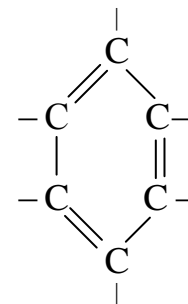


Глава 6. АРЕНЫ (ароматические углеводороды)

Арены, или ароматические углеводороды, – соединения, содержащие в молекуле особую циклическую группировку – бензольное ядро, обладающую особыми физическими и химическими свойствами. К таким соединениям относятся прежде всего бензол и его многочисленные гомологи и производные.

Различают одноядерные (одно бензольное ядро в молекуле) и многоядерные арены (две или большее число бензольных группировок в молекуле). Несколько бензольных ядер могут иметь общие атомы углерода (КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АРЕНЫ) или не иметь их (ИЗОЛИРОВАННЫЕ АРЕНЫ). В качестве боковых цепей арены могут иметь самые различные радикалы – нормальные, разветвленные и циклические, предельные и непредельные, что, естественно, сказывается на свойствах соответствующих ароматических соединений.

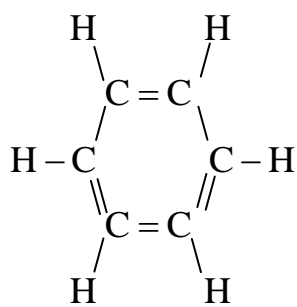


6.1. Бензол и его производные: строение, гомология, изомерия, номенклатура

6.1.1. Электронное строение молекулы бензола

Первым представителем ароматических углеводородов является бензол C_6H_6 . Общая формула гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$). Наиболее важные гомологи и их физические характеристики приведены в табл. 9.

Структурная формула бензола была предложена А. Кекуле в 1865 г. По этим представлениям бензол – это [циклогексатриен-1,3,5] т. е. в шестичленном углеродном кольце чередуются двойные и одинарные связи. Формула Кекуле, правильно отражая элементный состав и равноценность всех атомов водорода в молекуле бензола, не может объяснить особенности химических свойств бензола: склонность сильно ненасыщенного углеводорода к реакциям замещения, а не присоединения (бензол не обесцвечивает раствор Br_2), устойчивость к окислению (бензол не обесцвечивает раствор $KMnO_4$) и др.



бензол
(формула Кекуле)

Объяснение – в электронном строении молекулы бензола. Углерод здесь находится во втором валентном состоянии (sp^2). Гибридные sp^2 -орбитали ориентированы под углом 120° , и атомы углерода образуют правильный шестиугольник. Все 12 атомов молекулы бензола расположены в одной плоскости (рис. 12, а). Шесть негибридных p -орбиталей шести атомов углерода, ориентированные перпендикулярно этой плоскости, взаимодействуют между собой, образуя единую π -электронную сопряженную систему (рис. 12, б).

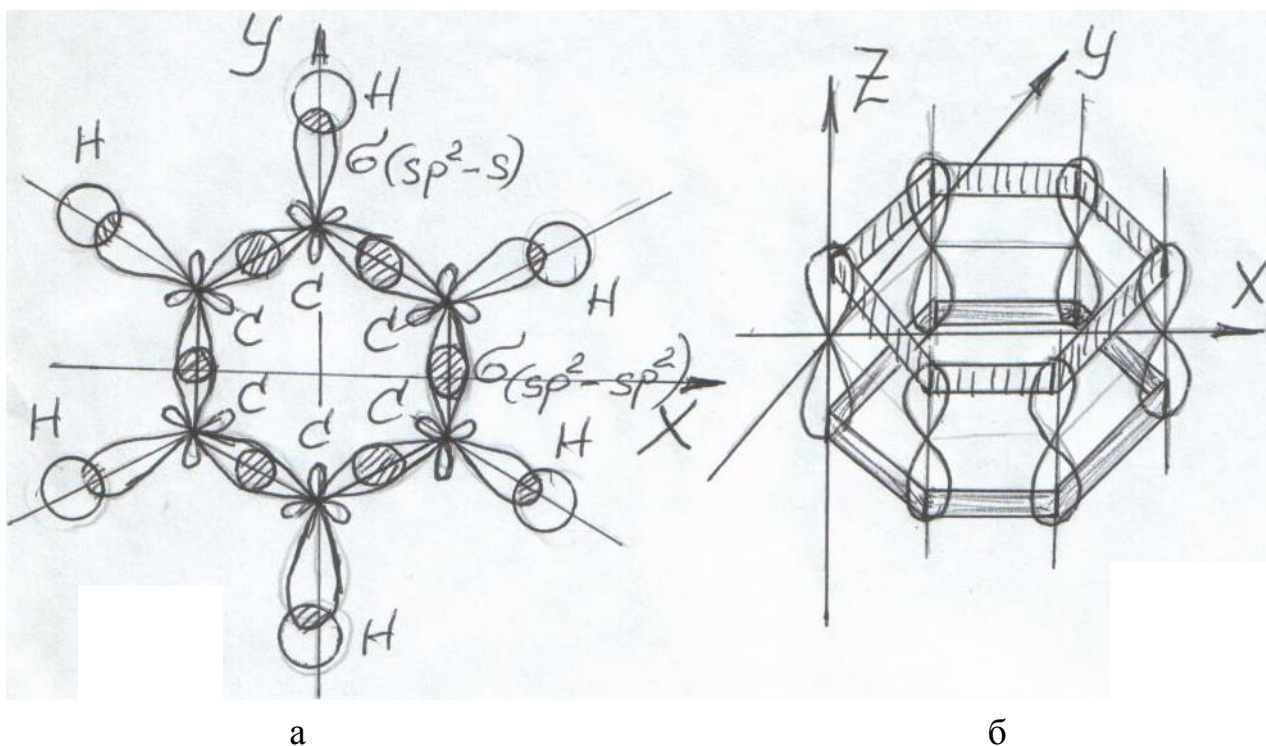



Рис. 12. Электронная структура молекулы бензола: а схема образования σ -связей; б схема образования сопряженной π -электронной системы

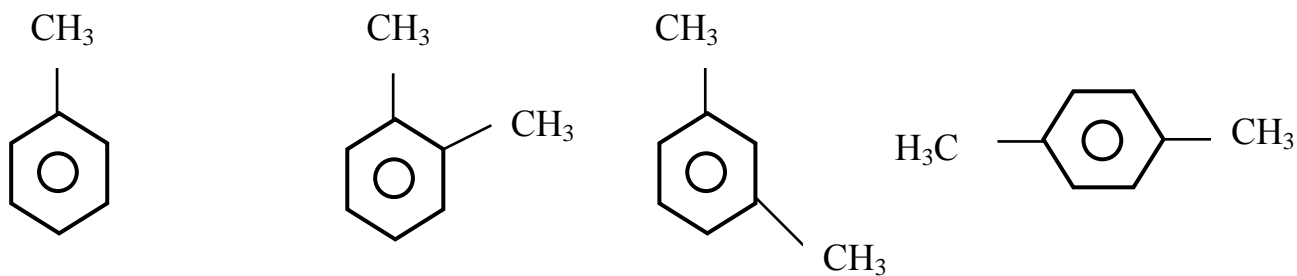
То есть в молекуле бензола нет одинарных и двойных связей, а все шесть связей между углеродами равноценны и обладают повышенной прочностью («полуторные» связи). Именно этим и объясняется АРОМАТИЧНОСТЬ – устойчивость к окислению и способность к реакциям замещения этих углеводородов. При записи структурных формул аренов этот факт отражается изображением бензольного ядра в виде .

