

§1. Ароматические углеводороды.

Общая характеристика, классификация, номенклатура.

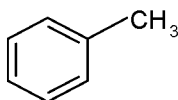
Арены – это циклические углеводороды, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки и химические свойства.

Классификация.

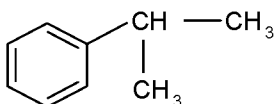
I. Моноядерные арены



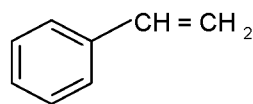
бензол



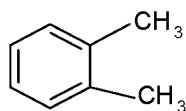
толуол



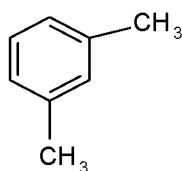
кумол (изопропилбензол)



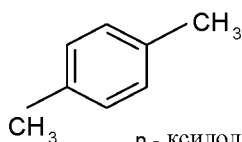
стирол (винилбензол)



о - ксилол

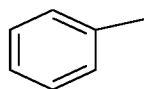


м- ксилол

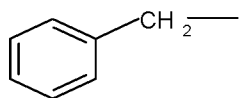


п - ксилол

Радикалы:

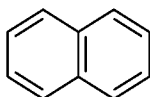


фенил

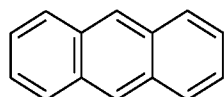


бензил

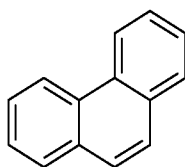
II. Многоядерные арены



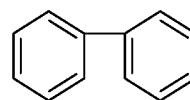
нафталин



антрацен



фенантрен



дифенил

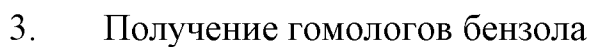
§2. Физические свойства аренов. Способы получения.

Физические свойства

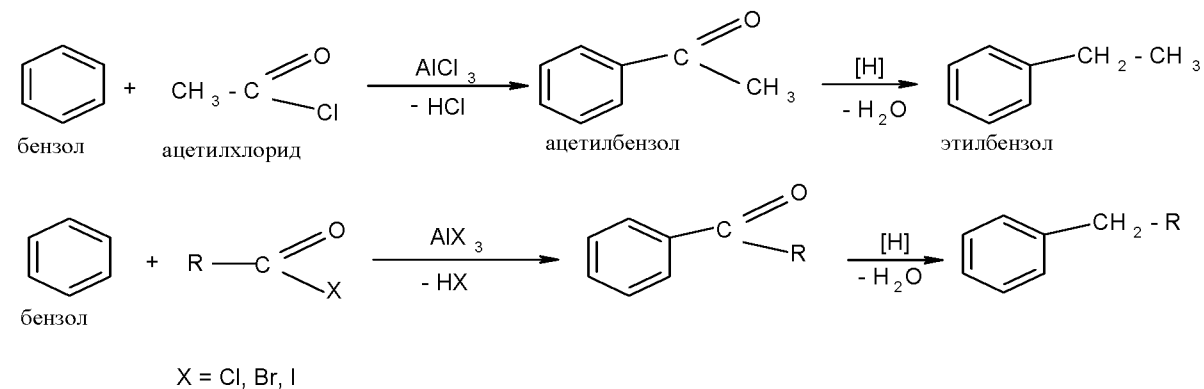
Бензол – бесцветная жидкость с характерным запахом, легче воды, в воде не растворим, токсичен. Толуол – жидкость без цвета, с характерным запахом, в воде не растворим, менее токсичен, чем бензол.

1. Переработка угля и нефти

2. Тримеризация ацетилена

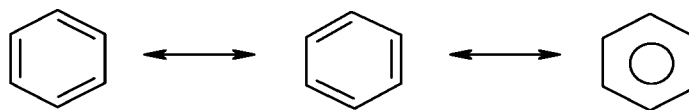


б) ацилирование по Фриделю-Крафтсу и восстановление:

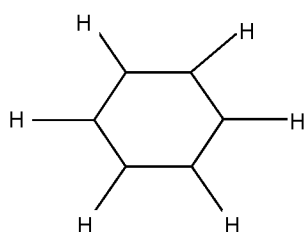


§3. Электронное строение на примере бензола.

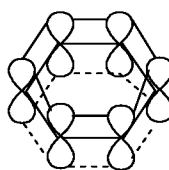
Ароматичность. Критерии ароматичности.



