

Уральский государственный  
аграрный университет

Л-14

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

# Органическая химия

## Ароматические углеводороды

Екатеринбург, 2019

# План

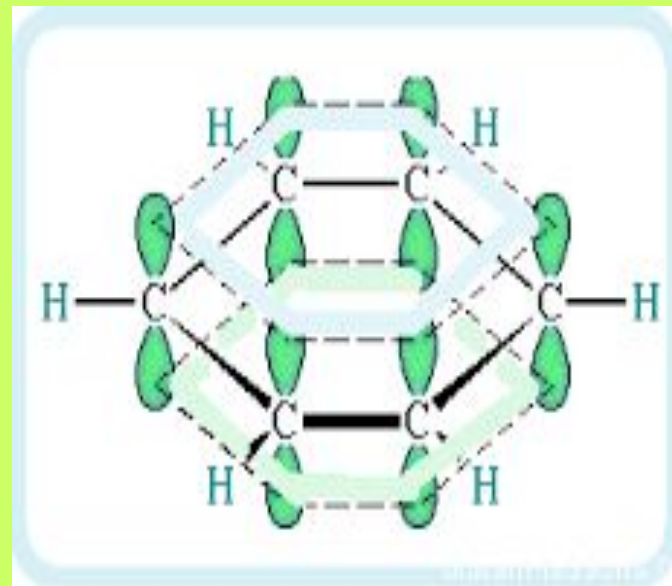
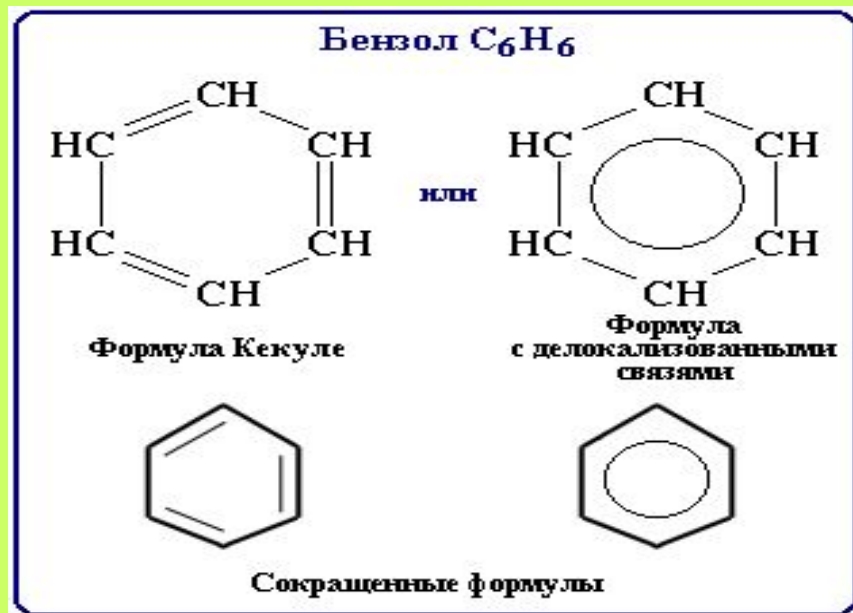
- 1. Понятие ароматичности. Правило Хюккеля.**
- 2. Номенклатура и изомерия производных бензола.**
- 3. Методы получения бензола.**
- 4. Химические свойства бензола.**
- 5. Применение бензола.**

