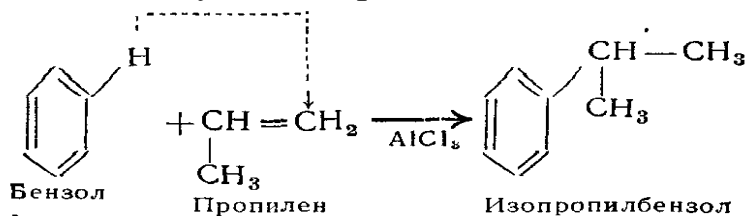
В отличие от хлорирования, **бромирование** осуществляется **исключительно в α -положение** по отношению к бензольному кольцу. Различие в селективности хлорирования и бромирования связано с более высокой реакционной способностью атомарного хлора, а более реакционноспособный реагент, как правило, менее селективен.

2. Алкилирование ароматических углеводородов, то есть, введение в бензольное ядро алкильных радикалов, при этом получают различные гомологи бензола.

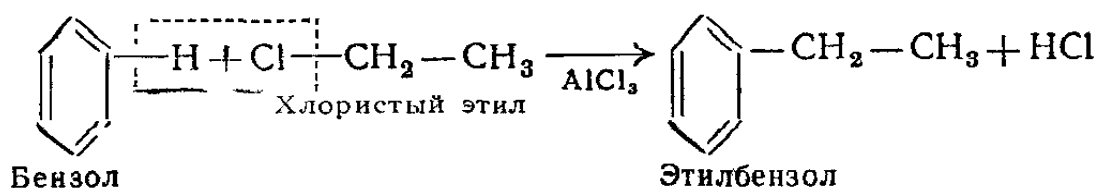
- **реакция Фриделя-Крафтса**, когда на бензол действуют этиленовые углеводороды (этилен):



если на бензол подействовать **пропиленом** то реакция протекает по правилу Марковникова и получается пропилбензол:



- **реакция Фриделя-Крафтса**, когда на бензол действует хлористый этил в присутствии катализатора – хлористого аммония:

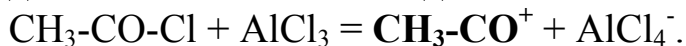


3. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

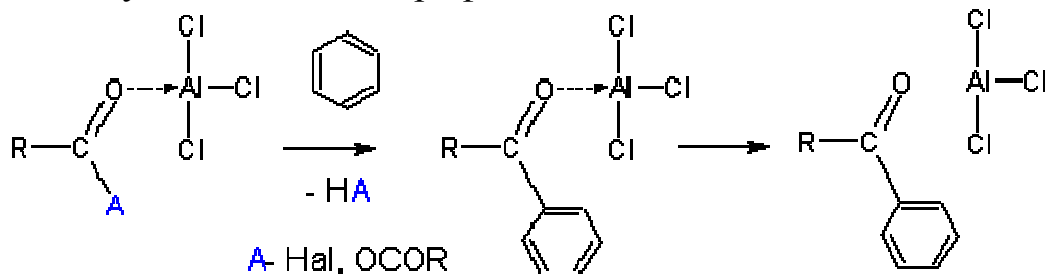
В качестве реагентов ацилирования используются галогенангидриды и ангидриды кислот:



Электрофильная активность этих соединений, однако, невелика, и должна быть повышена действием кислот Льюиса (AlCl_3).

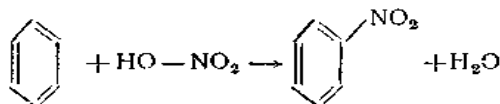
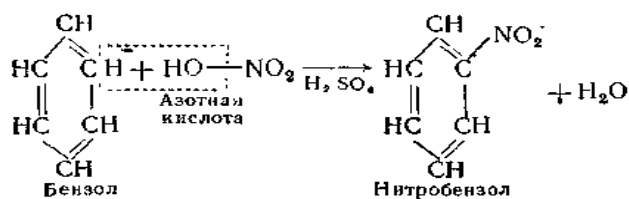


При этом кислотный катализатор, как правило, атакует атом кислорода карбонильного соединения и, смещая электронную плотность, повышает положительный заряд соседнего атома углерода. В результате образуется поляризованный комплекс (а в пределе – ацилкатион), действующий как электрофил:



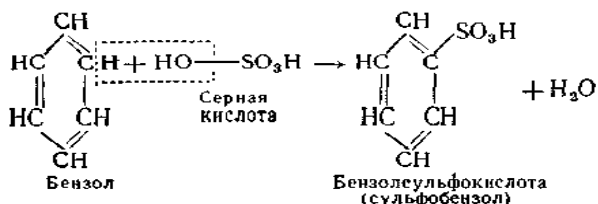
Если при **алкилировании** расходуются каталитические количества AlCl_3 , то при **ацилировании** – минимум **2 моля**: комплекс с реагентом + комплекс с продуктом + комплекс с кислотой (если используется ангидрид).

