

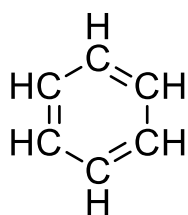
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Термин *ароматические соединения* на ранней стадии развития органической химии относили к группе веществ, которые либо сами имели приятный запах (ванилин, бензальдегид), либо были выделены из приятно пахнущих природных соединений. Например, толуол, не имеющий приятного запаха, был выделен из толуолбальзама.

Изучение состава ароматических соединений показало, что они имеют высокую степень ненасыщенности, т.е. содержат меньше водорода, чем алифатические соединения с тем же числом углеродных атомов, но, в то же время, не склонны к реакциям присоединения. Было установлено, что основой многих душистых веществ является бензол, имеющий различные заместители. Это не означает, что все соединения с приятными ароматами содержат в своем составе бензольное кольцо. Сам бензол имеет сладковатый тяжелый запах и является токсичным веществом.

В настоящее время *аренами*, или *ароматическими углеводородами*, называют углеводороды, имеющие в составе ароматическую (или бензоидную) систему связей. К аренам относят бензол и его гомологи, а также молекулы, построенные из конденсированных бензольных колец. Бензол C_6H_6 является простейшим представителем аренов.

Формула, отражающая строение молекулы бензола (рис. 9.1), была впервые предложена немецким химиком Кекуле (1865).



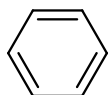
Формула Кекуле



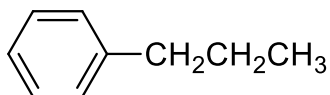
Рис. 9.1. Модель молекулы бензола

9.1. Классификация и номенклатура

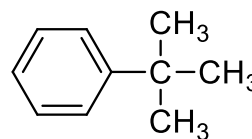
Арены, или бензоидные углеводороды, по структуре подразделяют на **моноциклические** и **полициклические**. К моноциклическим аренам относят все производные бензола с одним кольцом:



бензол



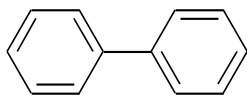
пропилбензол



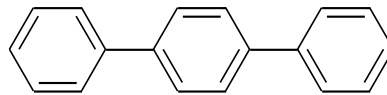
трет-бутилбензол

Полициклические подразделяют на арены с изолированными циклами (ряд бифенилов и дифенилметанов) и конденсированные, или анелированные (ряд нафталина), арены.

Ряд бифенилов:

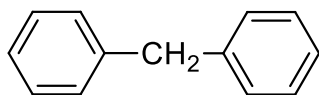


бифенил,
дифенил

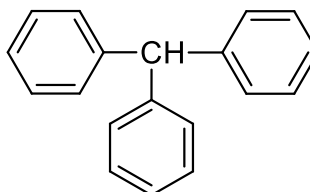


терфенил

Ряд дифенилметанов:

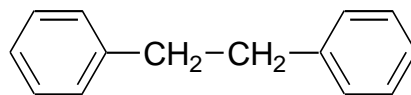


дифенилметан



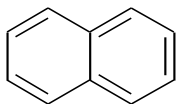
трифенилметан

Ди- и полиарилалканы называют как арилзамещенные алканы:

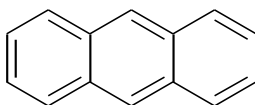


1,2-дифенилэтан

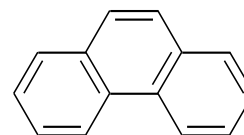
В анелированных аренах кольца соединяются с помощью двух или более общих атомов углерода. Для многих конденсированных аренов используются тривиальные названия. Первым представителем полициклических конденсированных или анелированных аренов является нафталин.



