

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей и физической химии

Реферат

По дисциплине _____ Органическая химия _____

(наименование учебной дисциплины согласно учебному плану)

Тема работы: _____ «Ароматичность» _____

Выполнил: студент гр. ТХ-22-1 _____ Береснева В.В.

(шифр группы)

(подпись)

(Ф.И.О.)

Оценка: _____

Дата:

Проверил

Преподаватель: _____

(должность)

(подпись)

(Ф.И.О.)

Санкт-Петербург

2023

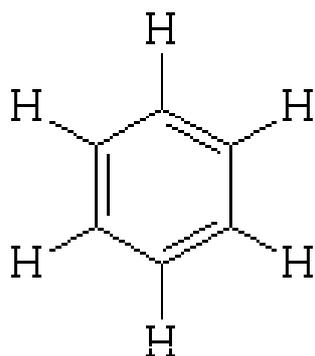
Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 3 |
| Глава 1. Понятие ароматичности..... | 6 |
| 1.1. Концепция ароматичности Хюккеля..... | 6 |
| 1.2. Конденсированные ароматические углеводороды..... | 7 |
| 1.3. Ароматические гетероциклы..... | 8 |
| 1.4. Критерии ароматичности..... | 9 |
| Глава 2. Многоядерная ароматика..... | 11 |
| Глава 3. Получение ароматических углеводородов..... | 15 |
| Глава 4. Реакции ароматических углеводородов..... | 16 |
| 4.1. Электрофильное ароматическое замещение..... | 19 |
| 4.2. Нитрование..... | 20 |
| 4.3. Галогенирование..... | 22 |
| 4.4. Сульфирование..... | 24 |
| 4.5. Свободнорадикальное галогенирование бензола и алкилбензолов..... | 25 |
| 4.6. Окисление и восстановление..... | 26 |
| Заключение..... | 32 |
| Литература..... | 33 |

Введение

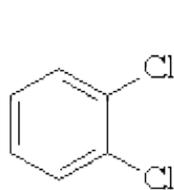
Первый ароматический углеводород – бензол – был выделен М.Фарадеем в 1825 году; Фарадей установил его брутто-формулу – C_6H_6 . Термин «ароматический» возник потому, что многие соединения – бензальдегид, бензиловый спирт, эфиры бензойной кислоты были выделены из различного рода ладанов, ароматических масел и бальзамов. Даже после установления четырехвалентности углерода и введения понятия о кратных связях в алкенах и алкинах, строение бензола и других ароматических углеводородов (аренов) оставалось загадкой, поскольку, являясь формально ненасыщенным соединением, они были удивительно инертны в реакциях присоединения.

В 1865 году А.Кекуле предложил для бензола структурную формулу циклогексатриена-1,3,5:

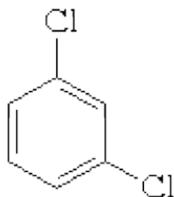


бензол Кекуле

В этой формуле все атомы углерода эквивалентны. Формула Кекуле объясняет также существование трех дизамещенных производных бензола: орто- (1,2-), мета- (1,3)- и пара (1,4)-:



орто-дихлорбензол
(1,2-дихлорбензол)



мета-дихлорбензол
(1,3-дихлорбензол)



пара-дихлорбензол
(1,4-дихлорбензол)

Несимметричные 1,2-дизамещенные производные бензола, согласно формуле Кекуле, должны были существовать в виде двух различных форм:

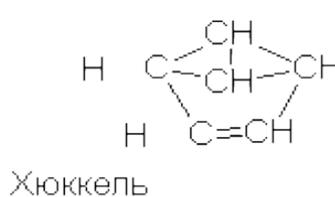
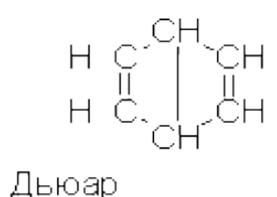
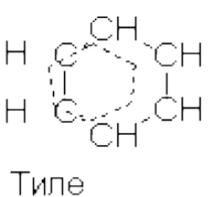
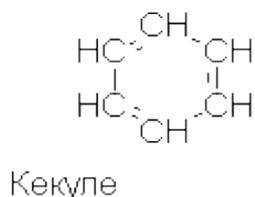
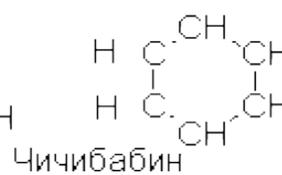
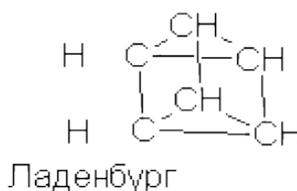
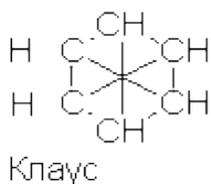
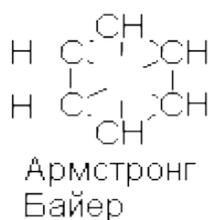