4. **Реакция нитрования** (действие азотной кислоты заключается в замещении атомов водорода в бензольном ядре остатками азотной кислоты – группами ($-\text{NO}_2$), в результате образуются ароматические нитросоединения и вода:

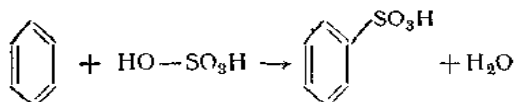


Для реакции применяют смесь концентрированной азотной и концентрированной серной кислот (нитрующая смесь), причём серная кислота играет роль катализатора и водоотнимающего средства.

5. **Реакция сульфирования** происходит при нагревании под действием «дымящей» серной кислоты (олеум) с образованием ароматических сульфокислот:

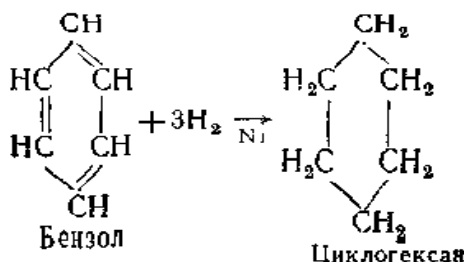


или



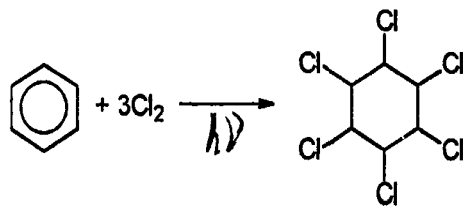
Б) РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ. Эти реакции приводят к разрушению ароматической системы и поэтому требуют больших затрат энергии, протекают только в жёстких условиях.

1. **Реакция гидрирования** бензола идёт при нагревании и высоком давлении в присутствии металлических катализаторов (Ni, Pt, Pd) бензол превращается в циклогексан:

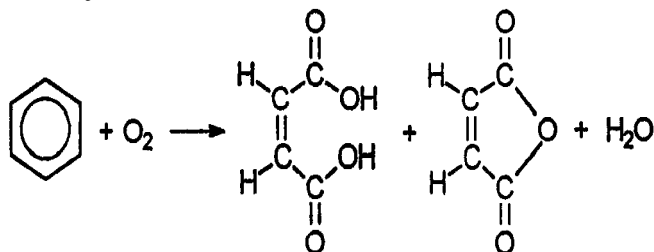


2. **Радикальное галогенирование** бензола происходит при взаимодействии его паров с хлором только под действием жёсткого УФ-

излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует гексахлорциклогексан (инсектицид гексахлоран):

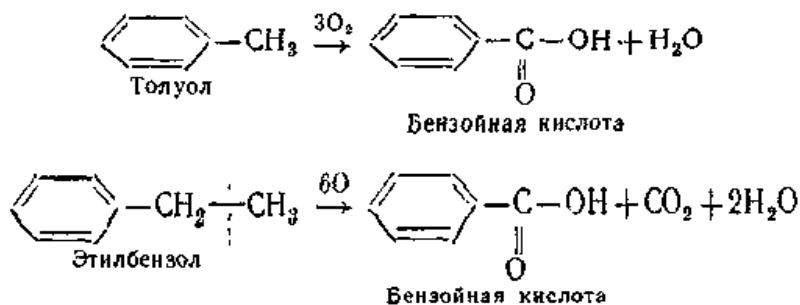


В) РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ. Бензол очень стоек действию окислителей, он не окисляется разбавленной азотной кислотой, перманганатом калия, хромовой смесью и т. д. Только при сильном нагревании (400 °С) паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора V_2O_5 получается смесь малеиновой кислоты и её ангидрида:

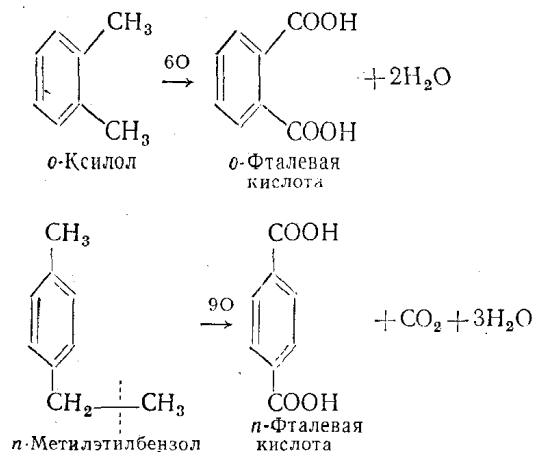


При действии на гомологи бензола перманганата калия и других сильных окислителей происходит окисление боковой цепи. Какой бы сложной не была цепь заместителя, она разрушается, за исключением α -атома углерода (непосредственно связанного с бензольным кольцом), который окисляется в карбоксильную группу.

Любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется в одноосновную ароматическую кислоту (бензойную):



Гомологи бензола с несколькими боковыми цепями любой сложности окисляются с образованием многоосновных ароматических кислот. Так, из двузамещённых гомологов образуются двухосновные фталевые кислоты:

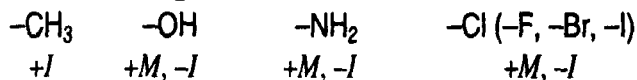


Реакции радикального замещения и окисления в боковой цепи.
Причины устойчивости бензильных радикалов.

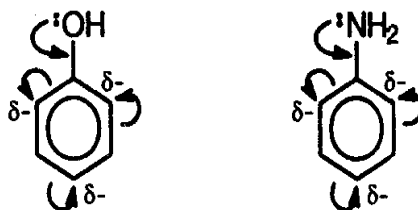
Ориентация присоединения в монозамещенных бензолах

По направляющему влиянию (в зависимости от проявления мезомерного или индукционного эффекта) заместители подразделяются на две группы:

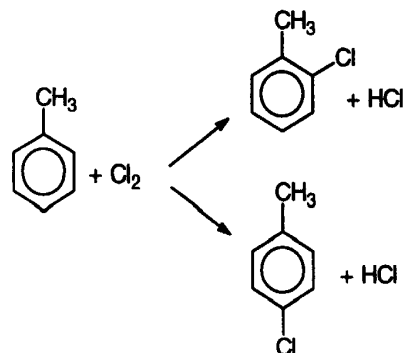
- **заместители первого рода (ориентанты)** обладают +J или +M эффектом, способствуют замещению в орто- и пара-положение бензольного кольца. К ним относятся аминогруппа (-NH₂), гидроксильная группа (-OH-), галогены и др.



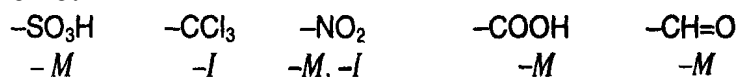
Например, неподелённая пара гидроксо- и амино-группы вступает в общее сопряжение с π-электронной системой бензольного кольца. В результате электронная плотность сосредотачивается в орто- и пара-положениях:



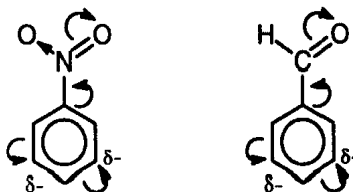
Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +J эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение π-электронной системой бензольного кольца. Например:



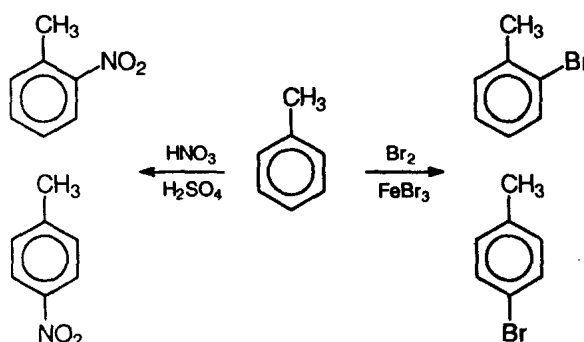
• **заместители второго рода** (ориентанты) обладают $-I$ или $-M$ эффектом, они направляют заместители в мета-положение. Заместители являются электроноакцепторными и снижают электронную плотность в сопряжённой системе:



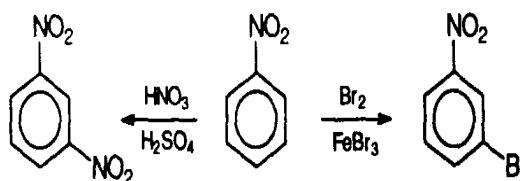
Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряжённую систему, но общая электронное облако смещается в сторону этих групп, таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, меньше всего в мета- положениях:



Например, толуол, содержащий заместитель первого рода нитруется в пара- и орто-положения:

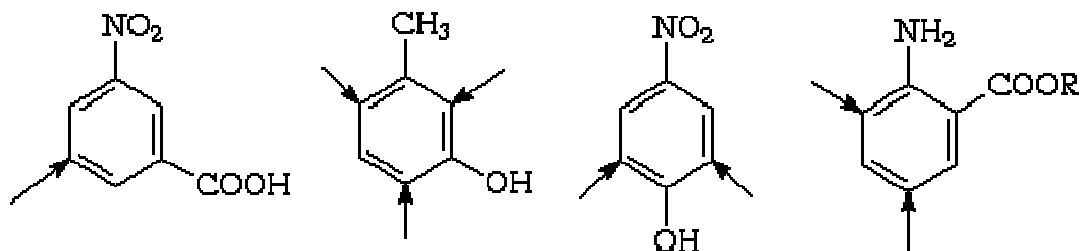


Нитробензол, содержащий заместитель второго рода нитруется и бромруется в мета- положение:



Если в бензольном ядре имеется не один, а два заместителя, то их ориентирующее действие может совпадать (согласованная ориентация) или не совпадать (несогласованная ориентация). В первом случае можно рассчитывать на преимущественное образование каких-то определенных изомеров, а во втором будут получаться сложные смеси.

