Лекция 4. Ароматические углеводороды

План лекции:

1. *Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле.*
2. *Конденсированные ароматические углеводороды.*
3. *Гетероциклические пяти- и шестичленные ароматические соединения.*
4. *Промышленные и лабораторные способы синтеза аренов.*
5. *Химические свойства аренов.*

1. Ароматичность. Строение бензола. Формула Кекуле.

Арены – циклические ароматические углеводороды, содержащие в молекуле циклогексатриеновый цикл.

Арены классифицируют в зависимости от числа циклов в молекуле и способа их соединения.

Моноциклические арены – это бензол, его гомологи и производные (арены ряда бензола).

Полициклические арены подразделяются на арены с изолированными и конденсированными циклами.

Концепция ароматичности

Ароматичность – это понятие, которое характеризует совокупность структурных и энергетических свойств, а также особенности реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей.

1. Строение бензола

Бензол – первый ароматический углеводород – был открыт в 1825 году М. Фарадеем, который установил его эмпирическую формулу C_nH_n. В 1834 году Э. Мичерлих синтезировал бензол сплавлением бензоата натрия со щелочью и установил его молекулярную формулу C_6H_6. В 1865 году А. Кекуле предложил для бензола формулу 1,3,5-циклогексатриена.

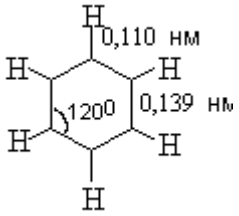


формула Кекуле

Структура Кекуле означает эквивалентность всех шести атомов углерода в молекуле бензола, что было подтверждено отсутствием изомеров у монозамещенного бензола. Для объяснения существования всего лишь трех структурных изомеров *(орто-, мета-* и *пара-*) у дизамещенного бензола Кекуле была внесена поправка, согласно которой двойные связи непрерывно перемещаются (“осциллируют”), что приводит к равноценности всех С-С связей.

Формула Кекуле удовлетворительно объясняла строение бензола, но не устраняла противоречия между его “ненасыщенностью” и наличием нехарактерных для непредельных соединений свойств - устойчивости к действию окислителей и инертности в реакциях присоединения. Объяснение строения и свойств бензола дала квантовая органическая химия.

Согласно данным современных физико-химических исследований молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник. Все связи С-С равноценны и их длина не соответствует ни одинарной, ни двойной связи. Валентные углы – 120^0.



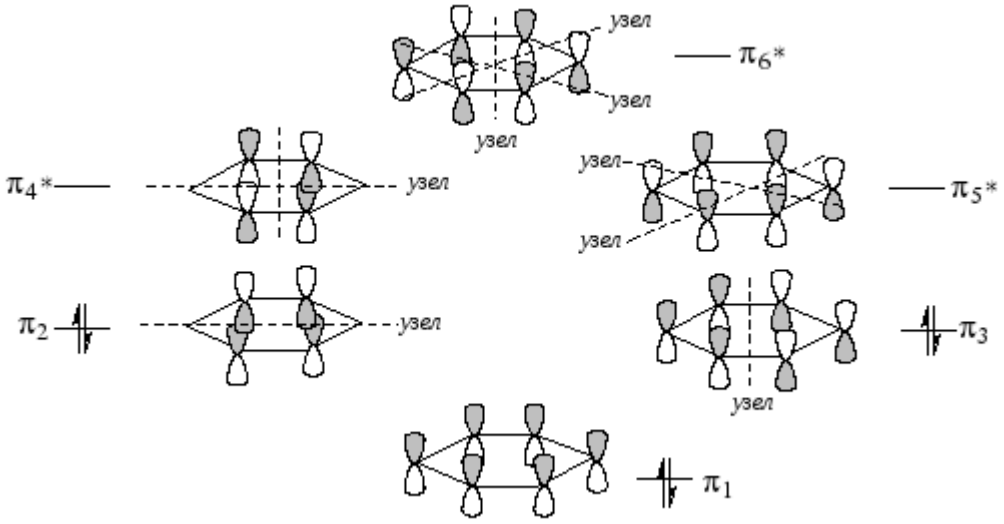
Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2-гибридизации, каждый из них образует три-связи за счет гибридных орбиталей и предоставляет *p*-орбиталь для образования замкнутой сопряженной-системы. Поэтому структурную формулу бензола правильнее изображать в виде шестиугольника, в котором сплошное кольцо указывает на циклическую делокализацию шести-электронов и полную равноценность всех С-С связей:



Для описания электронного строения бензола и других соединений с делокализованными связями используют метод молекулярных орбиталей (МО). При этом считается, что -электроны находятся на локализованных орбиталях, а -электроны – на делокализованных орбиталях, охватывающих всю сопряженную систему.

Согласно теории МО, шесть атомных *p*-орбиталей атомов углерода комбинируются с образованием шести молекулярных орбиталей, из которых три связывающие, а три - разрыхлящие.

На рисунке ниже показаны симметрия и узловые свойства молекулярных-орбиталей бензола.



Основные характеристики молекулярных орбиталей бензола:

1. **Связывающая МО π_1** — с самой низкой энергией, не имеет узлов и охватывает все шесть атомов углерода.
2. **Две вырожденные связывающие МО π_2 и π_3** — каждая имеет по одному узлу. Узел на орбитали π_2 перпендикулярен узлу на орбитали π_3.
3. **Разрыхляющие МО π_{4^*}, π_{5^*} и π_{6^*}** — орбитали с разным количеством узлов: π_{4^*} и π_{5^*} вырождены и имеют по два узла, а π_{6^*} — три узла

2. Критерии ароматичности

Правило Хюккеля представляет собой теоретический обоснованный метод, позволяющий предсказать, будет ли моноциклическая система ароматической. Для проверки правильности предсказания необходимо располагать экспериментальными критериями ароматичности. В качестве таких критериев используют физические свойства, описывающие основное состояние вещества. Использование в качестве критерия данных по реакционной способности может привести к неправильным выводам, поскольку реакционная способность зависит не только от энергии основного состояния, но и от энергии переходного состояния. Важнейшими из физических критериев ароматичности являются *энергетические, магнитные и структурные с*войства сопряженных циклических систем.

Энергетические критерии

Основной признак ароматического характера соединения повышенная термодинамическая устойчивость, которая является следствием циклической делокализации π-электронов. Выигрыш в энергии за счет делокализации называют *энергией делокализации* или *энергией резонанса.* Энергия делокализации не является измеряемой физической величиной, так как для ее определения необходимо сравнивать бензол с реально не существующим гипотетическим 1,3,5-циклогексатриеном, имеющим локализованные простые и двойные связи.



циклогексатриен

Эмпирическая оценка энергии делокализации может быть проведена путем сравнения теплот гидрирования бензола и циклогексена. Если предположить, что каждая двойная связь в циклогексатриене подобна двойной связи в циклогексене, то следует ожидать, что теплота гидрирования циклогексатриена будет равна утроенной теплоте гидрирования циклогексена (119 кДж/моль х 3 = 357 кДж/моль). Экспериментально определенная теплота гидрирования бензола составляет 206 кДж/моль. Разницу между этими величинами 357 - 206 = 151 кДж/моль можно рассматривать как различие в энергиях между бензолом и циклогексатриеном и принять за энергию делокализации.

Энергия делокализации может быть оценена путем квантово-механических расчетов. В этом случае ее значение обычно выражается в условных единицах и зависит от метода расчета и выбора модельного соединения, с которым сравнивают циклическую сопряженную структуру. Как было показано выше, расчет энергии делокализации бензола по Хюккелю путем сравнения его -электронной энергии и суммы энергий трех изолированных кратных связей дает величину 2. Результаты, наилучшим образом согласующиеся с экспериментальными данными, получают путем сравнения-электронных энергий циклической сопряженной структуры и аналогичного сопряженного ациклического полиена.