6.1.2. Изомерия и номенклатура

Производные бензола образуются замещением в его молекуле атомов водорода на алкилы. Распространенные одно- и двухзамещенные гомологи бензола имеют широкоупотребимые тривиальные названия – толуол, кумол, стирол, ксилолы, цимолы.

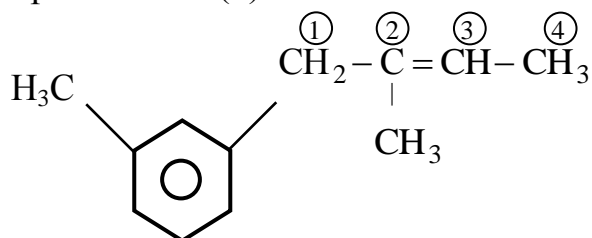
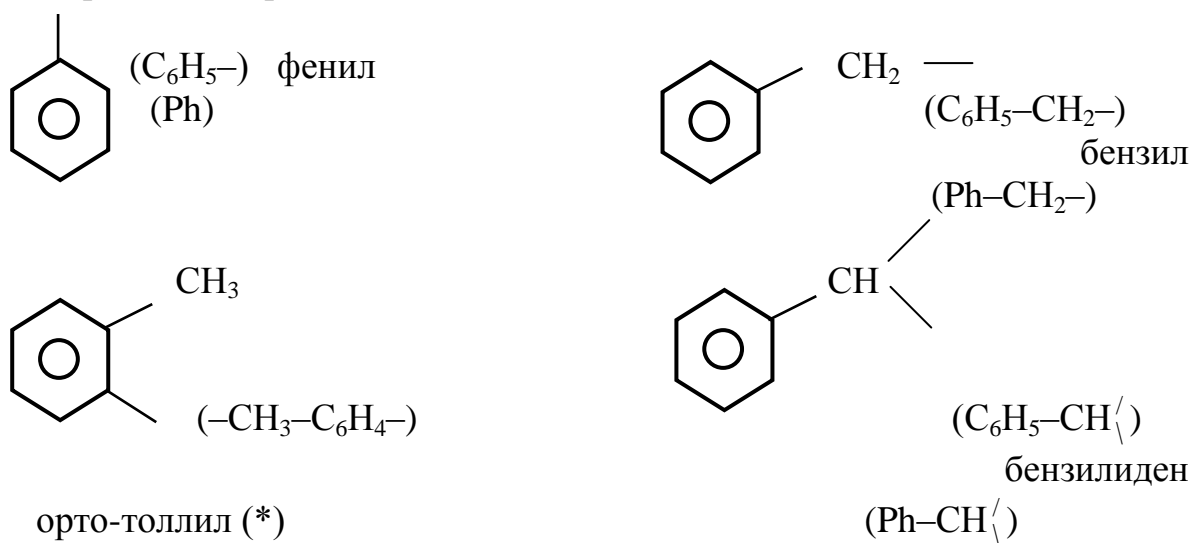
Для наименования по М.н. атомы углеродов бензольного кольца нумеруются от первого заместителя в сторону ближайшего.

Р.н. используется в основном для наименования двухзамещенных бензолов. Характер взаимного расположения в кольце двух заместителей обозначается приставками: орто (о-), мета (м-) и пара (п-) – соответственно два заместителя у соседних углеродов (о-), через один углерод (м-) и через два углерода (пара-положение).



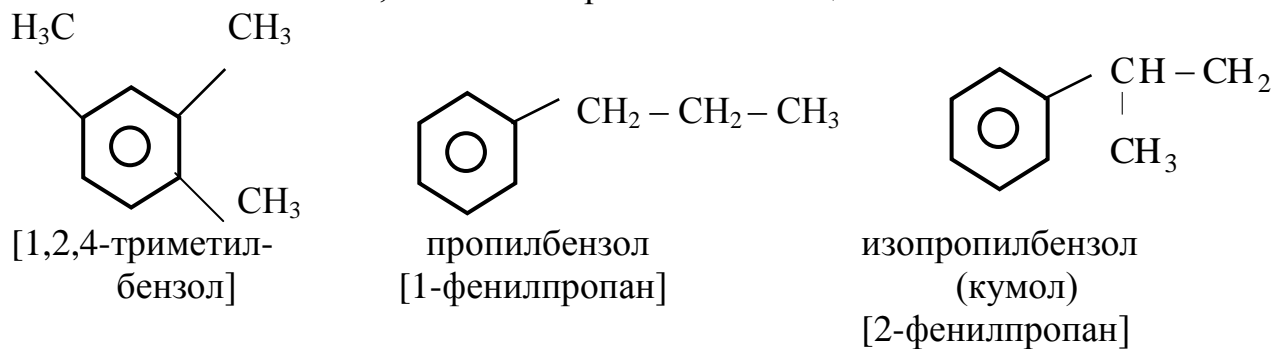
[метилбензол] [1,2-диметилбензол] [1,3-диметилбензол] [1,4-диметилбензол]
 (толуол) (о-ксилол) (м-ксилол) (п-ксилол)

Для наименования аренов, имеющих сложную боковую цепь или несколько бензольных ядер, их рассматривают как производные алифатических углеводородов, содержащих АРОМАТИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ:

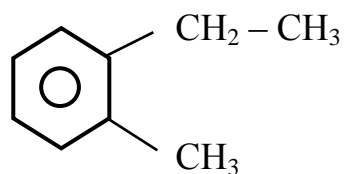


[1-м-толлил-2-митилбутен-2]

Изомерия аренов связана или со взаимным расположением в кольце нескольких заместителей, или с изомерией боковых цепей:



* Возможны мета- и пара-толлилы.



[1-метил-2-этилбензол]

(о-этилтолуол)

Т а б л и ц а 9

Ароматические углеводороды

Формула	Название	Т пл., °С	Т кип., °С	Плотность d, г/см ³
	Бензол	+ 5,4	80,1	0,878
	Метилбензол (толуол)	- 95,0	110,6	0,867
	[1,2-диметилбензол] (о-ксилол)	- 25,2	144,4	0,880
	[1,3-диметилбензол] (м-ксилол)	- 47,9	139,1	0,864
	[1,4-диметилбензол] (п-ксилол)	13,3	138,4	0,861
	Этилбензол	- 95,0	136,2	0,867
	Пропилбензол	- 99,5	159,2	0,862
	Изопропилбензол (кумол)	- 96,0	152,4	0,862
	[1-метил-4- изопропилбензол] (п-цимол)	- 67,2	177,1	0,857
	Винилбензол (стирол)	- 30,6	145,2	0,906

6.2. Свойства бензола и его производных

Бензол и его ближайшие гомологи – жидкости, легче воды и практически в ней не растворимы. Имеют довольно приятный запах, но ЯДОВИТЫ. При контакте с кожей вызывают дерматиты, при ингаляции – острые и хронические поражения кроветворных органов (ПДК = 0,1 мг/л). Некоторые их физические характеристики приведены в табл. 9.