Реально существует лишь один орто-изомер. Для того, чтобы устранить это несоответствие, Кекуле предположил, что двойные связи в 1,3,5-циклогексатриене непрерывно перемещаются, и оба изомера быстро превращаются друг в друга (теория «осцилляции валентности»):

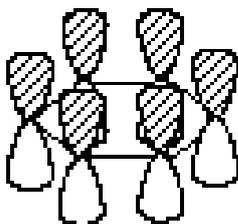


Хотя формула Кекуле никак не объясняет отсутствие свойств ненасыщенных соединений у ароматических углеводородов, она используется и в настоящее время. [1]

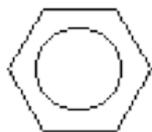
Пытаясь объяснить свойства бензола особенностями строения, многие ученые предлагали другие структурные формулы. Так, Армстронг и Байер, а также Клаус предполагали, что в молекуле бензола четвертые валентности всех шести атомов углерода направлены к центру и насыщают друг друга; Ланденбург – что углеродный скелет бензола представляет собой призму; Чичибабин – что в бензоле углерод трехвалентен; Тиле – что двойные связи в бензоле не фиксированы, а постоянно перемещаются – «осциллируют»; Дьюар и Хюккель предлагали формулы с малыми циклами и двойными связями:



Данные современных физико-химических исследований однозначно указывают на эквивалентность всех углерод-углеродных связей в бензоле. Согласно этим данным, бензол представляет собой правильный шестиугольник с длиной углерод-углеродной связи 140 нм и валентным углом 120*. Образование σ -связей углерод-углерод можно представить как результат перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей углерода, при этом шесть негибридизованных p -орбиталей шести атомов углерода образуют замкнутую π -систему за счет бокового попарного перекрывания. Образующийся при этом секстет p -электронов обуславливает особые свойства и стабильность бензола.



Структурную формулу бензола было бы логичнее изобразить в виде правильного шестиугольника, в котором сплошное кольцо символизирует секстет π -электронов:



Глава 1. Понятие ароматичности

В органической химии хорошо известно и широко используется такое понятие, как ароматичность некоторых органических соединений. Термин «ароматичность» связан прежде всего с бензолом, его гомологами и многочисленными производными. Этот термин относится исключительно к структуре молекул этих веществ, их свойствам.

Ароматичность — общий признак некоторых циклических органических соединений, обладающих совокупностью особых свойств.

Наличие единой замкнутой системы π -электронов в молекуле — основной признак ароматичности.

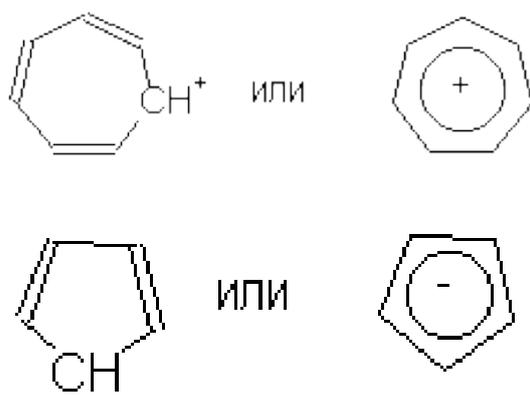
Ароматические соединения подчиняются правилу Э. Хюккеля.

1.1. Концепция ароматичности Хюккеля.

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 году на основании представлений квантовой механики Э.Хюккель дал определение, позволяющее производить отнесение той или иной системы к ароматическим.

Правило Хюккеля: ароматической является плоская моноциклическая сопряженная система, содержащая $(4n + 2)$ -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.