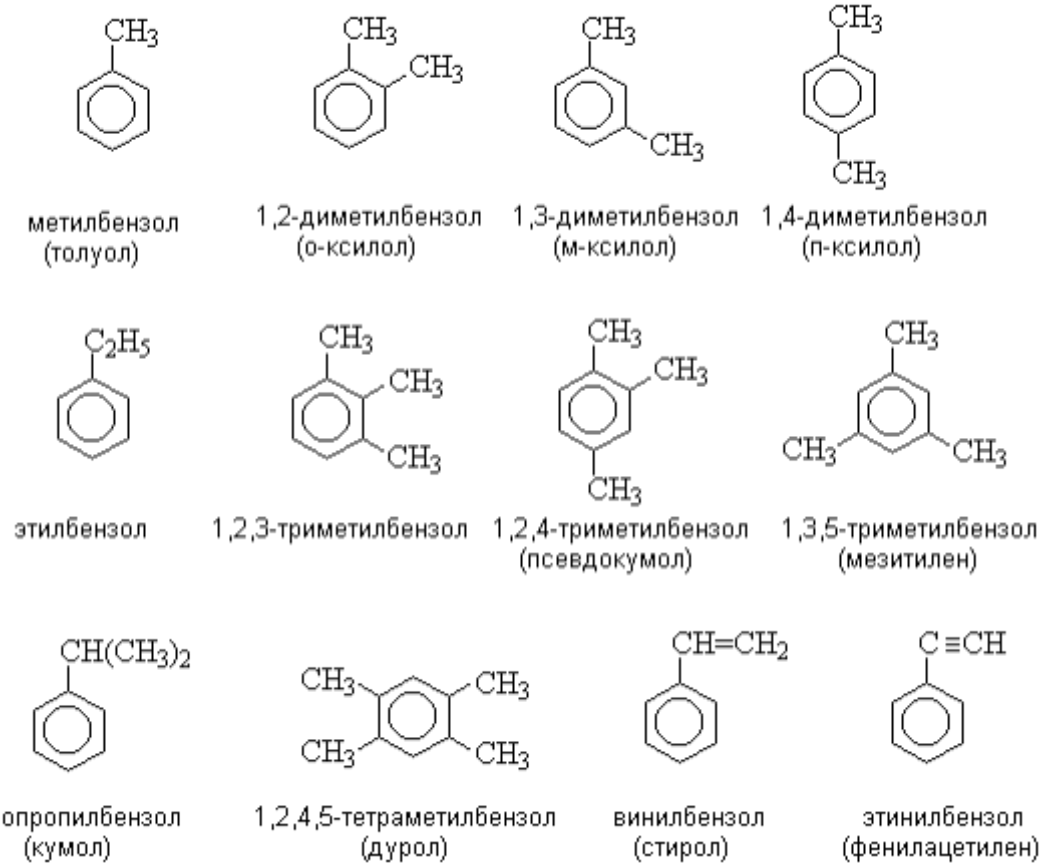
Антиароматичность, таким образом, означает дестабилизацию при циклической делокализации электронов.

На этом основании бензол можно отнести к ароматическим, а циклобутадиен - к антиароматическим структурам.

3. Арены ряда бензола

Изомерия и номенклатура

Арены ряда бензола можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в бензольном ядре на алифатические радикалы. Ниже приведены некоторые важнейшие представители аренов**.**



По номенклатуре IUPAC их называют как производные бензола. Для многих соединений используют тривиальные названия.

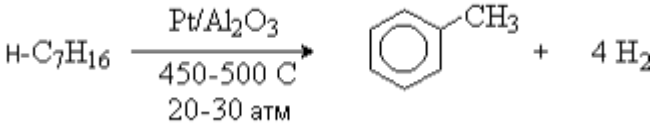
В незамещенном бензольном кольце все положения равноценны, поэтому монозамещенные производные не имеют изомеров положения. Дизамещенные бензолы существуют в виде трех структурных изомеров: *орто*- (1,2-), *мета*- (1,3-) и *пара*- (1,4-). Тризамещенные бензолы с одинаковыми заместителями имеют три изомера: смежный (1,2,3,-), несимметричный (1,2,4-) и симметричный (1,3,5-). Тетразамещенные бензолы с одинаковыми заместителями также имеют три изомера положения: 1,2,3,4- (смежный), 1,2,3,5- и 1,2,4,5- (симметричный). Пента- и гексазамещенные бензолы с одинаковыми заместителями не имеют изомеров положения. В случае разноименных заместителей число изомеров резко возрастает. Например, для тризамещенного бензола с разными заместителями существует 10 изомеров положения.