Атомы углерода в молекуле бензола находятся в sp^2 – гибридизации: три гибридные орбитали лежат в одной плоскости и направлены к вершинам равностороннего треугольника под углом 120° , образуя σ -скелет; негибридные p -орбитали перпендикулярны плоскости, при их взаимном перекрывании образуется единое 6-электронное π -облако над и под плоскостью σ -скелета:



σ – скелет



π – облако

$$l_{C-C} = 0,140 \text{ нм} \quad E_{\text{сопряж}} = 150 \text{ кДж/моль}$$

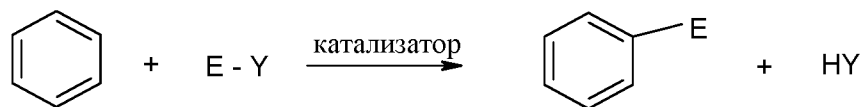
Критерии ароматичности:

1. Наличие цикла в молекуле.
2. Молекула должна быть плоской (sp^2 – гибридизация)
3. Все атомы цикла должны входить в сопряжённую систему.
4. Общее делокализованное облако должно быть образовано $(4n + 2)$ электронами (правило Хюккеля), где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ (целое число).
5. Выигрыш энергии.

§4. Химические свойства

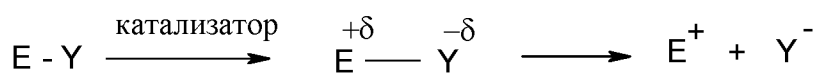
I. Реакции электрофильного замещения (S_E) аренов.

Для бензола и его гомологов характерны реакции электрофильного замещения.

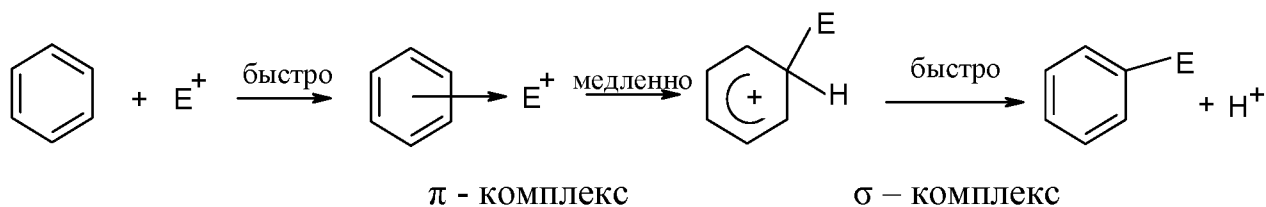


Механизм реакции:

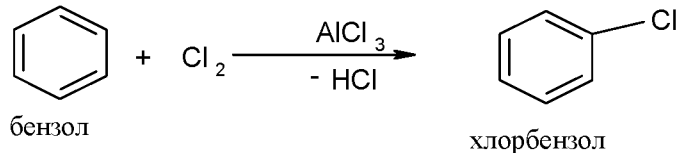
1. Образование электрофильной частицы:



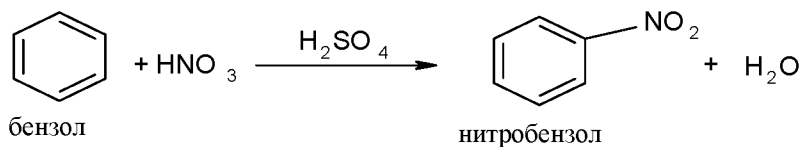
2. Образование π - и σ -комплексов:



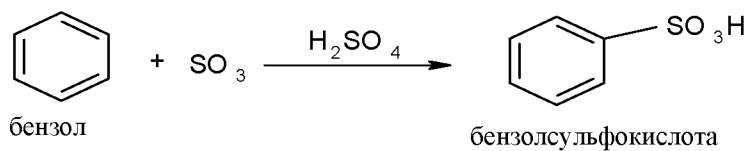
1) Галогенирование бензола:



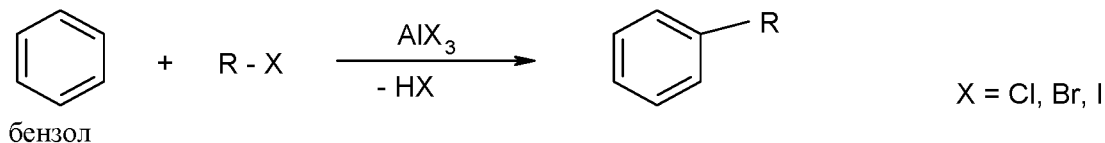
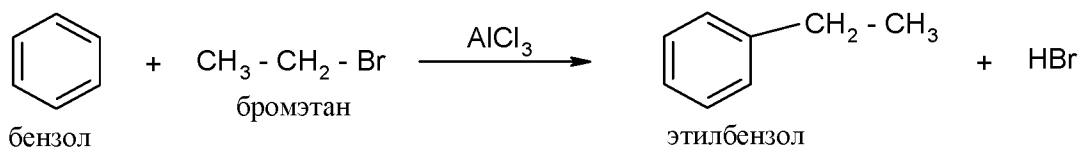
2) Нитрование