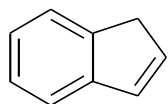
нафталин



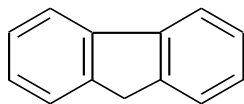
антрацен



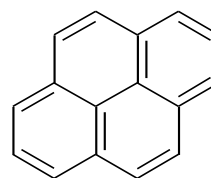
фенантрен



инден

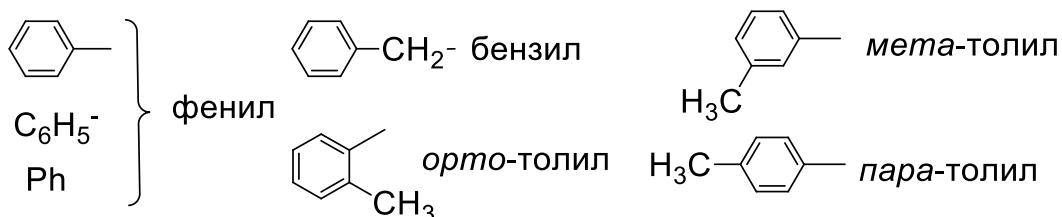


флуорен



пирен

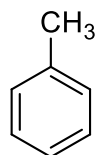
При рассмотрении номенклатуры моноциклических аренов необходимо запомнить названия приведенных ниже ароматических углеводородных радикалов:



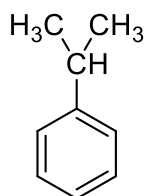
Монозамещенные бензолы называют как производные бензола, а также используют тривиальные названия.

Так, соединение, в котором один из атомов водорода заменен этильной группой, $C_6H_5-CH_2CH_3$ называется этилбензолом, а соединение, в котором атом водорода заменен атомом хлора – C_6H_5-Cl – хлорбензолом и т.д.

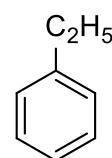
Многие монозамещенные бензолы имеют тривиальные названия (указаны в скобках):



метилбензол
(толуол)



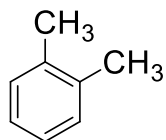
изопропилбензол
(кумол)



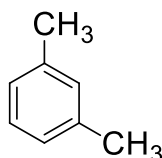
этилбензол

Дизамещенные бензолы называют как производные бензола, используя нумерацию или приставки (*орто-*, *мета-*, *пара-*). Два заместителя, расположенные при соседних атомах кольца, находятся в *орто*-положении относительно друг друга (1,2-положения кольца). Два заместителя, расположенные через один атом кольца, находятся в *мета*-положении, что соответствует нумерации 1,3. Два заместителя, расположенные у противоположных атомов бензольного кольца (т.е. разделены двумя атомами углерода), находятся в *пара*-положении (1,4). Сокращенно *орто-*, *мета-* и *пара-* положения обозначают одной буквой *о-*, *м-*, *п-*. Те же обозначения положений заместителей используют и с тривиальными названиями.

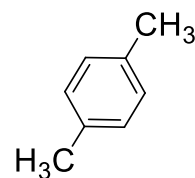
Таким образом, различают следующие изомеры диметилбензолов:



1, 2-диметилбензол,
о-диметилбензол
(о-ксилол)



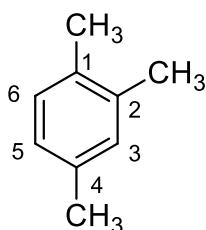
1, 3-диметилбензол,
м-диметилбензол
(м-ксилол)



1, 4-диметилбензол,
п-диметилбензол
(п-ксилол)

Иногда употребляется полное название сложного монозамещенного бензола. Тогда дизамещенный бензол называют как производное этого монозамещенного соединения. Например, $C_6H_5CH_2CO_2H$ обычно называют фенилуксусной кислотой. Три производные фенилуксусной кислоты, несущие атом брома в бензольном кольце, называются *о*-, *м*- и *п*-бромфенилуксусными кислотами.

Если в бензольном кольце находятся три и более заместителей, то их положение обозначают цифрами таким образом, чтобы сумма цифр имела наименьшее значение, например:



1,2,4-триметилбензол, а не 1,3,6-триметилбензол

9.2. Строение бензола. Ароматичность

Каждый атом углерода в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. В результате образуется плоский шестиугольник: все шесть атомов углерода и все σ -связи С–С и С–Н лежат в одной плоскости. Электронное облако четвертого электрона (*p*-электрона), не участвующего в гибридизации, имеет форму гантели и ориентировано перпендикулярно к плоскости бензольного кольца. Такие *p*-электронные облака соседних атомов углерода перекрываются над и под плоскостью кольца (рис. 9.2).