Методы получения.

Основными источниками ароматических углеводородов в промышленности являются каменный уголь и нефть. Сухой перегонкой каменного угля (нагревание при 900-1000^{0}C без доступа воздуха) получают кокс, коксовые газы и каменноугольную смолу. Газы содержат бензол и толуол, смола – небольшие количества бензола и толуола, а также ксилолы, полициклические арены, фенолы.

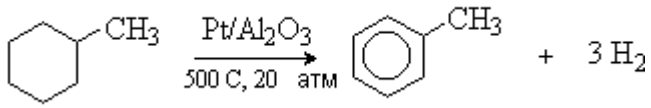
Бензол, толуол и другие арены содержатся в некоторых сортах нефти. Однако основную их часть получают путем каталитического крекинга нефтепродуктов, который включает процессы дегидроциклизации алканов, изомеризации и дегидрирования циклоалканов (нафтенов).

1) Дегидроциклизация алканов.

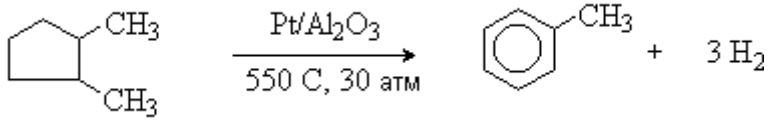


Продукты дегидроциклизации дают алканы, содержащие цепь из шести и более атомов углерода.

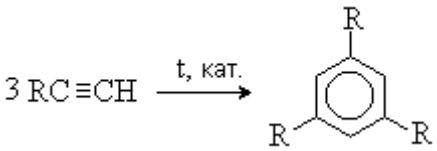
2) Дегидрирование циклогексана и его гомологов.



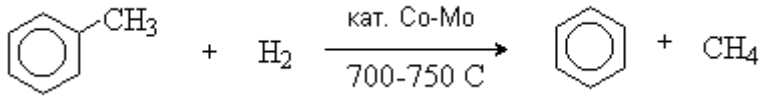
3) Дегидроизомеризация гомологов циклопентана



4)Циклотримеризация алкинов.

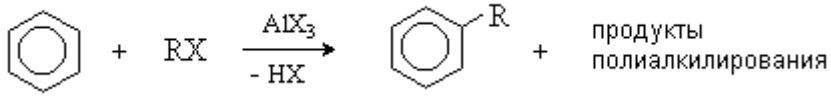


5) Получение бензола гидродеметилированием толуола.



В настоящее время толуол производится в количествах, превышающих потребности в нем. Поэтому часть толуола превращают в бензол путем гидродеметилирования.

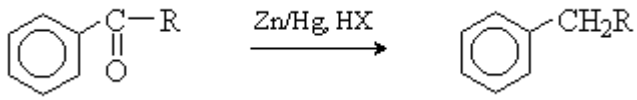
6) Алкилирование бензола



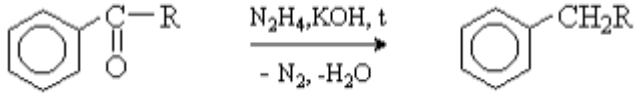
Наиболее общий метод получения алкилбензолов. Кроме алкилгалогенидов в качестве алкилирующих реагентов могут использоваться алкены и спирты в присутствии кислот.

7) Восстановление арилкетонов

- по Клеменсу:



- по Кижнеру-Вольфу:



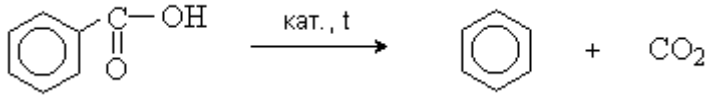
Метод применяется для получения *н*-алкилбензолов.