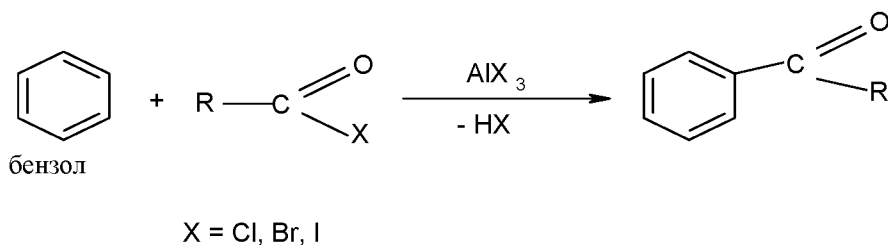
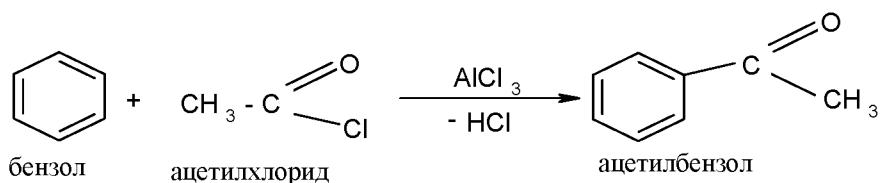
3) Сульфирование



4) Алкилирование по Фриделю-Крафтсу:



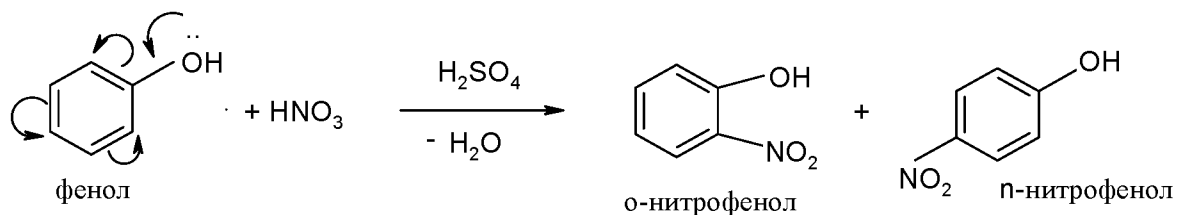
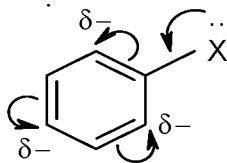
5) Ацилирование по Фриделю-Крафтсу:



II. Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце:

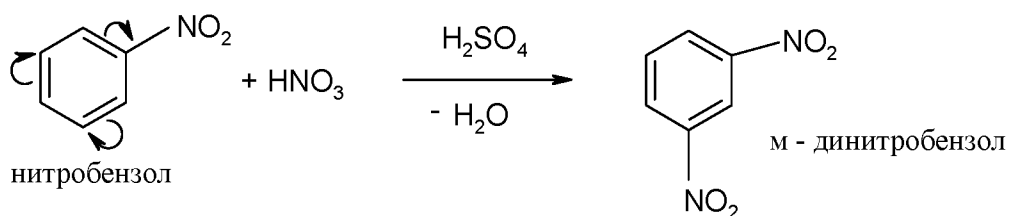
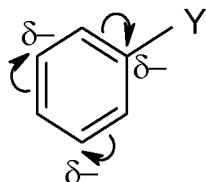
1. Электронодонорные заместители увеличивают электронную плотность в бензольном кольце, облегчают реакции электрофильного замещения и направляют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения (ориентанты I рода):

– CH_3 ; – CH_2R ; – $\text{CH}=\text{CH}_2$; – C_6H_5 ; – OH ; – OR ; – NH_2 ;
– F ; – Cl ; – Br ; – I

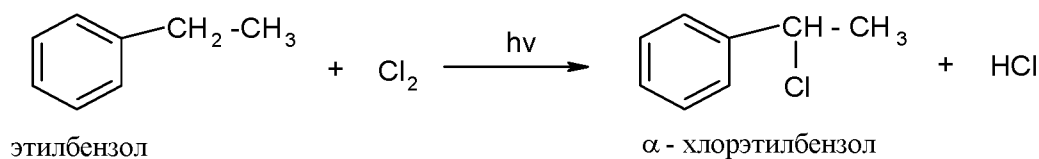


2. Электронакцепторные заместители уменьшают электронную плотность в бензольном кольце, замедляют реакции электрофильного замещения и направляют новый заместитель в *мета*-положение (ориентанты II рода):