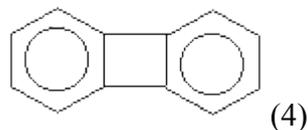
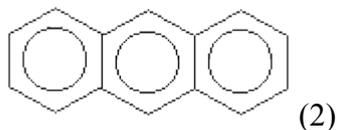
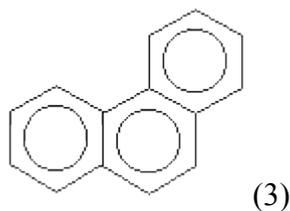
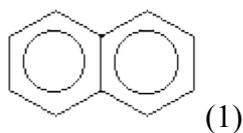
Следует отметить, что в образовании сопряженной системы электронов могут участвовать не только π -электроны, но и неподеленная электронная пара или пустая p-орбиталь, следовательно, ароматическими могут быть не только нейтральные, но и заряженные частицы - катионы и анионы. Так, были получены устойчивые катион тропилия и анион циклопентаденилия:



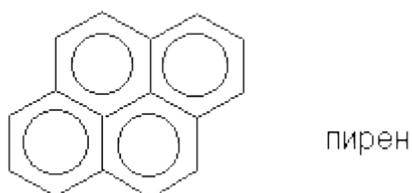
Эти особенности обуславливают все важнейшие физические и химические свойства ароматических соединений. Например, они вступают преимущественно в реакции замещения (в основном электрофильного), а не присоединения (несмотря на формальную ненасыщенность). Ароматические соединения обладают высокой устойчивостью, например к окислителям. Их молекулы имеют плоское строение. Если же это требование не выполняется, то в молекуле нарушается параллельность осей $2p$ -орбиталей, что приводит к устранению сопряжения и, как следствие, к нарушению выравненности π -электронной плотности в системе. [2]

1.2. Конденсированные ароматические углеводороды.

Правило Хюккеля об ароматичности $(4n+2)$ -электронной системы выведено для моноциклических систем. На полициклические конденсированные (т.е. содержащие несколько бензольных колец с общими вершинами) системы оно может быть перенесено для систем, имеющих атомы, общие для двух циклов, например, для показанных ниже нафталина(1), антрацена(2), фенантрена(3), бифенилена(4):



Для соединений, имеющих хотя бы один атом, общий для трех циклов (например для пирена), правило Хюккеля неприменимо.

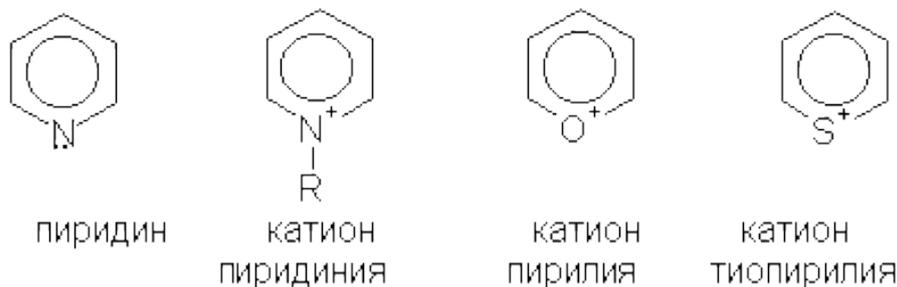


Реакционная способность конденсированных ароматических углеводородов несколько повышена по сравнению с моноциклическими аренами: они легче окисляются и восстанавливаются, вступают в реакции присоединения и замещения.

1.3. Ароматические гетероциклы

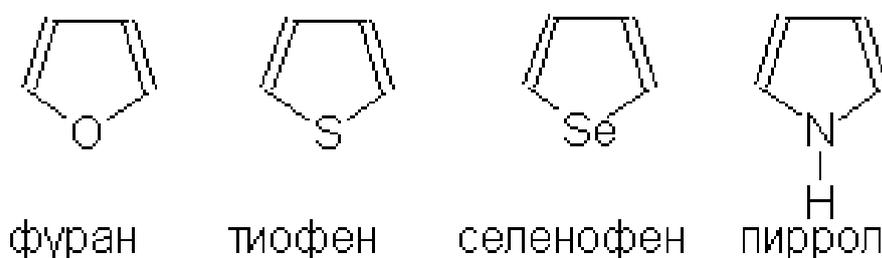
Все многообразие ароматических гетероциклических соединений может быть формально произведено из карбоциклических ароматических соединений двумя способами.

1-ый способ: =СН-группа карбоцикла заменяется на гетероатом, способный предоставить в ароматическую систему один электрон, находящийся на р-орбитали, перпендикулярной плоскости цикла. К гетероатомам и группам, изоэлектронным =СН-группе, относятся: =N-, =N⁺-R, =O⁺-, =S⁺-. Замена =СН-группы в бензоле на эти группы приводит к шестичленным гетероциклам: пиридину, ионам пиридиния, пирилия и тиопирилия.