6.2.1. Правило ориентации в бензольном ядре

По химическим свойствам бензол значительно отличается от своих гомологов. Присутствие заместителя в бензольном ядре искажает равномерность распределения электронной плотности в цикле. Характер искажения (неравномерности распределения) электронной плотности определяется характером влияния заместителя, по которому последние делятся на ДВА ТИПА ОРИЕНТАНТОВ: – 1-го рода (рис. 13, а) и 2-го рода (рис. 13, б). Деление связано с видом мезомерного эффекта, – (+M)- или (–M)-эффект сопряжения.

Принадлежность конкретного заместителя к ориентантам 1-го или 2-го рода легко определить по знаку заряда его атома, непосредственно связанного с бензольным ядром.

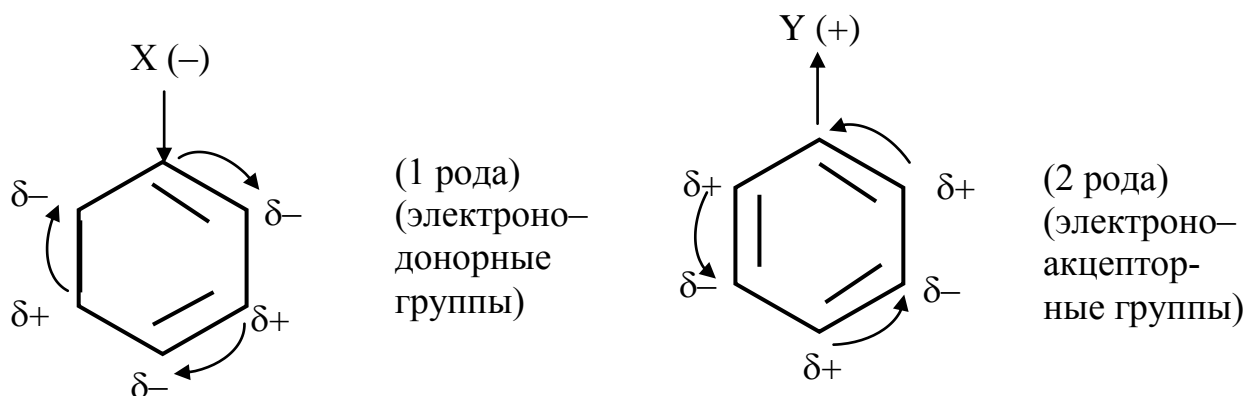
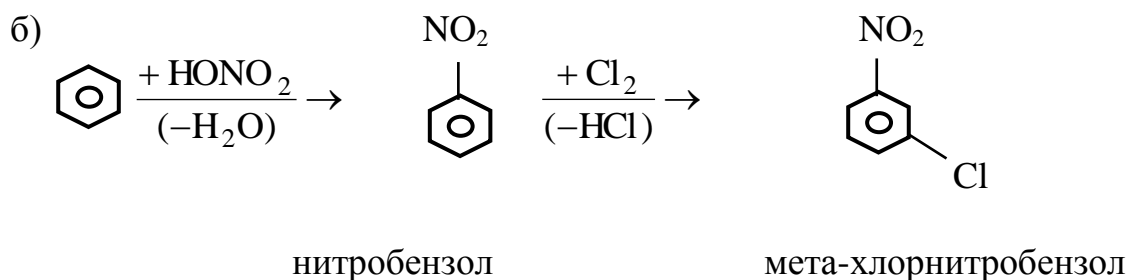
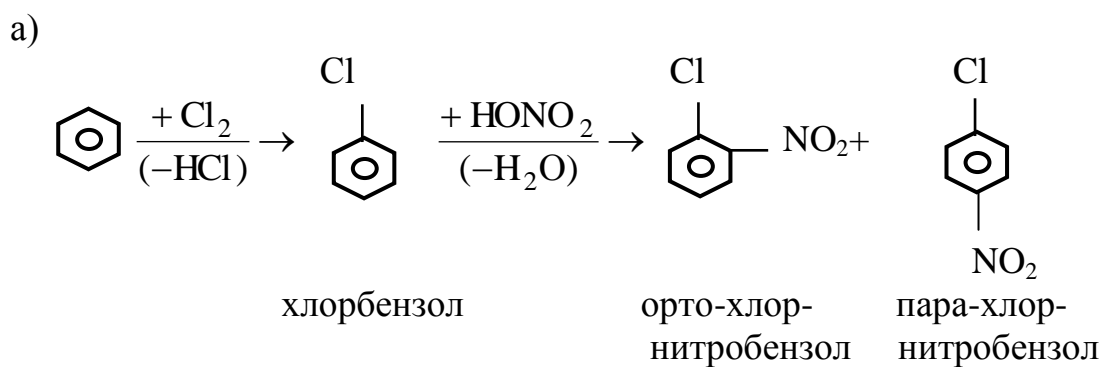


Рис. 13. Характер распределения электронной плотности в бензольном ядре в зависимости от типа ориентанта: а – 1-го рода – (орто- и параориентанты) для электрофильного замещения; б – 2-го рода (мета-ориентанты) для электрофильного замещения

Определить тип ориентирующего влияния заместителю можно составляя величины электроотрицательностей его элементов. Так, для двух заместителей – NO_2 и NH_2 – сопоставление величин ОЭО N(3,0), O(3,5) и H(2,1) показывает, что азот нитрогруппы имеет заряд (+), а азот аминогруппы (–). Соответственно NH_2 – ориентат первого рода, а NO_2 – второго рода.

Положение, в которое вступает второй заместитель, определяется природой уже имеющегося заместителя:



В этих примерах показаны продукты, получающиеся с максимальным выходом. Могут в качестве побочных образовываться и другие.

Т а б л и ц а 10

Выход продуктов нитрования многопроизводных бензола

Заместитель X	Процент ориентации		
	орто-	мета-	пара-
CH ₃	56,5	3,5	40
C(CH ₃) ₃	12,0	8,5	79,5
Cl	29,6	0,9	68,9
NO ₂	6,4	93,2	0,3