## П.1. Понятие ароматичности. Правило Хюккеля

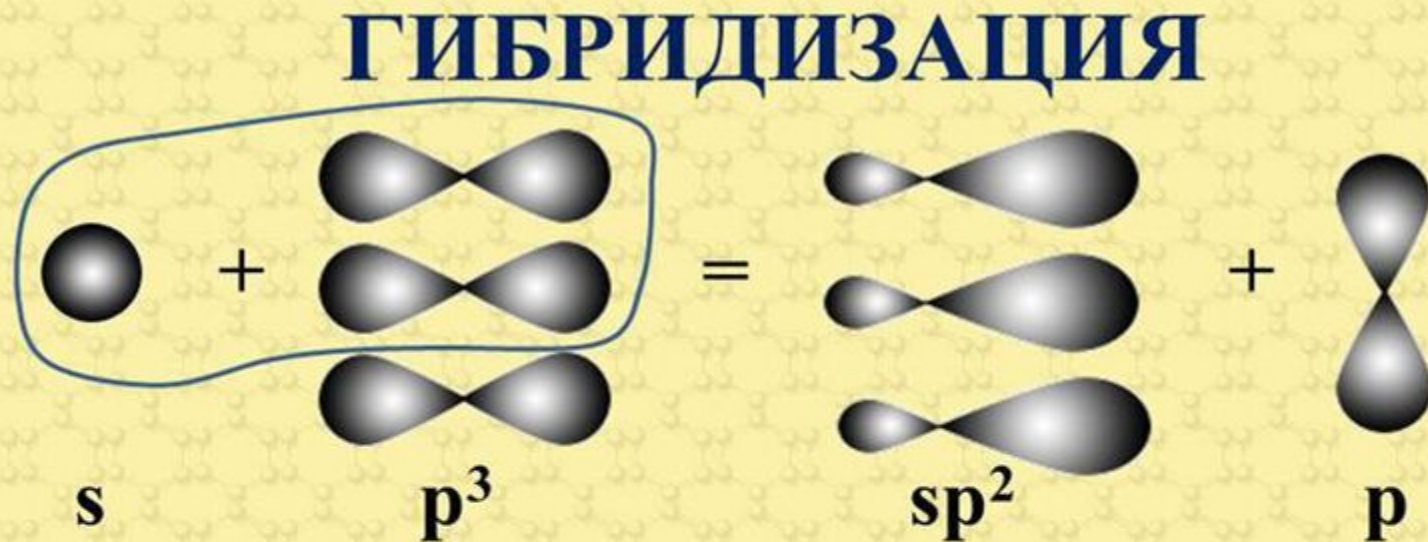
### АРЕНЫ

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

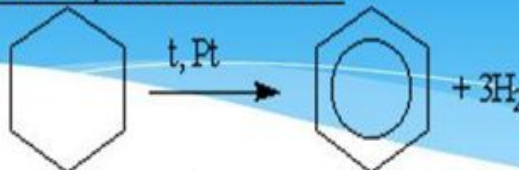
Для образования устойчивой ароматической системы необходимо, чтобы  $p$ -электроны формально группировались в 3, 5, 7 и т. д. двойных связей; математически это выражается **правилом Хюккеля**: повышенной термодинамической стабильностью обладают циклические соединения, имеющие плоское строение и содержащие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

**Примеры: нафталин, пиррол** (написать на доске)

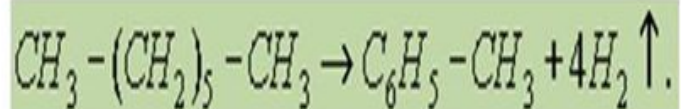
# Методы получения бензола

## Способы получения.

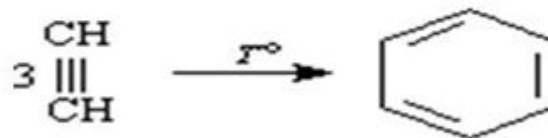
### 1. Дегидрирование циклоалканов.



### 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:  $Cl^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $CH_3^+$ .



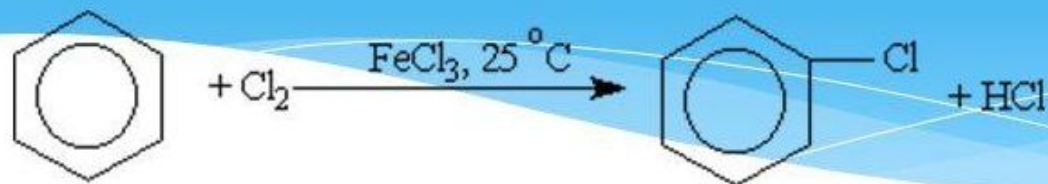
*I стадия:* образование  $\pi$ -комплекса, в котором электрофильная частица  $\text{X}^+$  притягивается к  $\pi$ -электронному облаку бензольного кольца.

*II стадия* (лимитирующая): образование  $\sigma$ -комплекса. Два электрона из  $p$ -системы идут на образование  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{X}$ . При этом ароматичность кольца нарушается. Атом углерода, соединившись с электрофилом  $\text{X}$ , 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).