8) Реакция Вюрца Фиттига

ArHal + $CH_3(CH_2)_nCH_2Hal$ + 2Na → Ar-$CH_2(CH_2)_nCH_3$ + 2NaHal

Относится к реакциям кросс-сочетания. Наилучшие результаты достигаются при использовании арилбромидов и первичных алкилбромидов.

9) Декарбоксилирование аренкарбоновых кислот



Лабораторный метод получения особо чистого бензола.

Физические свойства.

Бензол и его гомологи являются бесцветными жидкостями или кристаллическими веществами со своеобразным запахом. Температуры кипения алкилбензолов закономерно возрастают с увеличением молекулярной массы. Температуры плавления сильно зависят от симметрии молекул. Так, некоторые высокосимметричные производные (бензол, п-ксилол, дурол) имеют аномально высокие температуры плавления. Например, введение метильной группы в высокосимметричную молекулу бензола понижает температуру плавления от $+5{,}5^0$C (бензол) до -95^0C (толуол) Плотности и показатели преломления у аренов выше, чем у других типов углеводородов, что используется для определения их содержания в продуктах переработки нефти.

Молекула бензола неполярна (=0). Алкилбензолы имеют дипольные моменты, которые направлены от алкильной группы в бензольный цикл.

Спектральные характеристики.

Бензол и его гомологи имеют очень характерное поглощение в ультрафиолетовой части спектра – интенсивное в области 170-210 нм и малоинтенсивное в области 240-270 нм с тонкой структурой.

В ИК-спектрах бензол и его гомологи поглощают в областях 3000-3050 $см^{-1}$ (валентные колебания С-Н), 1500-1600 $см^{-1}$ (валентные колебания С-С) и 700-900 $см^{-1}$(деформационные колебания С-Н). Ик-спектры производных бензола содержат полосы поглощения, позволяющие определить число и взаимное расположение заместителей в кольце

В спектрах ЯМР протоны бензольного кольца дают сигналы в слабых полях (δ==6,48,2).

Химические свойства

Присутствие циклической электронной системы обусловливает основные свойства аренов и их взаимодействие с электрофильнымир агентами, а повышенная термодинамическая стабильность ароматической π-системы делает предпочтительными реакции замещения, в которых ароматическая система сохраняется. Как следствие этого, наиболее характерными для ароматических соединений являются реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце.

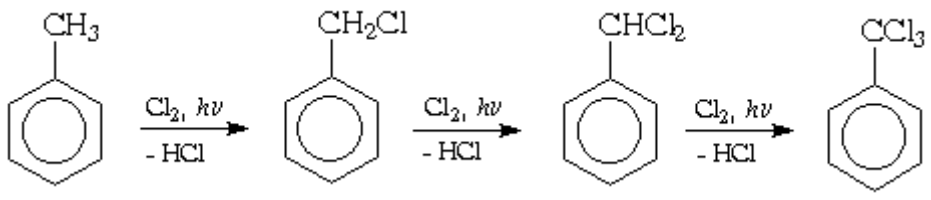
Алкилбензолы вступают в свободнорадикальные реакции с участием боковых цепей. В жестких условиях возможно протекание реакций присоединения, приводящих к разрушению ароматическойсистемы.

Реакции с участием боковых цепей алкилбензолов

Ароматическое кольцо оказывает влияние на реакционную способность боковых цепей в алкилбензолах, активируя связь С-Н в соседнем с ароматическим кольцом бензильном положении. Обычно эти реакции носят свободнорадикальный характер и протекают через промежуточное образование стабильных радикалов бензильного типа.

Галогенирование

Толуол хлорируется на свету или в присутствии перекисей только по метильной группе с образованием первоначально бензилхлорида, и затем бензальхлорида и бензотрихлорида:



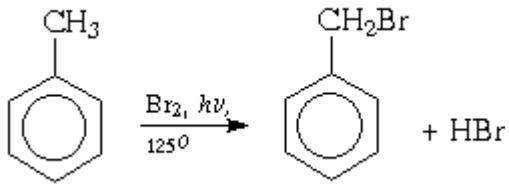
Реакция протекает по цепному радикальному механизму.