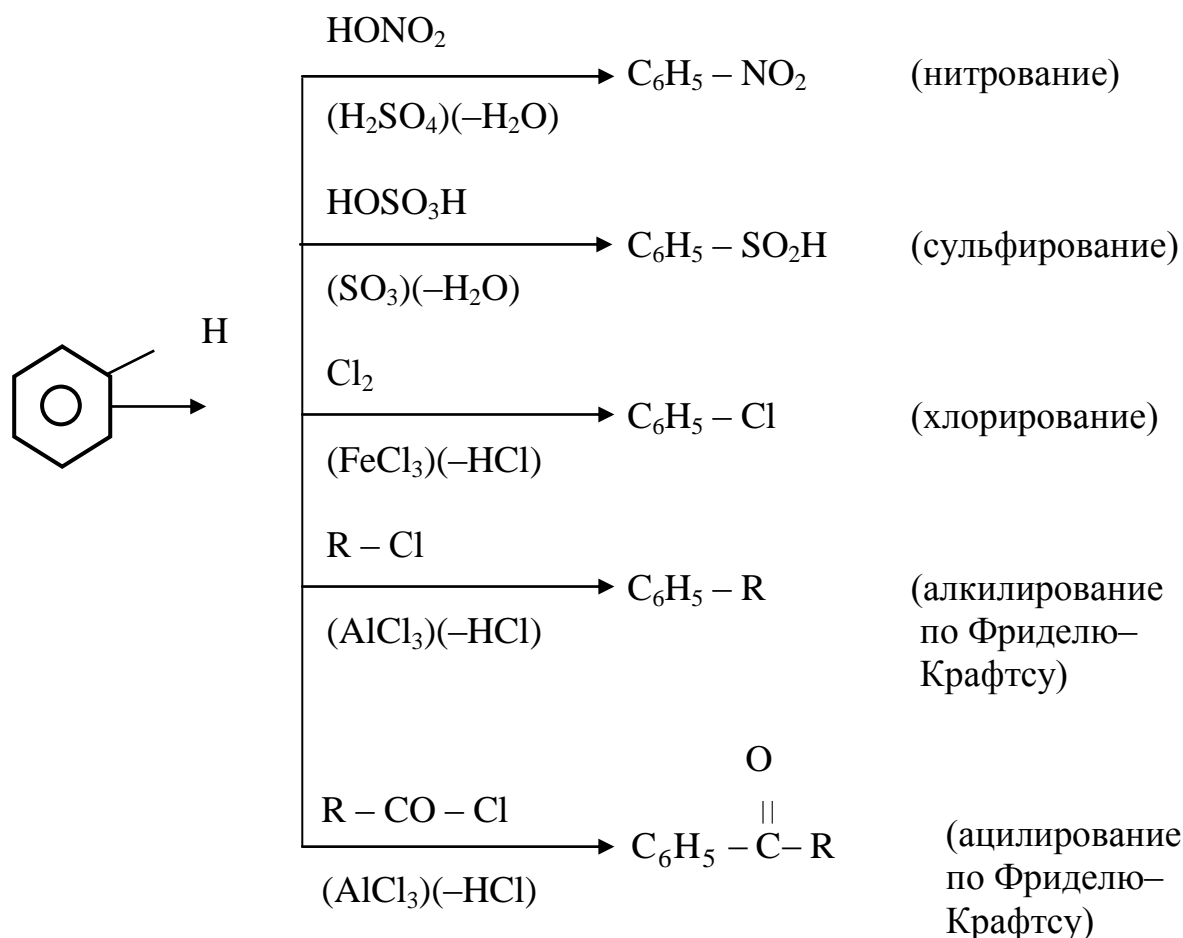
В порядке возрастания ориентирующего влияния группы ориентантов располагаются так:

1-го рода: Hal < CH₃ < CH₂R < CR₃ < OR < OH < NH₂ < NHR;

2-го рода: COOR < COOH < CHO < SO₃H < CN < NO₂.

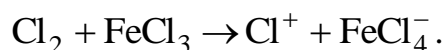
6.2.2. Химические свойства

1. Реакции электрофильного замещения



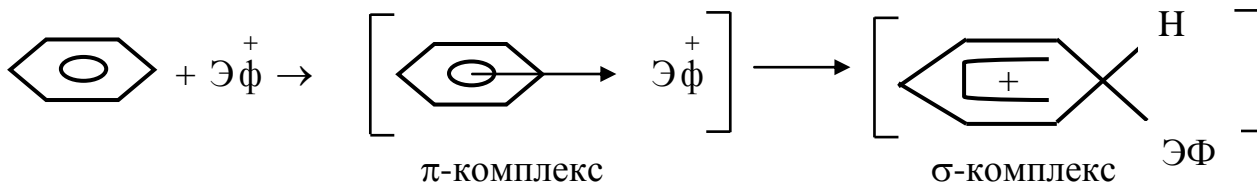
Реакции с производными бензола идут легче, чем с самим бензолом. Место вхождения второго заместителя в бензольное ядро определяется типом ориентирующего влияния уже имеющегося заместителя.

Реакции протекают в несколько стадий. Сначала молекула реагента превращается в электрофильную (ЭФ^+) атакующую частицу (нитроний – катион NO_2^+ ; гидросульфоний – катион SO_3H^+ ; хлор-катион Cl^+ ; карбокатион R^+ ; ацил-катион $\text{R}-\text{CO}^+$), например:

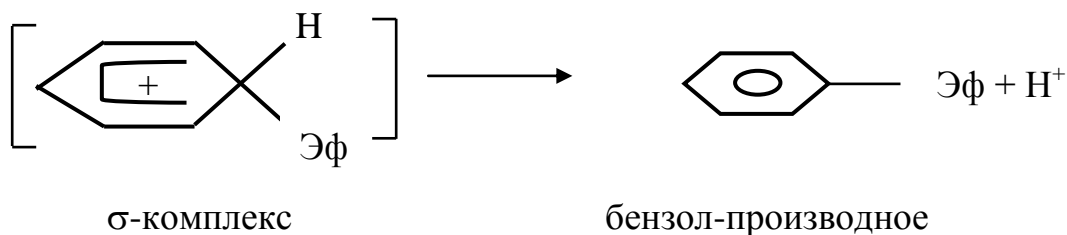


Образовавшийся катион притягивается секстетом π -электронов молекулы бензола с образованием π -комплекса. Затем происходит разрушение секстета, два из шести электронов, локализуясь у одного из С-атомов, образуют σ -связь с заместителем. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -

состояние. Оставшиеся 4 электрона распределяются между пятью углеродами бензольного ядра. Образуется фенониевый катион (σ -комплекс) – реально существующее соединение, образование которого доказано:



Далее образовавшийся σ -комплекс легко теряет протон (при участии основания), переходя в ароматическое состояние:

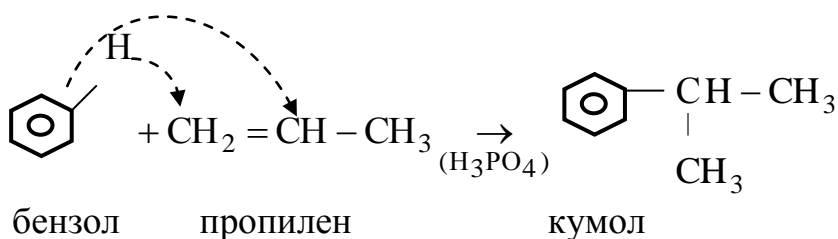


Отщепившийся протон связывается основанием:

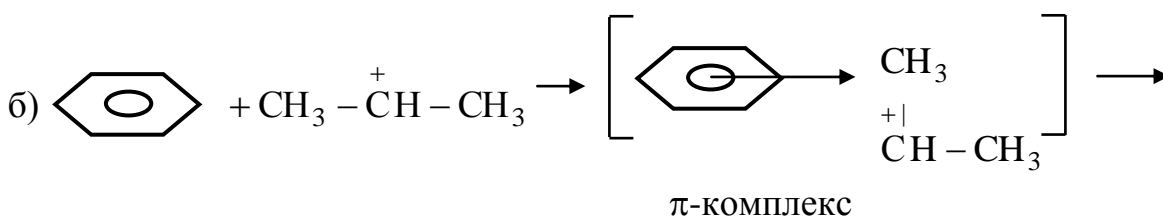
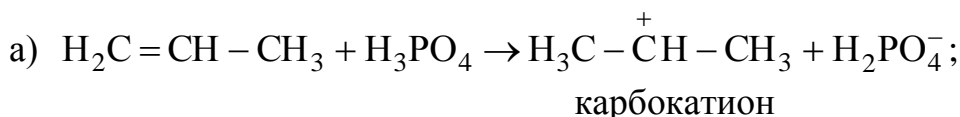


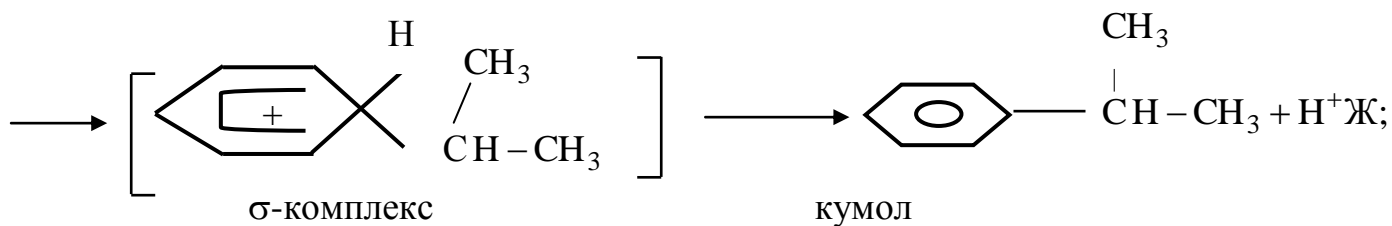
В реакциях галогенирования, алкилирования и ацилирования роль создателя атакующего катиона берет на себя катализатор (FeCl_3 ; AlCl_3 ; AlBr_3 и др.).

В присутствии кислот H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; HF ; BF_3 бензол и его гомологи алкируются алкенами (или алкены фенилируются):



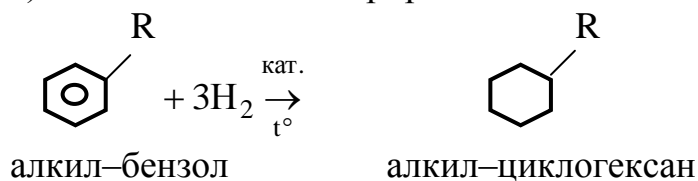
Механизм может быть представлен так:





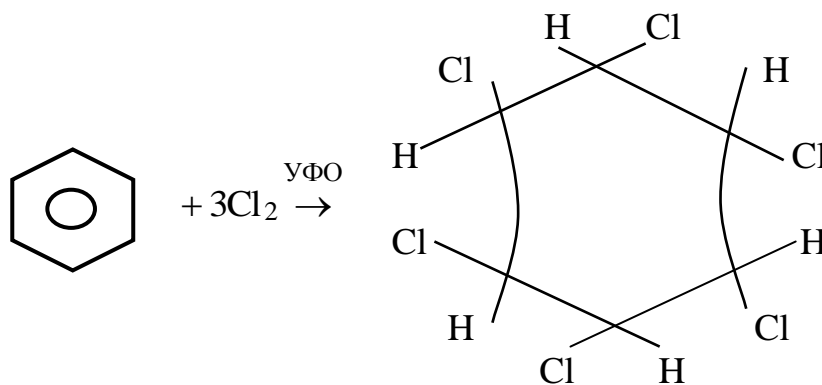
2. Реакции присоединения

а) Каталитическое гидрирование:



В качестве катализатора – Ni, Pt, Pd. Температура – в зависимости от катализатора и вида гидрируемого арена.

б) Галогенирование

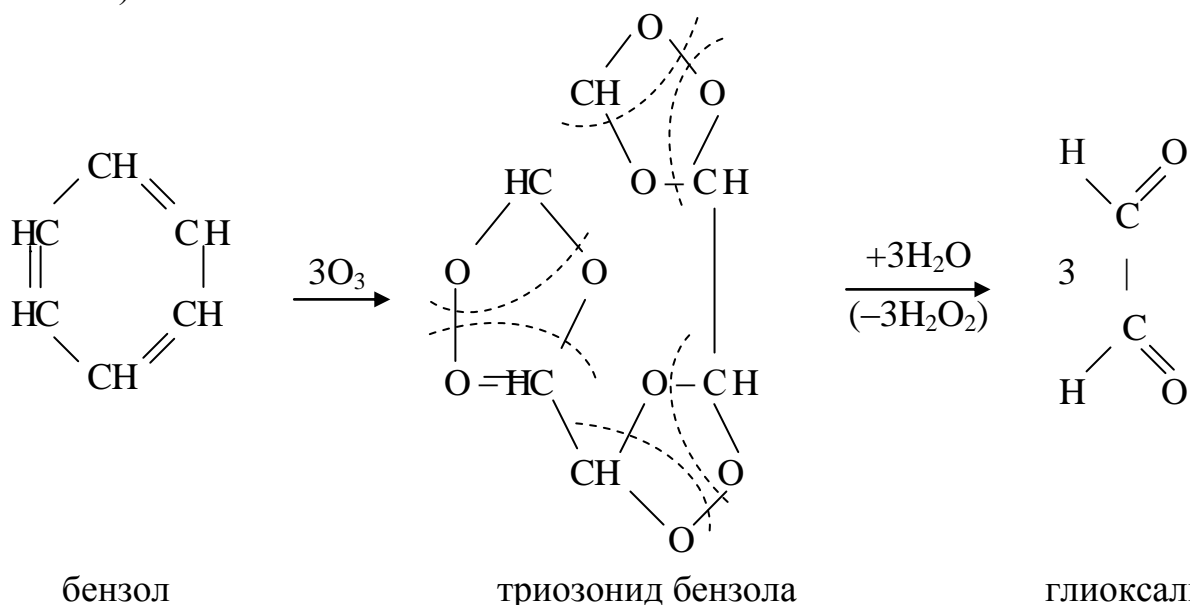


[1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан] (гексахлоран)