Ниже приведены некоторые примеры согласованной ориентации двух заместителей; место преимущественного вступления третьего заместителя показано стрелкой.



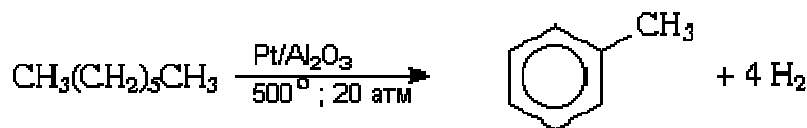
Если в бензольном ядре имеется заместитель, то под его влиянием состояние ядра изменяется и положение, в которое вступает любой новый заместитель зависит от природы первого заместителя.

Кроме ориентирующего действия заместители оказывают влияние и на реакционную способность бензола:

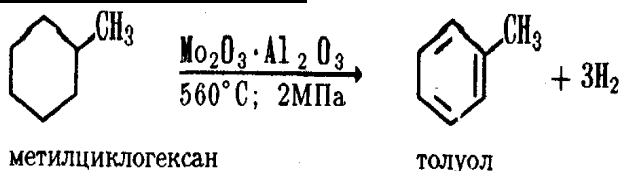
- ориентанты 1-го рода (кроме галогенов) облегчают вступление второго заместителя;
- ориентанты 2-го рода (и галогены) затрудняют его.

3. Способы получения и практическое использование

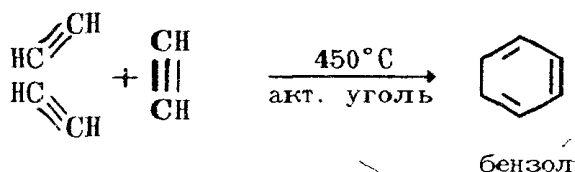
1. Ароматизация алициклических и ациклических углеводородов, из циклогексана в результате каталитического отщепления водорода. Из гомологов циклогексана могут быть получены гомологи бензола:



2. Дегидрирование циклоалканов:

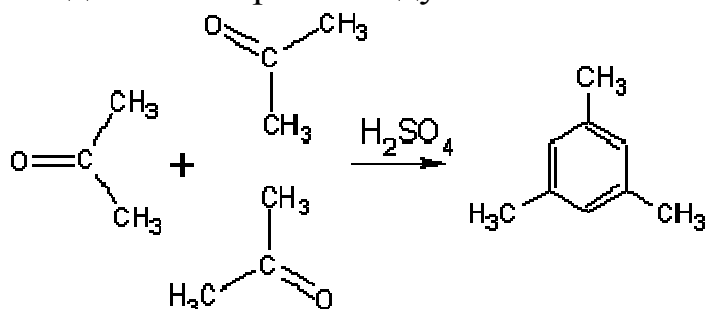


3. Синтез бензола из ацетилена – метод Зелинского и Казанского, при пропускании над активированным углем:



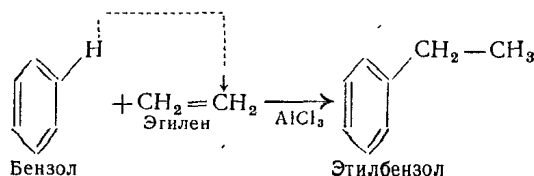
В данных условиях из метилацетилена получают 1,3,5-триметилбензол

4. Конденсация. Ацетон при действии концентрированной серной кислоты образует 1,3,5-триметилбензол (мезитилен). Реакция представляет собой случай циклической кротоновой конденсации трех молекул кетонов. Подобным образом ведут себя все метилкетоны:

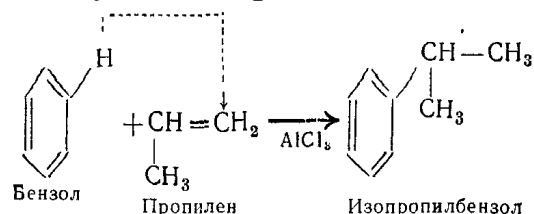


5. Алкилирование ароматических углеводородов, то есть, введение в бензольное ядро алкильных радикалов, при этом получают различные гомологи бензола.

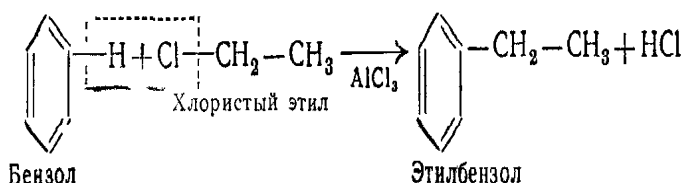
- **реакция Фриделя-Крафтса**, когда на бензол действуют этиленовые углеводороды (этилен):