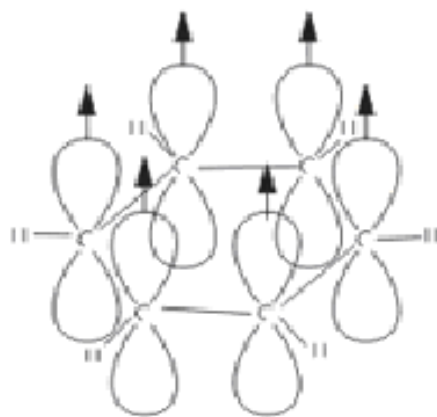


Рис. 9.2. Схема образования π -связей в молекуле бензола

В результате шесть p -электронов образуют общее электронное облако и единую химическую связь для всех атомов углерода (рис. 9.3). Две области большой электронной плоскости расположены по обе стороны плоскости σ -связей.

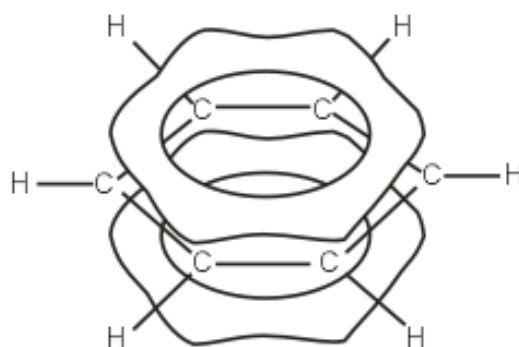


Рис. 9.3. Образование кольцевых молекулярных орбиталей, охватывающих шесть атомов С за счет «лишних» p -орбиталей атомов углерода

π -Электронное облако обуславливает сокращение расстояния между атомами углерода. В молекуле бензола они одинаковы и равны 0,139 нм. В случае простой и двойной связи эти расстояния составили бы соответственно 0,154 и 0,134 нм. Значит, в молекуле бензола нет простых и двойных связей. Молекула бензола – устойчивый шестичленный цикл из одинаковых СН-групп, лежащих в одной плоскости. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, чем и обусловлены характерные свойства бензольного ядра. Наиболее точно это отражает структурная формула бензола в виде правильного шестиугольника с окружностью внутри (I). (Окружность символизирует равноценность связей между атомами углерода.) Однако часто пользуются и формулой Кекуле с указанием двойных связей (II):

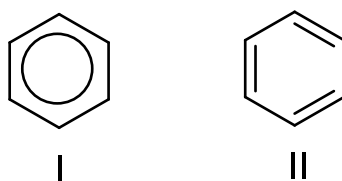


Рис. 9.4. Способы написания структурной формулы бензола

Оценка энергии молекулы бензола путем определения теплоты гидрирования показывает, что последняя составляет 206 кДж/моль, что существенно меньше, чем утроенное значение теплоты гидрирования изолированной двойной связи циклогексена ($119 \text{ кДж/моль} \cdot 3 = 357 \text{ кДж/моль}$). Отсюда следует, что молекула бензола обладает меньшей энергией, чем ее следовало бы ожидать для циклогексатриена. Разность указанных значений составляет $(357 - 206) = \sim 150 \text{ кДж/моль}$ и называется *энергией стабилизации, энергией делокализации, или энергией резонанса*.

Очевидно, делокализация π -электронов в бензольном кольце, приводящая к неразличимости π -связей, дает выигрыш энергии по сравнению с состоянием, когда эти связи локализованы. Реакции, приводящие к нарушению системы π -связей, приводят к потере этого выигрыша и поэтому затруднены. Этим и объясняется устойчивость бензола к действию большинства восстановителей, окислителей и электрофильных реагентов.

Таким образом, *ароматичность можно определить как особую стабилизацию делокализованной циклической π -системы*.

Устойчивость соединения к действию окислителей или других электрофильных реагентов зависит от реакционной способности последних и особенностей строения субстрата. В связи с этим долгое время понятие ароматичности формулировалось не всегда однозначно. В 1931 г. на основании представлений квантовой механики Э. Хюккель дал определение, позволяющее производить отнесение той или иной системы к ароматической.