3. Реакции окисления

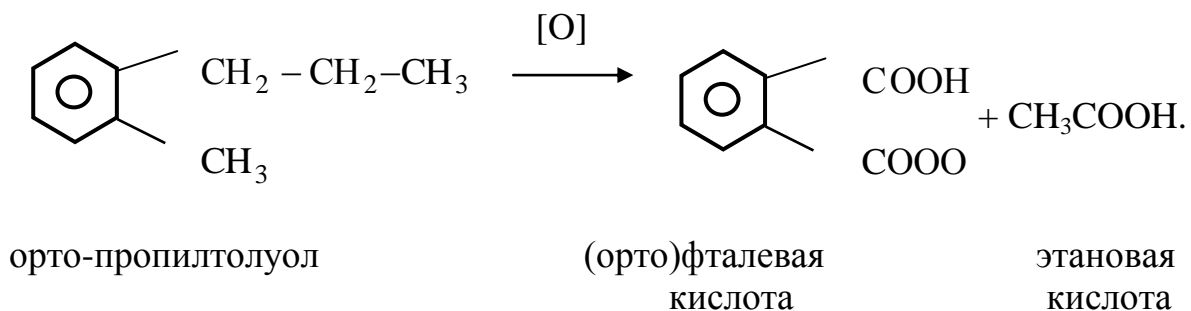
Сам бензол весьма устойчив к окислению: в стандартных условиях не взаимодействует с H_2O_2 , с хромовой смесью, с KMnO_4 в кислой среде. При жестком окислении происходит разрушение бензольного кольца:

а) Озонолиз бензола:

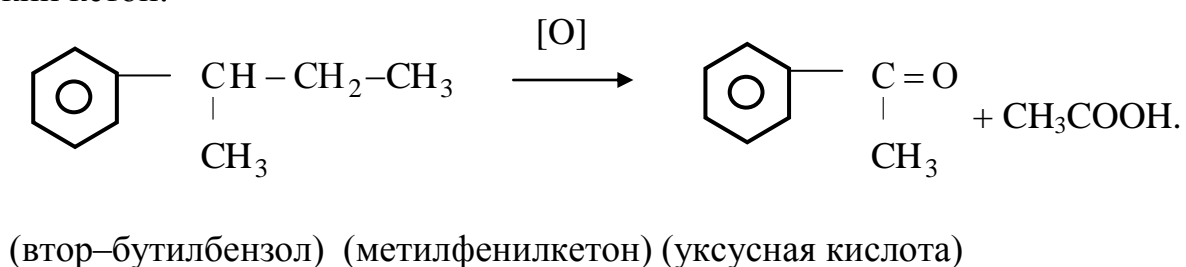


б) Окисление гомологов бензола.

При действии окислителей на алкилзамещенные бензолы образуются ароматические кислоты с карбоксилами по местам нахождения алкилов. Если алкил более длинный, чем метил, из второй части образуется карбоновая кислота с соответствующим числом углеродов в цепи.



Если в α -положении боковой цепи есть ответвление, образуется ароматический кетон:



в) Горит бензол коптящим пламенем:



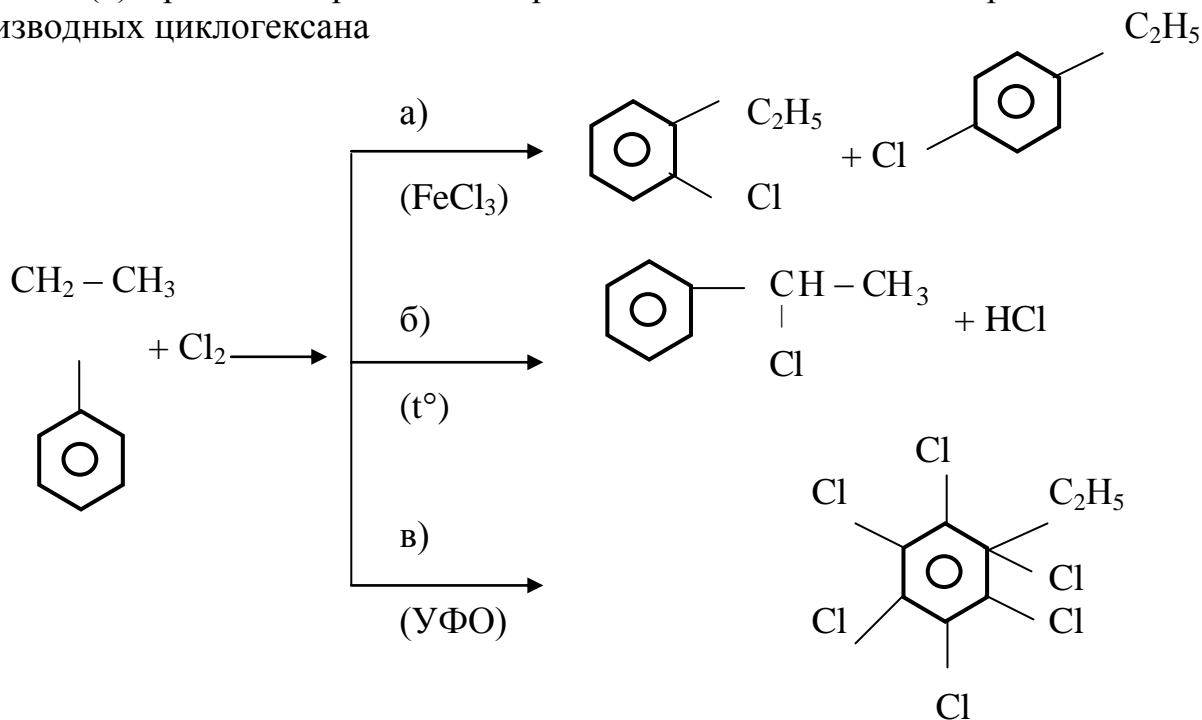
4. Галогенирование бензол-производных в зависимости от условий проведения реакции

Вариантов реагирования производных бензола – три:

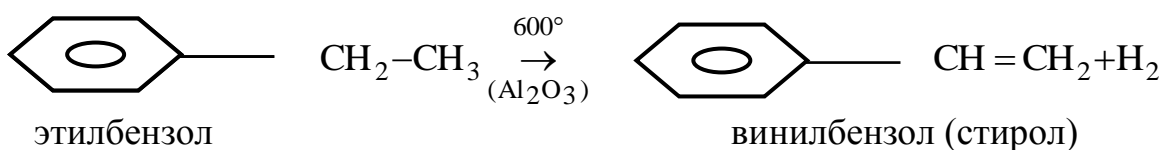
(а) замещение в бензольном ядре происходит в присутствии катализатора (AlCl_3 ; FeCl_3 ; H_3PO_4 и др.);

(б) реакции боковой цепи идут при нагревании в отсутствие катализатора;

(в) при УФО происходит присоединение галогена с образованием производных циклогексана



5. Дегидрирование алкилбензолов широко применяется для получения стирола и изопрופןилбензола:

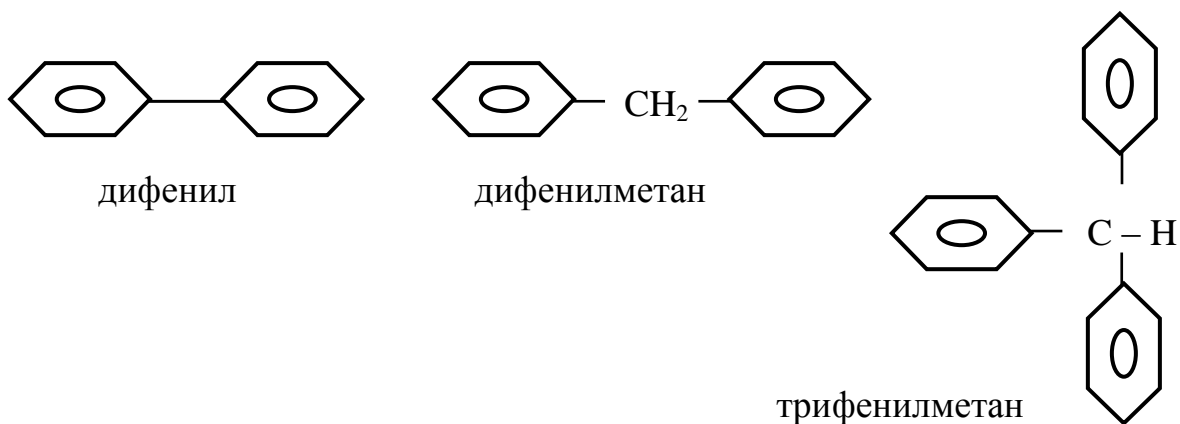


6.3. Многоядерные арены

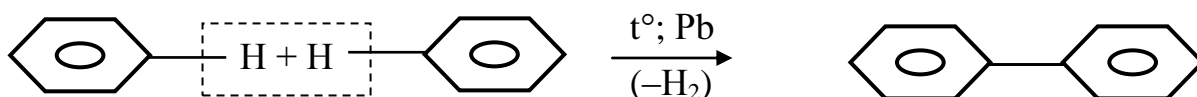
Многоядерными ароматическими соединениями называются вещества, содержащие два или большее число связанных между собой бензольных ядер. Различают изолированные и конденсированные многоядерные арены.

6.3.1. Многоядерные арены с изолированными ядрами

В этих молекулах бензольные ядра не имеют общих атомов углерода. Наибольшее практическое значение имеют дифенил, дифенилметан, трифенилметан и их производные

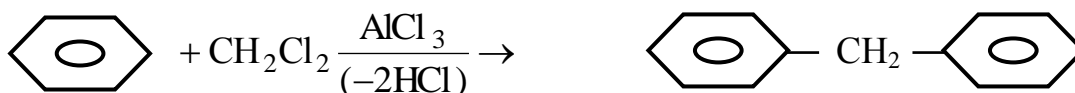


Это низкоплавкие (27...92°C) и высококипящие (250...360°C) кристаллические вещества, по химическим свойствам схожие с бензолом и его гомологами. **Дифенил** получают дегидрированием бензола при пропускании его паров через расплавленный свинец:



Применяется в производстве красителей и как высококипящий теплоноситель.

Ди- и трифенилметаны получают по Фриделю–Крафтсу:



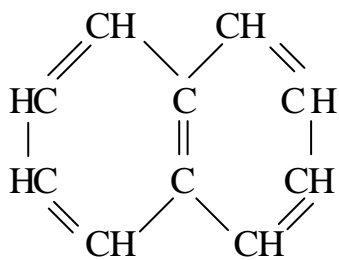
Оба широко используются в производстве красителей. Красители трифенилметанового ряда: фуксин, фенолфталеин и др. Дифенилметан (Т пл. = 27°C) еще используется как растворитель в лако-красочной промышленности и для отдушки мыла.

6.3.2. Многоядерные арены с конденсированными ядрами

В этих молекулах бензольные ядра имеют общие атомы углерода. Важнейшими являются нафталин, антрацен, фенантрен.

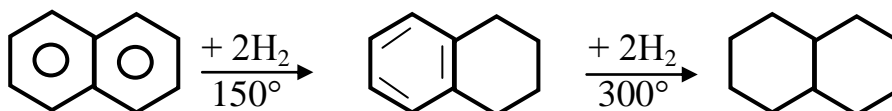
НАФТАЛИН – бесцветные кристаллы с характерным запахом, Т пл. = 80°C; Т кип. = 218°C.

Состав установлен А.А. Воскресенским (1858), строение – Р. Эрленмейером (1866). Молекула имеет плоское строение, а π-электронное облако распределено в ней менее равномерно, чем в бензоле. Поэтому нафталин имеет два монозамещенных изомера (α и β):



1, 4, 5, 8 – α -положение;
 2, 3, 6, 7 – β -положение.
 Замещение водорода идет в первую очередь в α -положении.

Гидрируется легче, чем бензол:

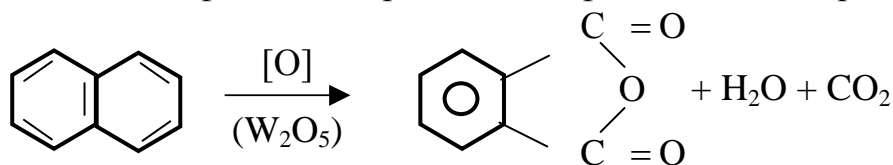


нафталин ($C_{10}H_8$)

тетралин ($C_{10}H_{12}$)

декалин ($C_{10}H_{18}$)

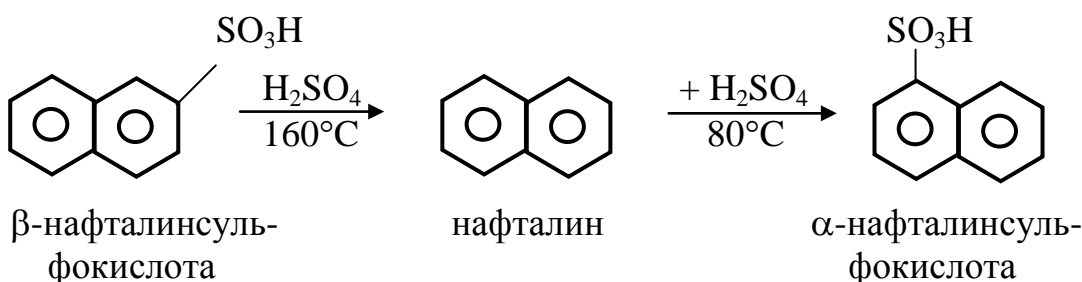
Тетралин и декалин используются как органические растворители.
 Окисляется нафталин с образованием фталевого ангидрида:



нафталин

фталиевый ангидрид

Хлорирование и нитрование дают соответственно -хлорнафталин и -нитронафталин. Сульфирование, в зависимости от условий, дает разные продукты:

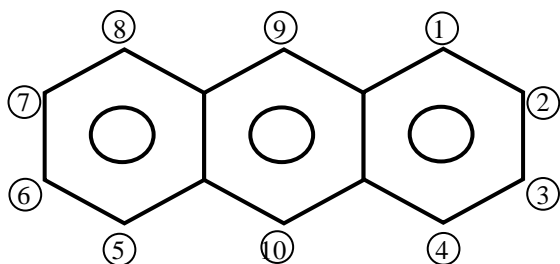


β -нафталинсульфо-
 фокислота

нафталин

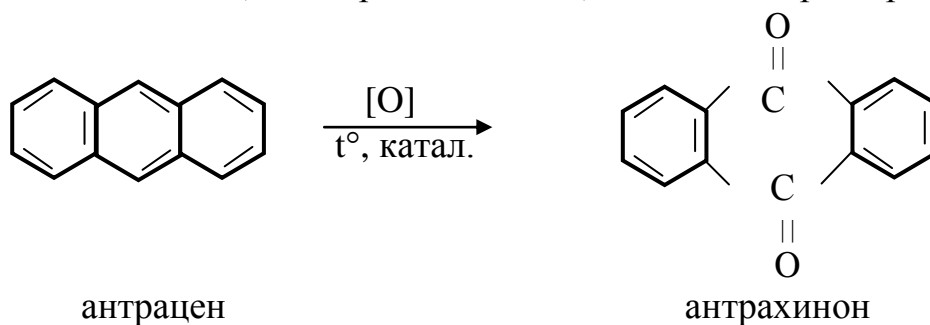
α -нафталинсульфо-
 фокислота

АНТРАЦЕН – бесцветные пластинчатые кристаллы. $T_{пл.} = 216^\circ C$;
 $T_{кип.} = 351^\circ C$, мало растворим в большинстве органических растворителей.