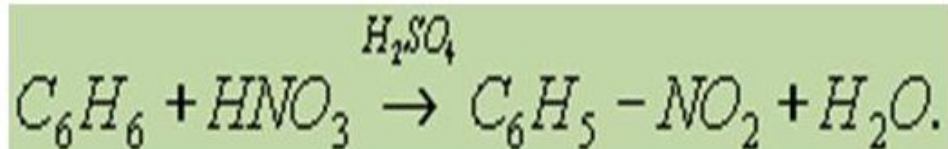
*III стадия:* отщепления протона  $\text{H}^+$ , и восстановление ароматичности кольца, поскольку два электрона связи  $\text{C}-\text{H}$  переходят в  $\pi$ -систему кольца.



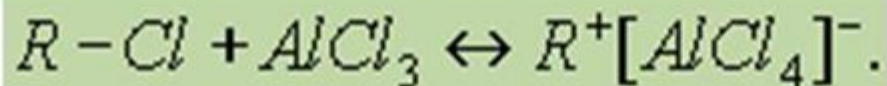
**1. Галогенирование.** Бензол не взаимодействует с хлором или бромом в обычных условиях. Реакция может протекать только в присутствии катализаторов — безводных  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ . В результате реакции образуются галогенозамещенные арены:



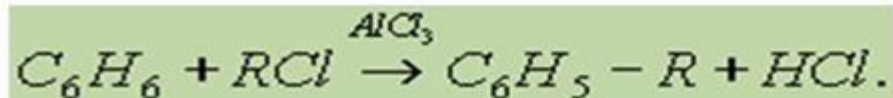
**2. Нитрование.** Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии так называемой *нитрующей смеси* (смесь концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:



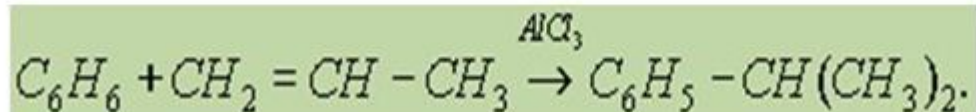
**3. Алкилирование по Фриделю—Крафтсу.** В результате реакции происходит введение в бензольное ядро алкильной группы с получением гомологов бензола. Реакция протекает при действии на бензол галогеналканов  $RCl$  в присутствии катализаторов — галогенидов алюминия. Роль катализатора сводится к поляризации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

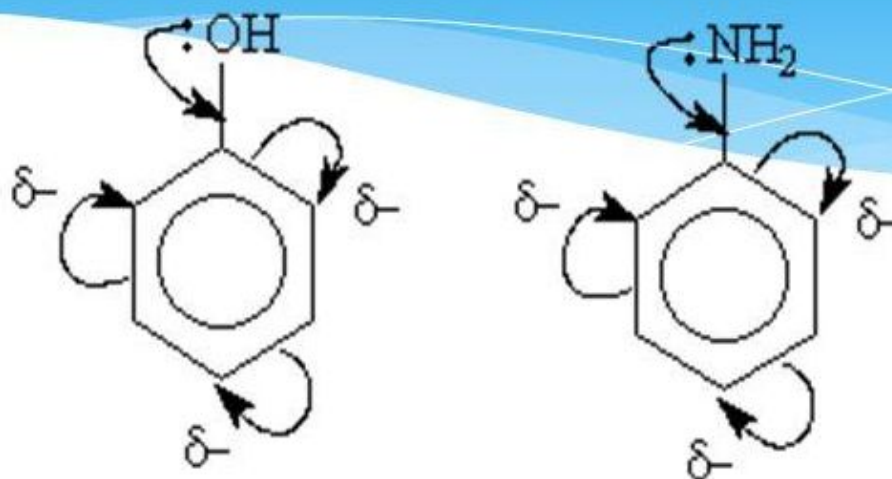
- Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.
- В молекулах, имеющих только  $\sigma$ -связи, взаимное влияние атомов осуществляется через *индуктивный эффект*. В молекулах, представляющих собой сопряженные системы, проявляется действие *мезомерного эффекта*.
- *Влияние заместителей, передающееся по сопряженной системе  $p$ -связей, называется мезомерным (M) эффектом.*
- В молекуле бензола  $\pi$ -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 —NH<sub>2</sub>. 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*:

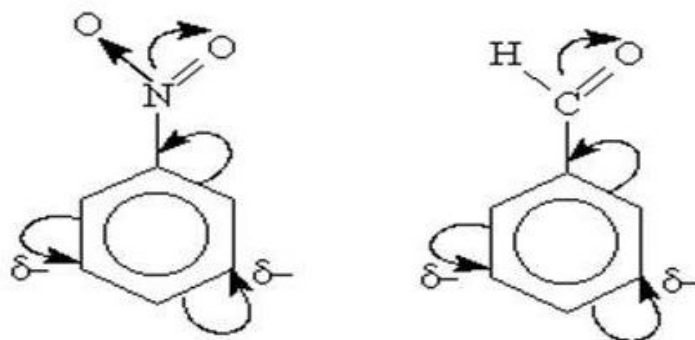


Алкильные группы не могут участвовать в общем сопряжении, но они проявляют +I-эффект, под действием которого происходит аналогичное перераспределение  $\pi$ -электронной плотности.

*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.

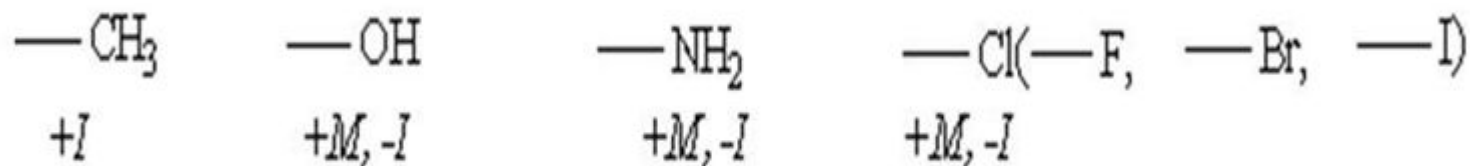
Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, причем меньше всего она уменьшается в **мета**-положениях:



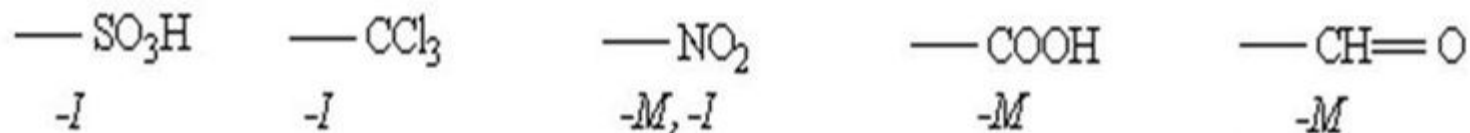
*Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например,  $-\text{CCl}_3$ ) проявляют -I-эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.*

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*:

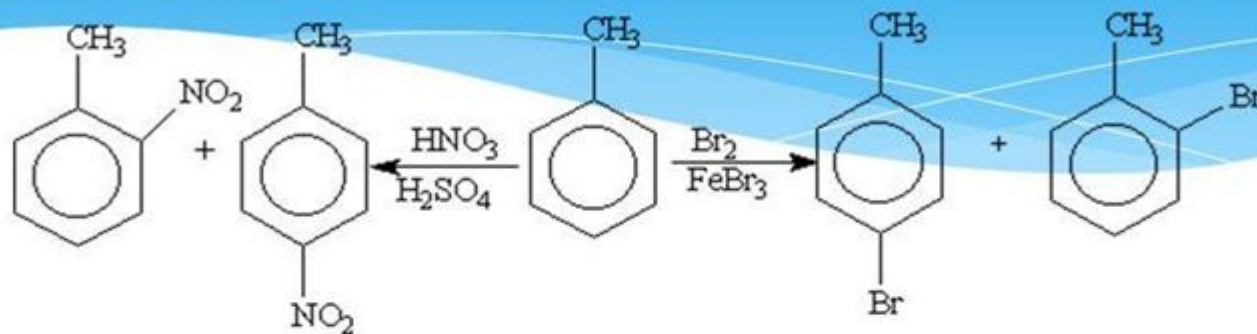


Заместители, обладающие  $-I$ -эффектом или  $-M$ -эффектом, направляют электрофильное замещение в *мета*-положения бензольного кольца и называются *заместителями (ориентантами) второго рода*:

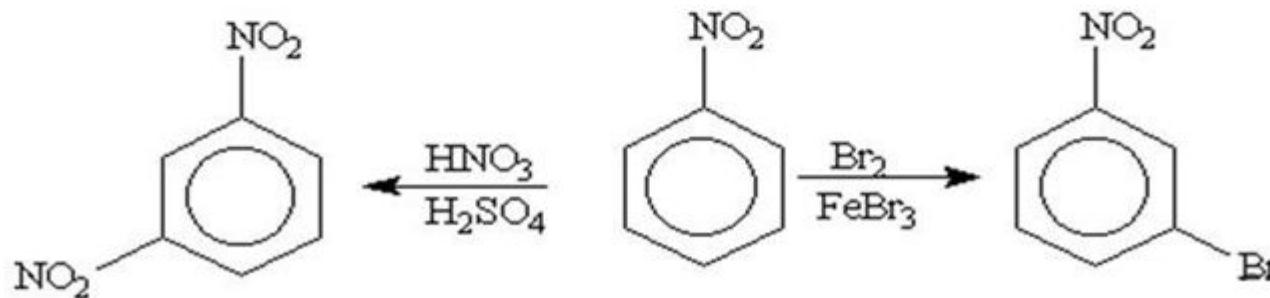




Толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромруется в *пара*- и *орто*-положения:



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

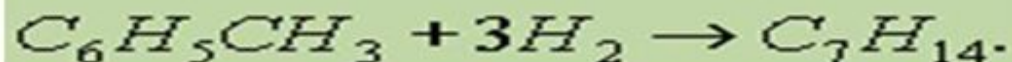
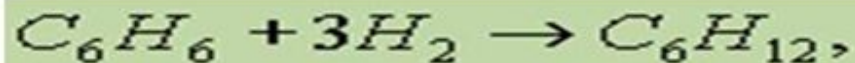


Т а б л и ц а 4. Влияние заместителей на ароматическое кольцо

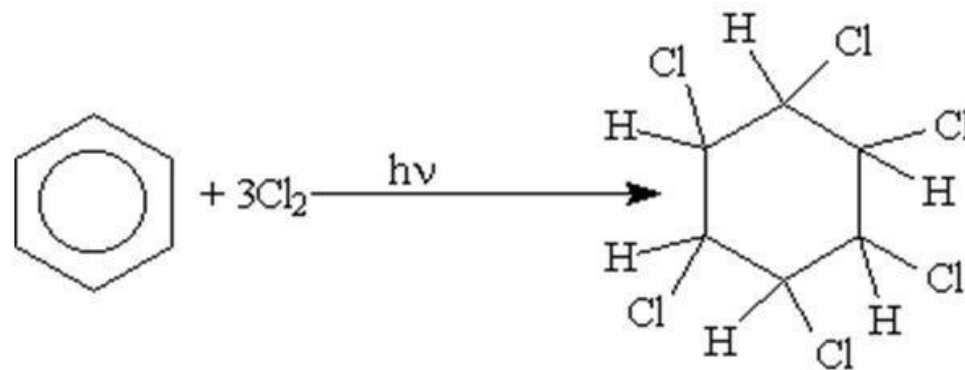
Соединение	Заместитель	Электронный эффект	Род заместителя	Направление реакции замещения
Толуол	—CH <sub>3</sub> , метил	+I	I	2-, 4-, 6-
Фенол	—OH, гидроксил	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Анилин	—NH <sub>2</sub> , аминогруппа	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Хлорбензол	—Cl, хлор	-I, +M	I	2-, 4-, 6-
Трифторметилбензол	—CF <sub>3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

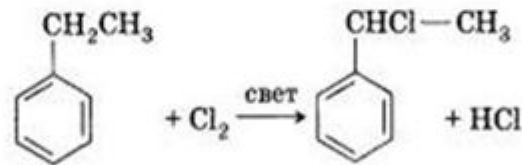


**2.Радикальное галогенирование.** Взаимодействие паров бензола с хлором протекает по радикальному механизму *только под воздействием жесткого ультрафиолетового излучения*. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует *твердый продукт* — гексахлорциклогексан (*гексахлоран*)  $C_6H_6Cl_6$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

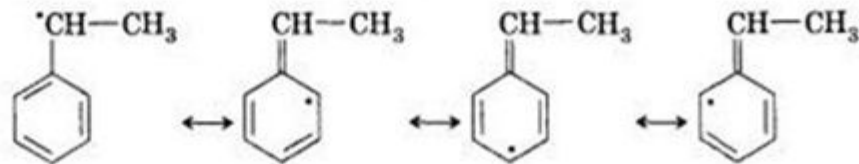


## Реакции по алкильному заместителю

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