Правило Хюккеля: *ароматической является плоская моноциклическая сопряженная система, содержащая $(4n + 2)$ π -электронов (где $n = 0, 1, 2, \dots$).* Так, для бензола число π -электронов равно 6; таким образом, он удовлетворяет Хюккелевскому критерию ароматичности ($n = 1$). Число $(4n + 2)$ называется *Хюккелевским числом электронов*.

Расчеты и экспериментальные данные показывают, что если циклические соединения с чередующимися кратными связями и внешне подобные бензолу (например, аннулены) содержат $4n$ π -электронов, то они существенно дестабилизированы. Такие электронные системы получили название *антиароматических*, т.е. они обладают в основном состоянии повышенной энергией по сравнению с энергией, рассчитанной или найденной для модельной системы, например:



циклобутадиен
молекула плоская

Таким образом, можно сформулировать **критерии ароматичности**:

- 1) высокая ненасыщенность;
- 2) плоское строение молекулы (копланарность);
- 3) циклическая система делокализованных π -электронов, число которых равно $(4n + 2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$;
- 4) склонность к реакциям замещения.

9.3. Физические свойства

Бензол и его ближайшие гомологи (толуол, ксилолы) – бесцветные жидкости с характерным запахом; высшие гомологи (бифенил, дифенилметан, нафталин) – твердые вещества. Температура кипения и плавления зависит от размеров и положения заместителей, от расположения боковых цепей в цикле. Изомеры с разветвленными боковыми цепями обычно имеют более низкие температуры кипения, чем изомеры с неразветвленными заместителями; *para*-изомеры имеют наиболее высокую температуру плавления.

Арены малорастворимы в воде, но во всех соотношениях смешиваются с органическими растворителями – спиртом, эфиром, ацетоном, жидкими углеводородами. Жидкие арены сами являются хорошими растворителями органических веществ. Они легко воспламеняются и горят ярким, сильно коптящим пламенем. Арены служат хорошим моторным топливом: добавки в бензин бензола и его гомологов (толуол, ксилолы) повышают его качество (октановое число).

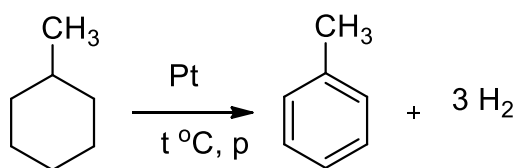
Многие арены токсичны, а некоторые полициклические конденсированные арены (бензопирены) обладают канцерогенными свойствами.

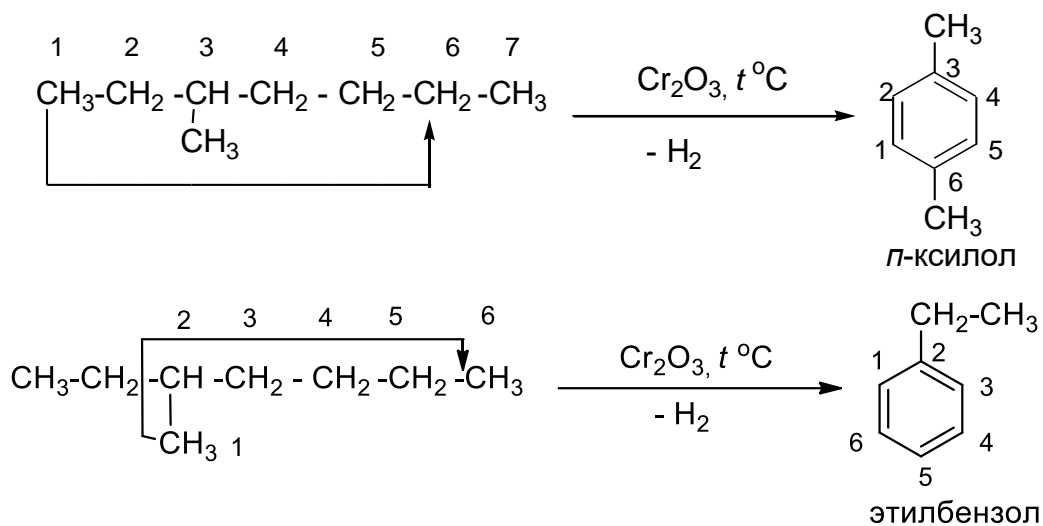
9.4. Способы получения

К способам получения аренов относятся следующие:

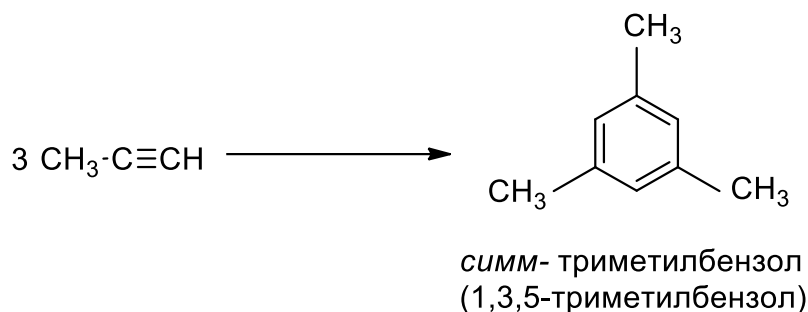
Выделение из природных источников (разд. 9.4.1).

Каталитическое дегидрирование циклоалканов и каталитическая дегидроциклизация алканов (разд. 9.4.2), например:

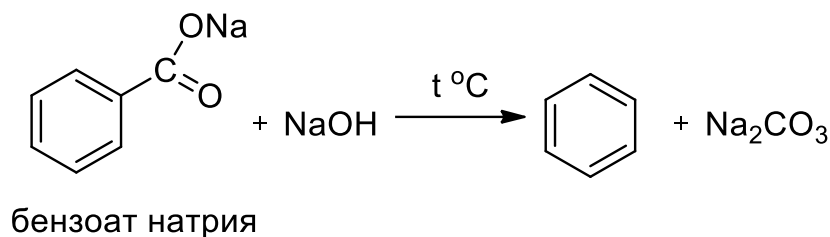




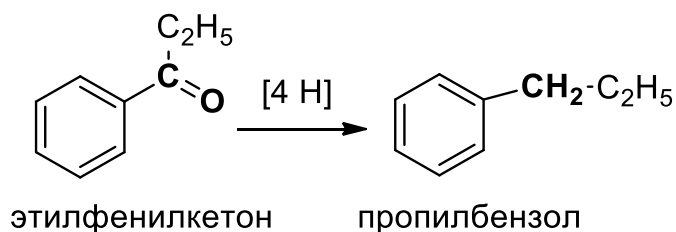
Тримеризация ацетилена и его гомологов (см. разд. 8.5.5):



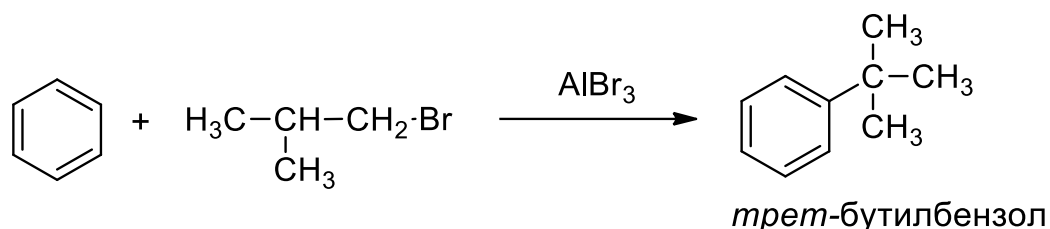
Сплавление солей ароматических кислот со щелочью (см. разд. 5.9.6):



Восстановление ароматических кетонов (разд. 9.4.3):



Алкилирование ароматических углеводородов (применяется для получения гомологов бензола), разд. 9.5.4.3:

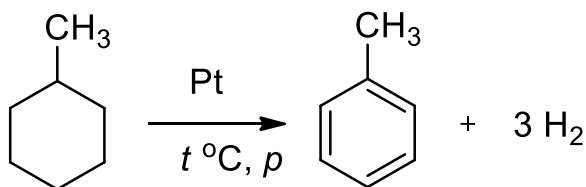


9.4.1. Выделение из природных источников

Главными сырьевыми источниками ароматических соединений являются каменный уголь и нефть. При коксовании каменного угля при 1000–1200 °С образуется кокс, коксовый газ, каменноугольная смола и аммиачная вода. Смола, полученная при высоких температурах коксования (1000 °С и выше), содержит в основном ароматические соединения. Из 1 т каменноугольной смолы получается около 16 кг бензола, 2,5 кг толуола, 0,3 кг ксилолов, 40–60 кг нафталина, 5–20 кг антрацена, 20 кг веществ фенольного характера.