$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl$

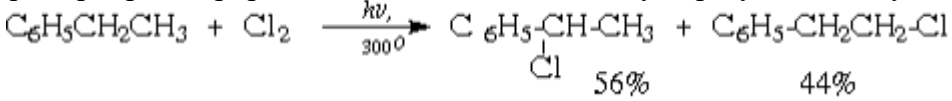
$C_6H_5CH_3 + Cl^{\cdot} \dashrightarrow C_6H_5CH_2^{\cdot} + HCl \quad \Delta H = -75{,}3$ кДж/моль

$C_6H_5CH_2^{\cdot} + Cl_2 \dashrightarrow C_6H_5CH_2Cl + Cl^{\cdot} \quad \Delta H = -50{,}2$ кДж/моль

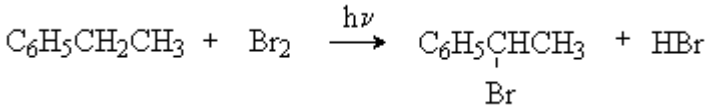
Свободнорадикальное бромирование толуола на свету или в присутствии перекиси приводит к бензилбромиду:



Радикальное хлорирование высших алкилбензолов протекает нерегиоселективностью. Так, например, при хлорировании этилбензола на свету образуются следующие продукты:

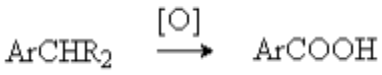


В отличие от хлорирования, бромирование осуществляется исключительно в □-положение по отношению к бензольному кольцу:



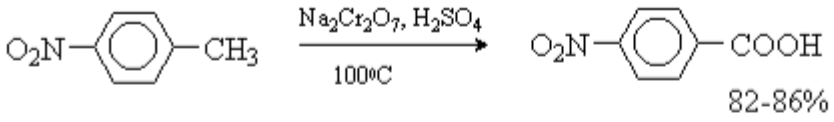
Окисление

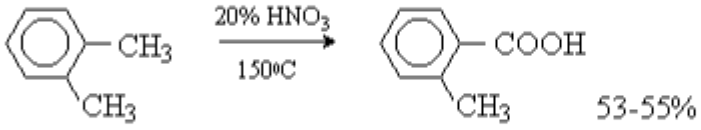
Алкильные группы, связанные с ароматическим кольцом, легко окисляются. Конечными продуктами окислительной деструкции боковых цепей являются аренкарбоновые кислоты.

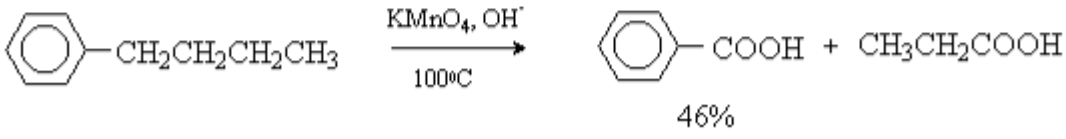


(R=H, Alk)

В качестве окислителей используют дихромат натрия в серной кислоте, перманганат калия в нейтральной и щелочной средах, разбавленную азотную кислоту.

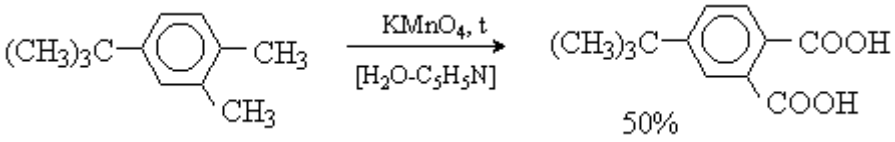




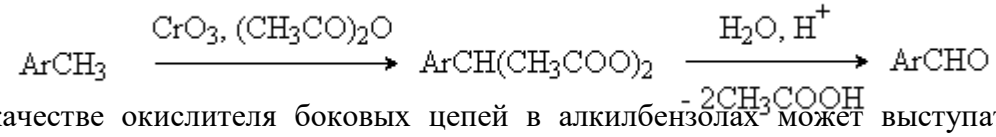


□

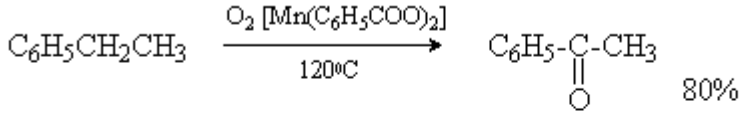
Алкильные группы, не содержащие атомов водорода в -положении к ароматическому кольцу, устойчивы к окислению.