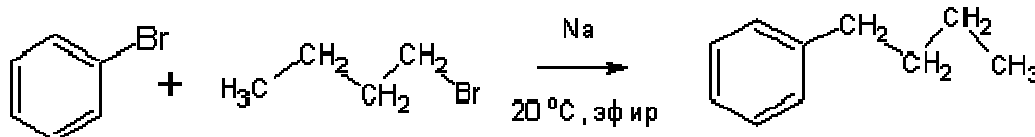
если на бензол подействовать **пропиленом** то реакция протекает по правилу Марковникова и получается пропилбензол:



- **реакция Фриделя-Крафтса**, когда на бензол действует хлористый этил в присутствии катализатора – хлористого аммония:



6. Реакция Вюрца–Фиттига (1864 г.) – конденсация смеси алкилгалогенида и арилгалогенида под действием металлического натрия:



7. При **сплавлении** солей ароматических кислот со щёлочью арены выделяются в газообразном виде:



8. Получение **из природных источников**, например, из каменного угля в результате его сухой перегонки (1000–1200°C) образуется коксовый газ, кокс, аммиачная вода и смола.

- **коксовый газ** – смесь газообразных продуктов, из них можно получить смолу, аммиак и пары лёгкого масла. Это масло содержит 60% бензола, толуол и другие углеводороды;
- **кокс** – твёрдая пористая масса, он используется как восстановитель при получении металлов из руд;
- **каменноугольная смола** – дёготь – её очень мало до 3%, но из неё можно выделить около 300 химических веществ (фенол, нафталин, тиофен и другие). При её перегонке выделяют фракции:
 - а) **лёгкое масло** (t – 170°C) состоит из ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол);
 - б) **среднее масло** (t – 170 – 230°C) содержит фенол, нафталин и др.;
 - в) **тяжёлое масло** (t – 230 – 270°C) содержит крезол, ксилол, и др. ;
 - г) **антроценовое масло** (t – 270 – 340°C) содержит антроцен, фенантрен и др.

После отгонки этих фракций остаётся твёрдая масса – пек. Её используют для приготовления лаков и пропитки деревянных конструкций, что придаёт им противогнилостные свойства.

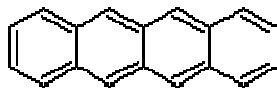
6. Конденсированные ароматические углеводороды

К многоядерным (полиядерным, полиароматическим) ароматическим относят соединения, имеющие два и более бензольных колец в молекуле. При этом различают изолированные и конденсированные полиароматические соединения.

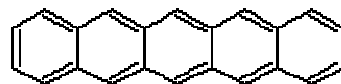
Соединения, содержащие конденсированные друг с другом ароматические кольца, называют, соответственно, конденсированными полиароматическими соединениями. К таким относятся нафталин, антрацен, фенантрен, тетрацен, пентацен, бензпирен и т.д.



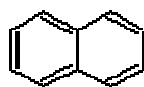
антрацен



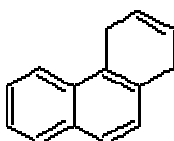
тетрацен



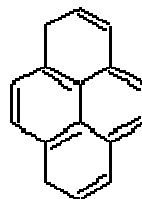
пентацен



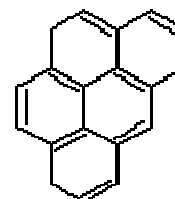
нафталин



фенантрэн



пирен



бензпирен

Если у изолированных полиядерных ароматических систем кольца проявляют относительную самостоятельную активность в реакциях, то в конденсированных системах кольца зависимы друг от друга.

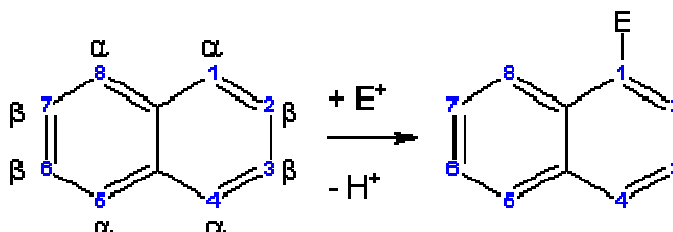
Так, если у нафталинов минимальные потери энергии стабилизации наблюдаются при нарушении ароматической структуры одного из колец, то для антрацена и фенантрена наиболее «безболезненно» вступают в реакции только «внутренние» кольца. Потери энергии стабилизации при этом минимальны, вследствие того, что ароматическую систему сохраняют два наружных бензольных кольца, а не более высокое по энергии нафталиновое кольцо, которое получается, если реакция пойдет в одно из крайних колец.

В общем и целом, полиядерные конденсированные соединения более реакционноспособны (и менее ароматичны), чем бензолы.