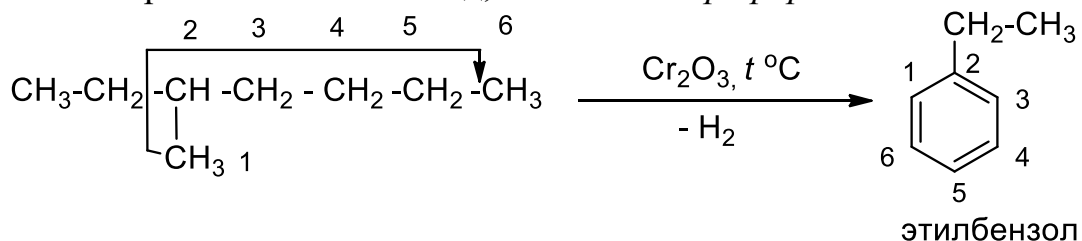
Бензол, толуол, некоторые полициклические арены довольно часто встречаются в некоторых типах нефтей.

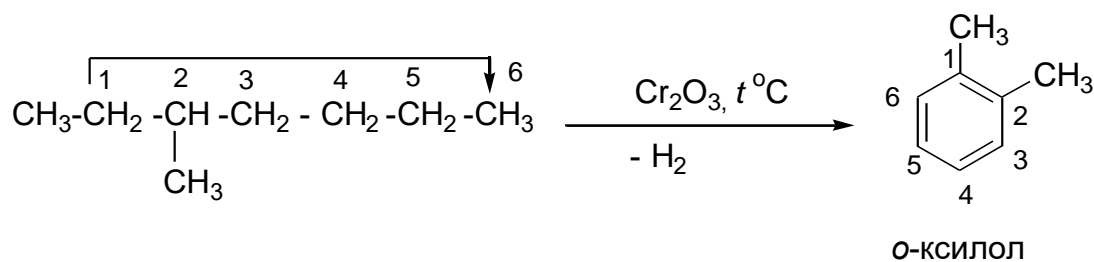
9.4.2. Каталитическое дегидрирование циклоалканов и каталитическая дегидроциклизация алканов



В качестве катализаторов используют платину, палладий, никель. Ароматизации могут подвергаться производные циклогексана и циклопентана.

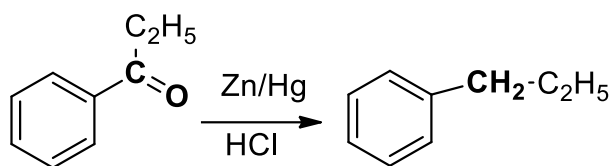
При каталитической дегидроциклизации гексана будет образовываться бензол, а из октана может получаться смесь этилбензола и замещенных ксилолов. Катализаторами могут служить окислы хрома, молибдена, ванадия. Это важный промышленный метод, называемый *риформингом*.



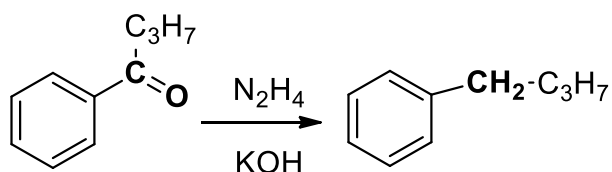


9.4.3. Восстановление ароматических кетонов

Восстановление ароматических кетонов – это один из наиболее важных способов получения аренов. Восстановление можно проводить **по Клемменсену** (используя амальгаму цинка и соляную кислоту), например:



и **по Кижнеру – Вольфу** (используя гидразин и сильное основание), например:



Необходимые кетоны легко получают по реакции Фриделя – Крафта с ацилхлоридами (разд. 9.5.3.5). В отличие от реакции алкилирования (разд. 9.5.3.4) этот метод не осложняется перегруппировками.