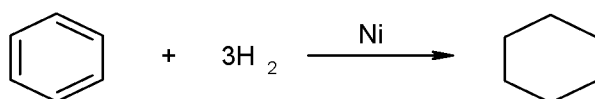
– NO_2 ; – SO_3H ; – $\text{C}(\text{O})\text{H}$; – COOH ; – COOR ; – CN



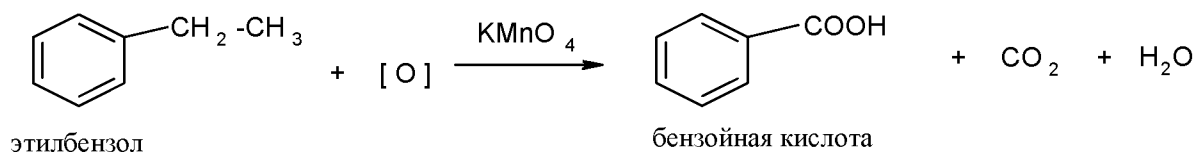
III. Реакции радикального замещения:



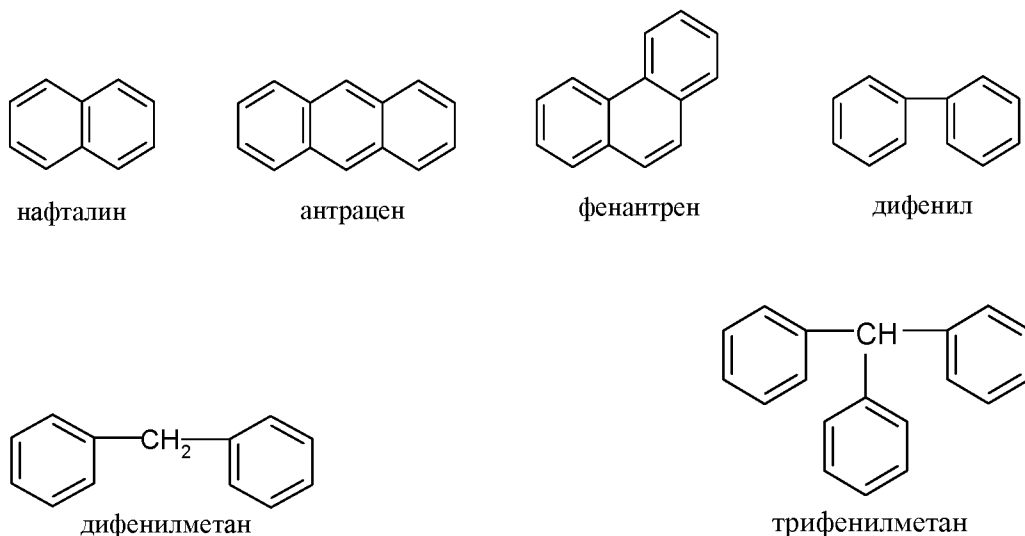
IV. Восстановление:



V. Окисление:

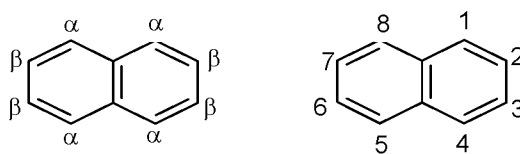


§5. Понятие о многоядерных аренах. Конденсированные арены (нафталин, антрацен, фенантрен)



В молекуле нафталина, также как и в бензоле, нет обычных простых и двойных связей. Связи между углеродными атомами выравнены, что и обуславливает специфический ароматический характер нафталинового ядра.

В отличие от бензола каждое монозамещенное производное нафталина может существовать в виде двух изомеров, так как в молекуле нафталина не все атомы углерода равноценны – имеются два углеродных атома, принадлежащих обоим бензольным кольцам, а остальные атомы углерода либо непосредственно связаны с этими атомами углерода, либо удалены от них на один атом углерода.



Положения 1, 4, 5, 8 – равнозначны и соответствуют α – положениям, так же как равнозначны положения 2, 3, 6, 7, соответствующие β – положениям.