Ориентация замещения в нафталине и антраcene. Устойчивость сигма-комплексов в незамещенных нафталине и антраcene

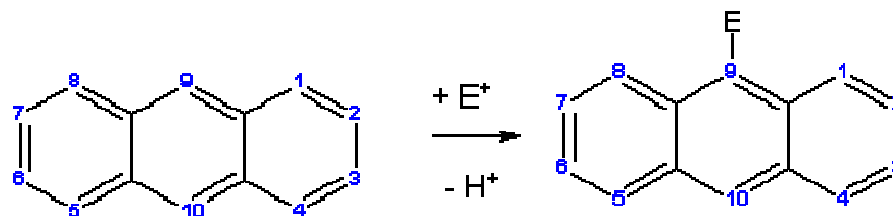
Восемь атомов углерода у нафталина, в отличие от бензола, неравноценны по своей реакционной способности. При этом энергия стабилизации двух конденсированных ароматических ядер бензола меньше, чем для двух изолированных бензольных ядер.

Предпочтительной ориентацией является замещение в альфа-положение:

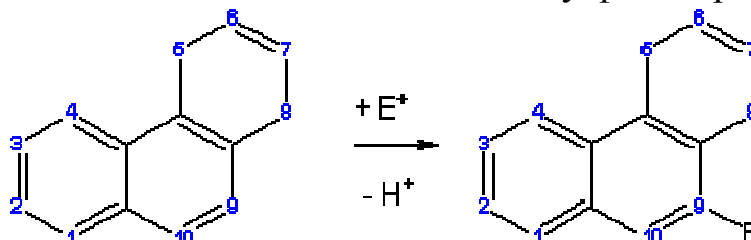


(всего нафталин имеет 4 альфа- и 4 бета-положения для атаки).

Еще более высокой реакционной способностью обладает антрацен. У него преимущественным местом для атаки являются атомы углерода 9 и 10:



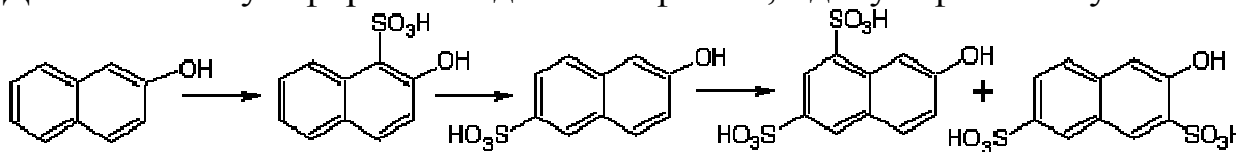
В те же положения идет легче всего атака у фенантрена:



Если в соединении уже имеется заместитель, правила ориентации резко усложняются.

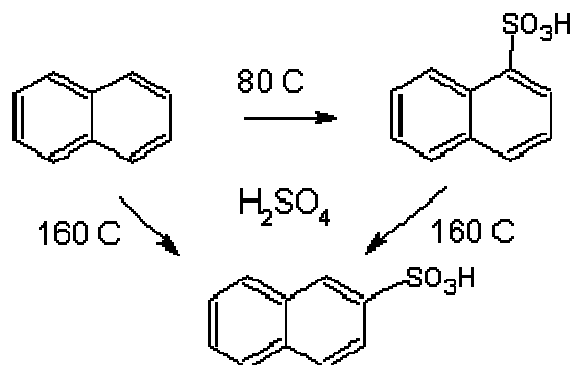
Ориентация замещения в монозамещенных нафталине и антрацене

- Если заместитель 1 рода стоит в альфа-положении (нафталин), замещение идет в положение 2 или 4.
- Если заместитель 1 рода стоит в бета-положении, замещение идет в положение 1 (преимущественно) или 3. В случае обратимой реакции заместитель (сульфогруппа) переходит во второе ядро в положение 6. Дальнейшее сульфирование дает б-нафтол-3,6-дисульфокислоту:



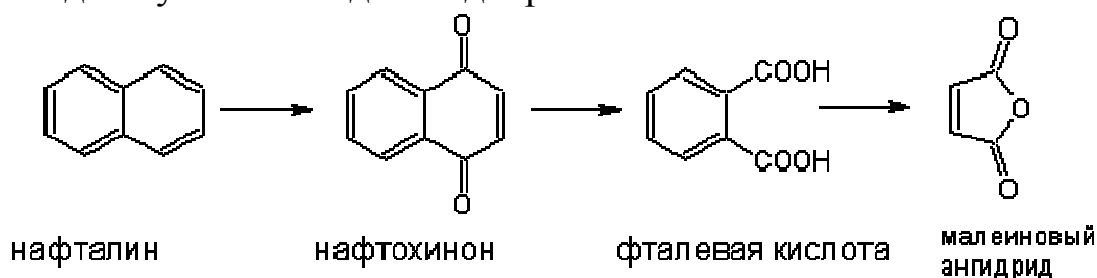
- Если заместитель 2 рода стоит в альфа-положении, замещение в соседнее кольцо в положение 6.
- Если заместитель 2 рода стоит в бета-положении, замещение в соседнее кольцо в 5, 7 положения (или 8, если заняты 5 и 7).