В пиридине неподеленная электронная пара атома азота находится на sp^2 -гибридной орбитали и не принимает участия в создании ароматического секстета π -электронов; наличие неподеленной пары электронов у азота обуславливает свойства пиридина как типичного третичного амина.

2-ой способ: замена фрагмента $-CH=CH-$ на гетероатом, имеющий неподеленную пару р-электронов, которая принимает участие в создании ароматической π -электронной системы. Например, группировка $-CH=CH-$ в бензоле может быть заменена на гетероатомы и группы: $-O-$, $-S-$, $-Se-$, $-NH-$, $-NR-$. Такая замена приводит к наиболее известным пятичленным гетероциклам: фурану, тиофену, селенофену и пирролу.



Введение гетероатома в карбоциклическую ароматическую систему не нарушает замкнутости электронной оболочки, но значительно отражается на распределении электронной плотности и, как следствие на реакционной способности.

1.4. Критерии ароматичности.

Для определения наличия или отсутствия ароматического характера у данного соединения, а также степени ароматичности, в качестве критериев используются многочисленные физические свойства, которыми обладают

ароматические соединения. Важно отметить, что все предложенные критерии в первую очередь подтверждают ароматический характер идеальной ароматической молекулы бензола, а значения параметров для нее являются точкой отсчета. Некоторые из этих свойств применимы к любой системе, другие – только к системам определенного типа. Большое количество критериев основано на том, что свойства ароматических молекул являются отклонением от аддитивных схем. Главными критериями ароматичности, принятыми в современной литературе, считаются следующие:

1. Энергетические – повышение устойчивости ароматических соединений по сравнению с неароматическими аналогами.
2. Структурные – длины связей в ароматических соединениях имеют тенденцию к «выравниванию» (кратные связи удлиняются, а ординарные укорачиваются по сравнению с длинами связей в неароматических аналогах).

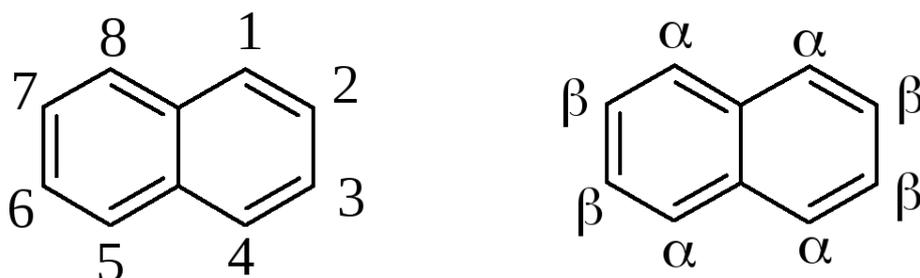
Не стоит забывать про химическое поведение ароматических соединений, которые чаще образуются в ходе реакции и преимущественно вступают в реакции замещения, сохраняя тем самым систему сопряжённых связей, а не присоединения, приводящие к разрушению этой системы.[4]

Глава 2. Многоядерная ароматика

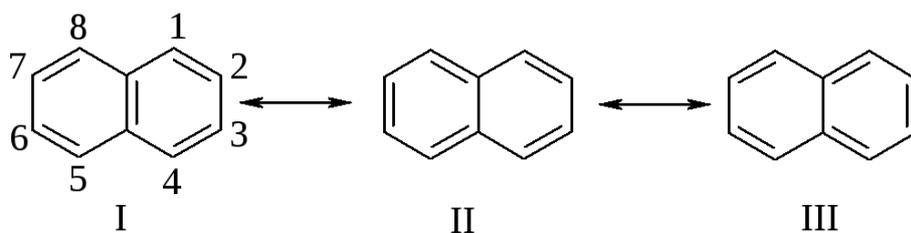
Соединения, содержащие ароматические кольца, которые имеют два общих атома углерода, называются конденсированными. К ним относятся нафталин, фенантрен, антрацен.

Нафталин

Нафталин - двухядерный конденсированный ароматический ароматический углеводород.