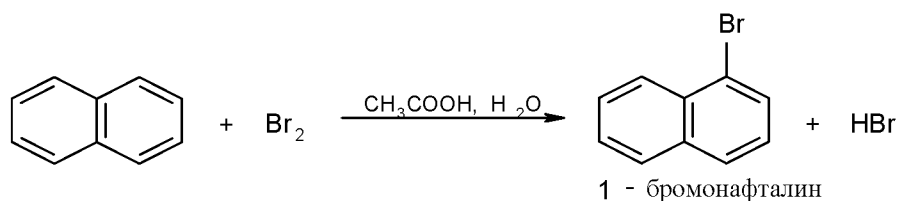
Нафталин – бесцветные пластинки с характерным запахом, летучи; нерастворим в воде, хорошо растворяется в бензоле, эфире. Легко возгоняется.

§6. Химические свойства конденсированных аренов

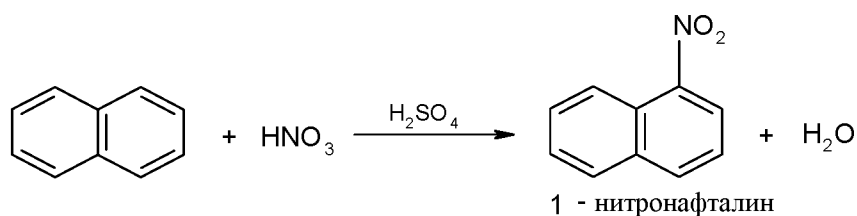
1. Реакции электрофильного замещения у нафталина.

Аналогично бензолу нафталин образует галогензамещенные, нитропроизводные, сульфокислоты и др.

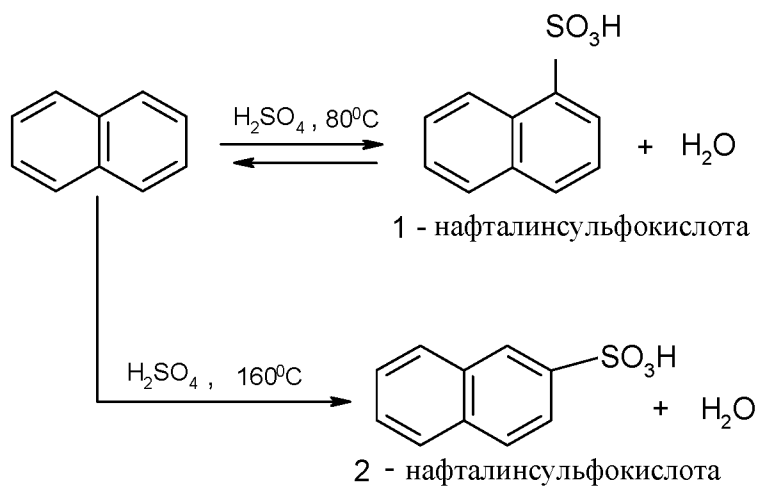
Галогенирование:



Нитрование:



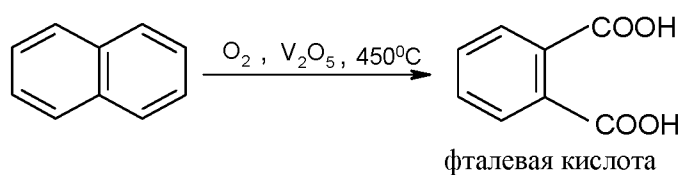
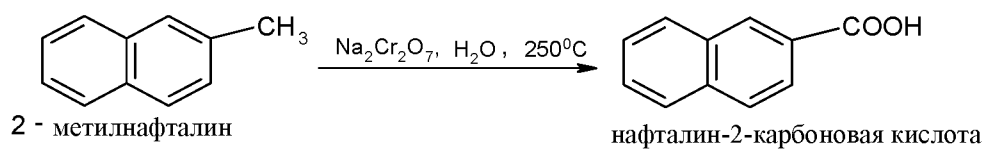
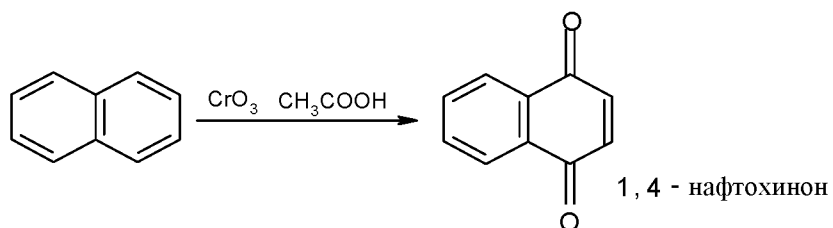
Сульфирование:



2. Каталитическое гидрирование нафталина



3. Окисление нафталина и его гомологов



Применение.

Бензол используется в качестве растворителя и сырья для синтеза полимеров, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов. Нафталин применяют в производстве фталевого ангидрида, лекарственных препаратов. Тетралин и декалин – растворители. Нафтохиноновое кольцо входит в состав витамина К.