Некоторые интересные особенности имеет сульфирование нафталина. Так, при низких температурах сульфирование контролируется кинетически и замещение быстро протекает в альфа-положение. Но если реакцию проводить при температуре около 160 °С, то образуется термодинамически более стабильная б-нафталинсульфокислота. Если температуру реакционной смеси (с альфа-изомером) повысить и при ней выдерживать смесь некоторое (достаточно длительное) время, то в ней также накапливается в основном бета-изомер:

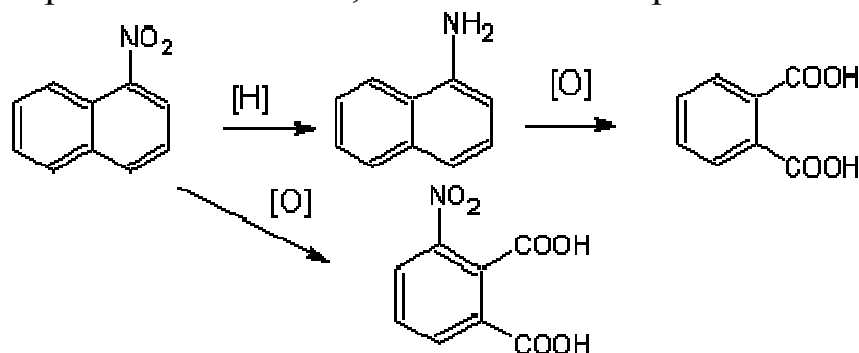


В случае длительного выдерживания нафталина в олеуме, протекает полисульфирование.

Окисление полиядерных конденсированных ароматических соединений. Нафталин окисляется легче бензола. Окисление можно довести до «нужной» стадии подбором окислителя:

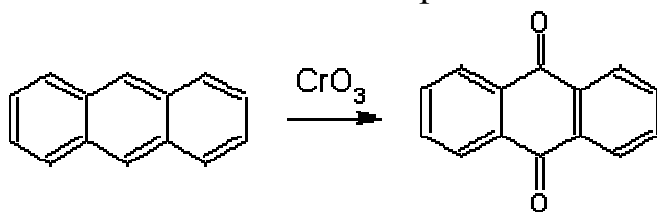


Если у одного из колец имеется электроноакцепторный заместитель, то оно будет устойчивей к окислению. Напротив, кольцо, содержащее электронодонорный заместитель, окисляется быстрее:

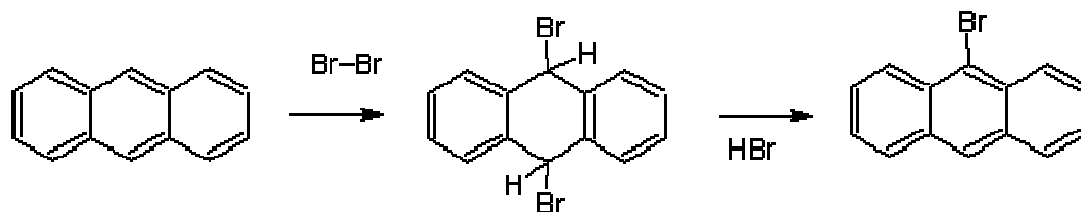


Антрацен

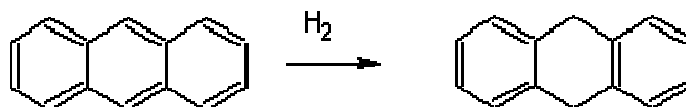
Легко окисляется хромовой смесью:



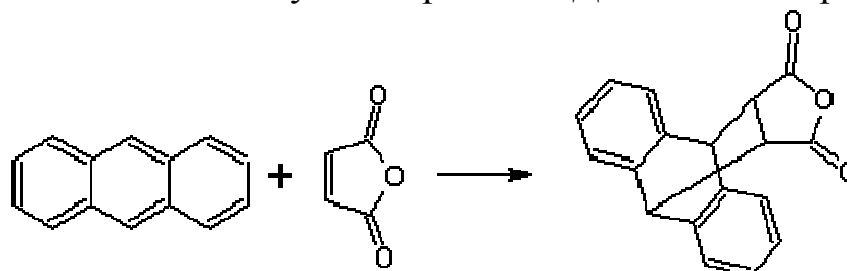
Бромируется в положения 9 и 10 (через промежуточное присоединение Br_2).



Гидрируется в те же положения 9 и 10:

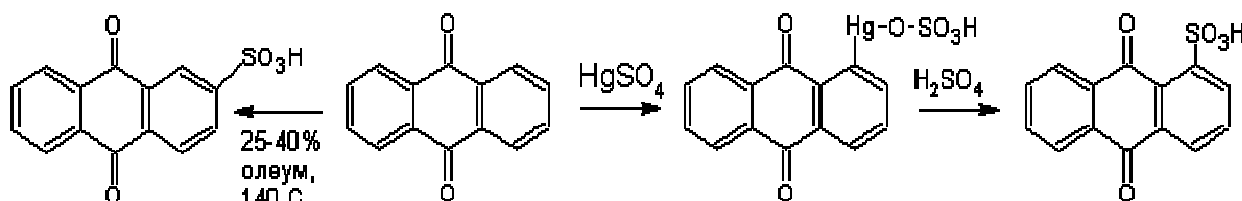


Сравнительно легко вступает в реакции Дильса–Альдера:



Антрахинон

Существенный практический интерес представляет не сам антрацен, а его производное – антрахинон. Поскольку антрахинон имеет два электроноакцепторных заместителя (карбонильные группы 9 и 10), он вступает в реакции электрофильного ароматического замещения (SEAr) гораздо труднее.