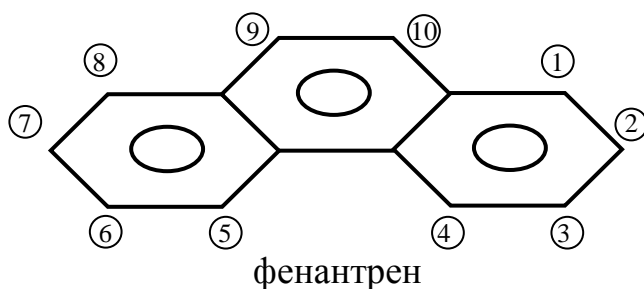
1, 4, 5, 8 – α -положение;
 2, 3, 6, 7 – β -положение;
 9, 10 – γ -положение.

По химическим свойствам антрацен значительно отличается от бензола и нафталина. Здесь наиболее реакционноспособны -положения, где не только легко идет замещение, но и присоединение, совсем не характерное для аренов:



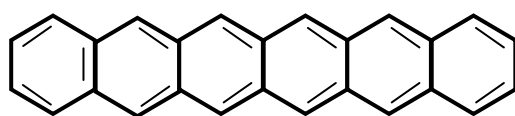
Антрахинон и его производные используются в качестве кубовых красителей.

Получают нафталин и антрацен из каменноугольной смолы после коксования. То же и ФЕНАНТРЕН (изомер антрацена):

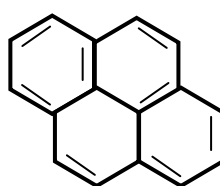


Это бесцветные красители Т пл. = 100°C. Фенантреновая структура входит в состав молекул многих биологически активных соединений: стероидов, витаминов, гормонов, – циклопентаногидрофенантренстероидное ядро.

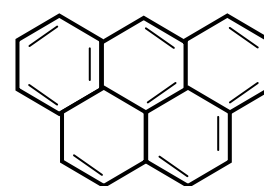
Существуют также арены с бо́льшим (чем три) числом конденсированных бензольных ядер:



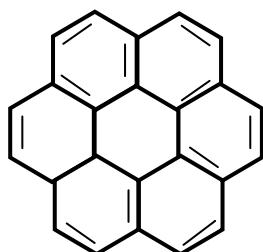
гексацен



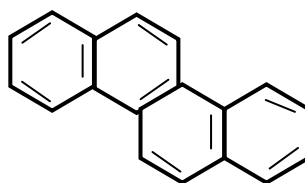
перин



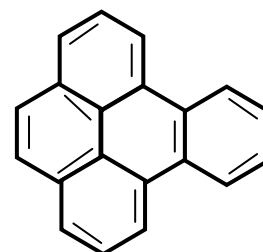
1,2-бензпирен



коронен



хризен



4,5-бензпирен

Основной источник получения этих соединений – каменноугольная смола. Кроме того, они часто образуются как побочные продукты при пиролизе нефти и содержатся в выхлопах ДВС (особенно дизельных).

Входят в состав некоторых лекарств и используются как сырье для получения красителей.

Некоторые (в частности, бензопирены) являются канцерогенами (от cancer – рак).

6.4. Получение и применение аренов

Основные источники получения – нефть и продукты сухой перегонки (коксования) каменного угля. Выделение ароматических углеводородов из каменноугольной смолы – наиболее старый и до 50-х годов основной способ их получения. При нагревании выше 1000°C без доступа воздуха уголь разлагается с образованием твердых (кокс), жидких (каменноугольная смола, аммиачная вода) и газообразных (коксовые газы) продуктов перегонки.

Кокс – в основном углерод; применяется в металлургии.

Газы коксования – H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2 , этиленовые углеводороды.

Каменноугольная смола – содержит большое количество органических соединений различной природы. Выход смолы около 3 %. На первом этапе ее перегоняют на 4 фракции (табл. 11).

Т а б л и ц а 11

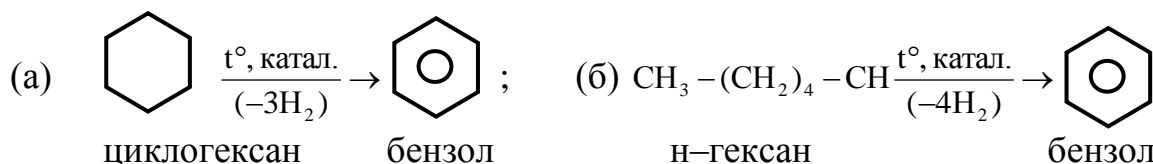
Основные фракции каменноугольной смолы

Фракции	Температура, °С	Выход, %	Состав
Легкое масло	до 180	0,5÷2,0	Бензол, толуол, ксилолы, циклопентадиен, гетероциклы
Среднее масло	180–240	12	Фенол, нафталин, крезолы
Тяжелое масло	240–270	10	Нафталин и его производные
Антраценовое масло	270–300	20	Антрацен, фенантрен и др.

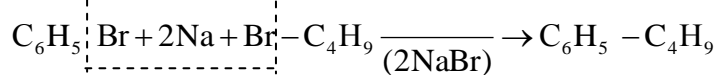
Остаток от перегонки (60 %) называется пеком. Это твердая, размягчающаяся при нагревании масса темного цвета.

Из перечисленных фракций разнообразными приемами выделяются индивидуальные органические соединения.

В некоторых нефтях содержание ароматических углеводородов достигает 60 %. Тем не менее, основное их количество получается из нефти при химической переработке (ароматизации нефти) – пиролизе и каталитическом риформинге, в ходе которого протекают реакции дегидрирования (а) и дегидроциклизации (б):



Синтетический способ получения бензола – тримеризация ацетилена. Гомологи бензола получают алкилированием по методу Фриделя–Крафтса (разд. 6.2.1) или по методу Вюрца–Фиттига:



бромбензол бутилбромид бутилбензол

(Р. Фиттиг в 1864 г. распространил реакцию Ш. Вюрца на ароматические углеводороды для алкирования и ацилирования бензола).

Области использования аренов чрезвычайно разнообразны.

Бензол, толуол, ксилолы – широко применимые органические растворители и основа многотоннажных органических синтезов – красителей, взрывчатых веществ (ТНТ), пластмасс (полистирол, лавсан), лекарств, средств защиты растений и др.