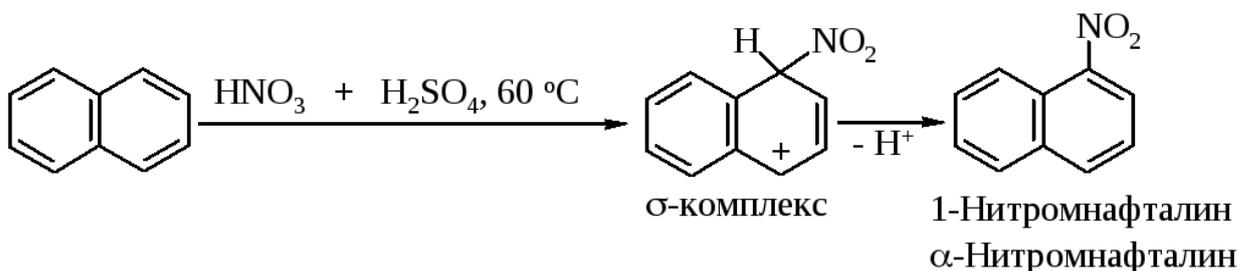
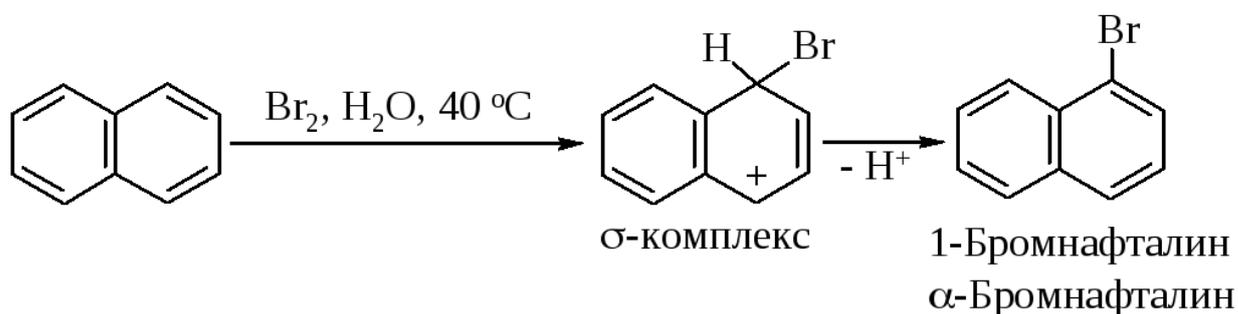
Строение молекулы нафталина можно представить как резонансный гибрид трех структур I, II, III.



Рассмотрение этих структур показывает, что связи C1 - C2, C3 - C4, C5 - C6, C7 - C8 являются двойными в двух структурах и простыми в одной структуре. Связи C2 - C3 и C6 - C7 - простые в двух структурах и двойные - только в одной. Ввиду неполного выравнивания связей энергия сопряжения нафталина меньше, чем энергии сопряжения двух молекул бензола 306 кДж/моль, и равняется 255 кДж/моль.

Нафталин как ароматическое соединение устойчив в реакциях присоединения, характерных для ненасыщенных веществ, и, напротив, подобно бензолу склонен к реакциям электрофильного замещения, в которых сохраняется устойчивая π -электронная система.

Реакции электрофильного замещения в нафталине происходят легче, чем в бензоле, так как в медленной стадии электрофильного замещения в бензоле разрушается сопряжение в 153 кДж/моль, в то время, как при образовании σ -комплекса из нафталина потеря энергии сопряжения равняется разности энергий сопряжения нафталина 255 кДж/моль и бензола 153 кДж/моль, то есть составляет 102 кДж/моль. Хлорирование и бромирование происходят настолько легко, что в них не используют катализатор.

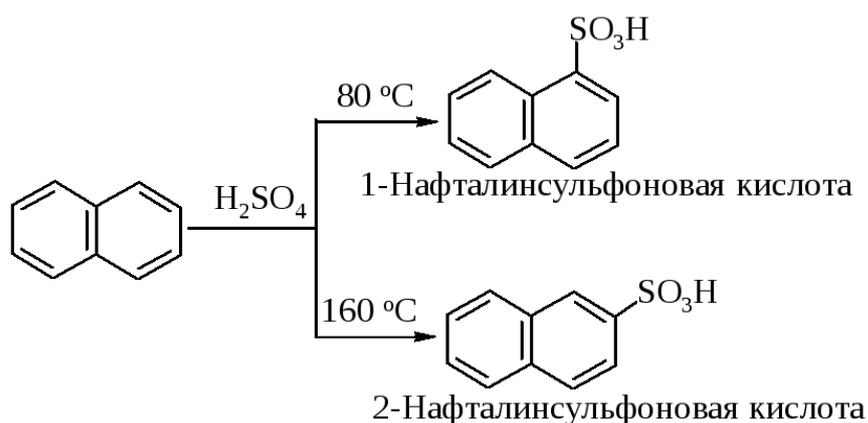


Нитрование и галогенирование нафталина происходят исключительно в α -положение, так как при этом в медленной стадии образуется σ -комплекс более устойчивый, чем σ -комплекс получающийся при атаке в β -положение: α - σ -комплекс может быть изображен с помощью двух граничных структур (I) и (II), в которых сохраняется ароматический секстет,