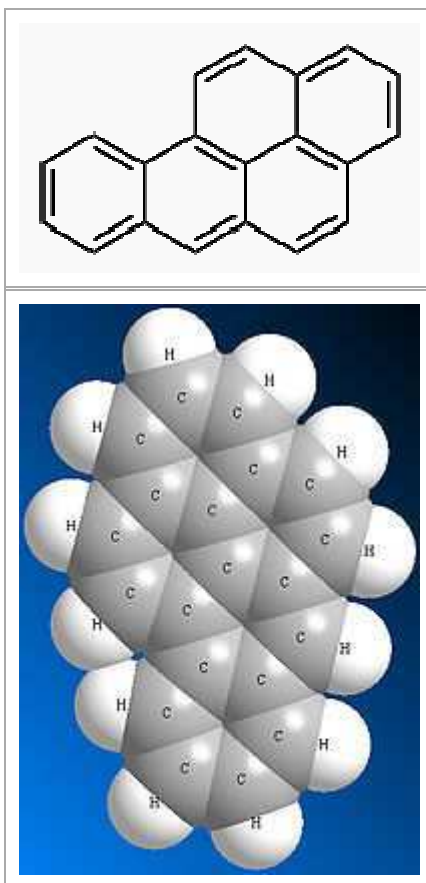
Фенантрен

Фенантрен, также как и антрацен, но в гораздо меньшей степени, имеет активные 9 и 10 положения. Гидрирование, окисление, электрофильные атаки направляются в первую очередь в эти положения. При нитровании азотной кислотой в уксусной ледяной кислоте главным продуктом является 9-нитрофенантрен. В качестве примесей образуются 2- и 4-нитрофенантрены. При сульфировании при 60 °С получается смесь сульфопродуктов: 1-сульфо- (8 %), 2- (18 %), 3- (18 %), 9- (13 %). Сульфирование при повышенных температурах не дает 9- или 10-продуктов. Ацилирование идет в положение 3-, а бромирование – через присоединение по положениям 9 и 10, с последующим отщеплением HBr.

Конденсированные полиядерные соединения (нафталин, антрацен, фенантрен) получают, главным образом, при коксовании углей.

Действие на организм. Полиароматические углеводороды, в особенности, конденсированные, с числом циклов 4 и более, чрезвычайно опасны для организма. Особенно это касается пирена и бензпиренов, которые являются канцерогенами. Полиароматические углеводороды образуются (кроме коксования угля) также и в процессе приготовления пищи (при жарении). Особенно много (относительно, конечно) их содержится в подгоревшей пище, табачном дыме, выбросах некоторых предприятий.

Бензпирён или **бензапирён** — химическое соединение, представитель семейства полициклических углеводородов, вещество первого класса опасности.



Образуется при сгорании углеводородного жидкого, твёрдого и газообразного топлива (в меньшей степени при сгорании газообразного). В окружающей среде накапливается преимущественно в почве, меньше в воде. Из почвы поступает в ткани растений и продолжает своё движение дальше в трофической цепи, при этом на каждой её ступени содержание БП в природных объектах возрастает на порядок. Контроль содержания бензпирена в природных продуктах производится методом жидкостной хроматографии.

Химическая связь бензпирена с нуклеотидами молекул ДНК может приводить к тяжёлым видам пороков и уродств у новорождённых. Из сотен полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) различного строения, обнаруженных в объектах окружающей среды, для постоянного

контроля наиболее приоритетен — бенз(а)пирен (ПДК 0,020 мг/кг). Бенз(а)пирен является наиболее типичным химическим канцерогеном окружающей среды, он опасен для человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции. Будучи химически сравнительно устойчивым, бенз(а)пирен может долго мигрировать из одних объектов в другие. В результате многие объекты и процессы окружающей среды, сами не обладающие способностью синтезировать бенз(а)пирен, становятся его вторичными источниками. Бенз(а)пирен оказывает также мутагенное действие.

Международная группа экспертов отнесла бенз(а)пирен к числу агентов, для которых имеются ограниченные доказательства их канцерогенного действия на людей и достоверные доказательства их канцерогенного действия на животных. В экспериментальных исследованиях бенз(а)пирен был испытан на девяти видах животных, включая обезьян. В организм бенз(а)пирен может поступать через кожу, органы дыхания, пищеварительный тракт и трансплацентарным путём. При всех этих способах воздействия удавалось вызвать злокачественные опухоли у животных.