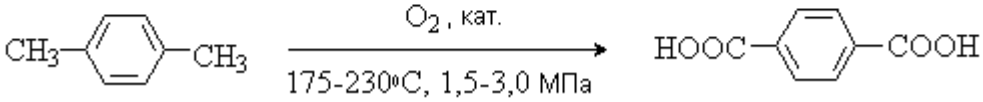


Метильная группа, соединенная с ароматическим кольцом, может быть окислена до альдегидной. Для этой цели используют оксид хрома (VI) в уксусном ангидриде. Дальнейшему окислению альдегида в кислоту препятствует образование диацетата $ArCH(CH_3COO)_2$, который устойчив к действию окислителей. Кислотный гидролиз диацетата приводит к соответствующему альдегиду.



В качестве окислителя боковых цепей в алкилбензолах может выступать кислород в присутствии солей металлов переменной валентности. Такие процессы автоокисления протекают через образование гидропероксидных радикалов и продуктов их дальнейших превращений – карбонильных соединений и карбоновых кислот.

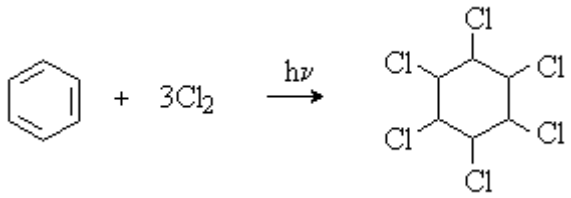




Реакции с нарушением ароматической системы

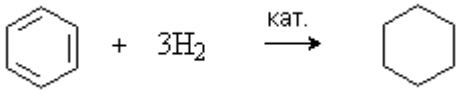
Хлорирование

Бензол не подвергается свободнорадикальному замещению под действием хлора или брома, которое является типичной реакцией для алканов и циклоалканов. Энергетически предпочтительным оказывается радикальное присоединение хлора к бензолу с образованием смеси стереоизомеров гексахлорциклогексана.



Гидрирование

*Х*отя ароматическое кольцо бензола гидрируется в значительно более жестких условиях, чем двойная или тройная связь алкенов и алкинов, бензол и его производные могут быть прогидрированы до производных циклогексана над никелем Ренея (при температуре 120-150°С и давлении 100-150 атм). Более эффективны катализаторы платиновой группы, среди которых лучшими являются родий или рутений, нанесенные на окись алюминия.



Каталитическое гидрирование бензольного кольца невозможно остановить на первой или второй стадии, поскольку циклогексадиены и циклогексены гидрируются с большей скоростью, чем ароматические соединения.

Контрольные вопросы:

1. Что такое ароматические УВ?
2. Какой углеводород является простейшим представителем ароматических углеводородов?
3. Какую структурную формулу бензола предложил Кекуле? Что не могла объяснить эта формула?

Рекомендуемая литература:

1. Москва, В. В. Органическая химия: базовые принципы: учебник для вузов / В. В. Москва. — 2-е изд. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 143 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-09419-0. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/585896/p.28

2. Гаршин, А. П. Органическая химия: учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 189 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20434-6. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. — URL: https://urait.ru/bcode/584325/p.3

3. Каминский, В. А. Органическая химия: учебник для вузов / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 583 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-20926-6. — Текст: электронный — URL: https://urait.ru/bcode/590051/p.528.

4. Слабко, О. Ю. Органическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / О. Ю. Слабко. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 100 с. — ISBN 978-5-507-53553-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: https://e.lanbook.com/book/508910.

5. Реутов, О.А. и др. Органическая химия: В 4-х ч. /О.А. Реутов, А.И Курц, К.П. Бутин.- 3-е изд.- М.:БИНОМ, 2011.