в то время как β - σ -комплекс представлен лишь одной граничной структурой с сохранившимся ароматическим секстетом другого кольца.

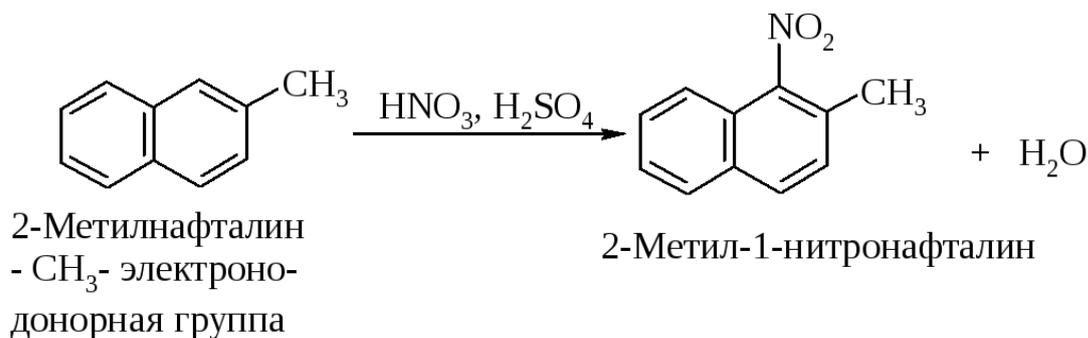
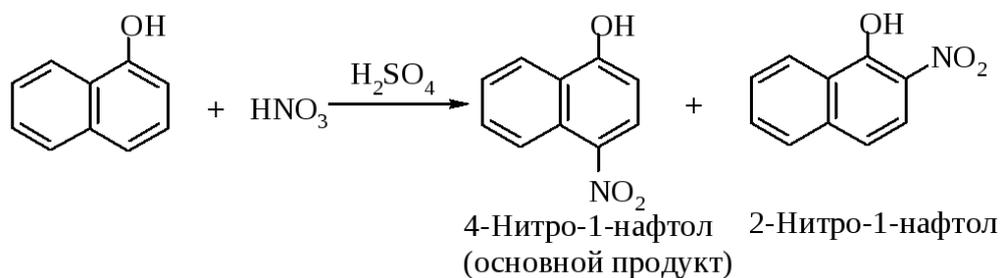


Сульфирование нафталина протекает по двум направлениям. В условиях кинетического контроля (невысокая температура, сравнительно короткое время протекания реакции) образуется преимущественно нафталинсульфоновая кислота при повышенной температуре и достаточно продолжительном протекании реакции (условия термодинамического контроля) будет накапливаться наиболее устойчивый, но медленнее образующийся продукт - 2-нафталинсульфоновая кислота. α -нафталинсульфоновая кислоты по сравнению с 1(β)-нафталинсульфоновая кислота. Однако ввиду обратимости реакции ароматического сульфирования и большей термодинамической устойчивости 2(α)Сульфирование нафталина протекает по двум направлениям.

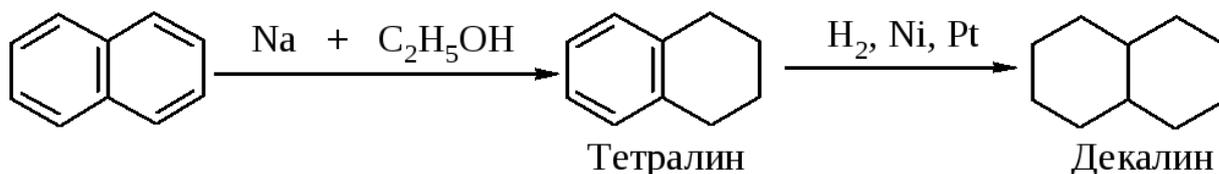


Ориентация в реакциях электрофильного замещения в производных нафталина происходит в соответствии со следующими правилами:

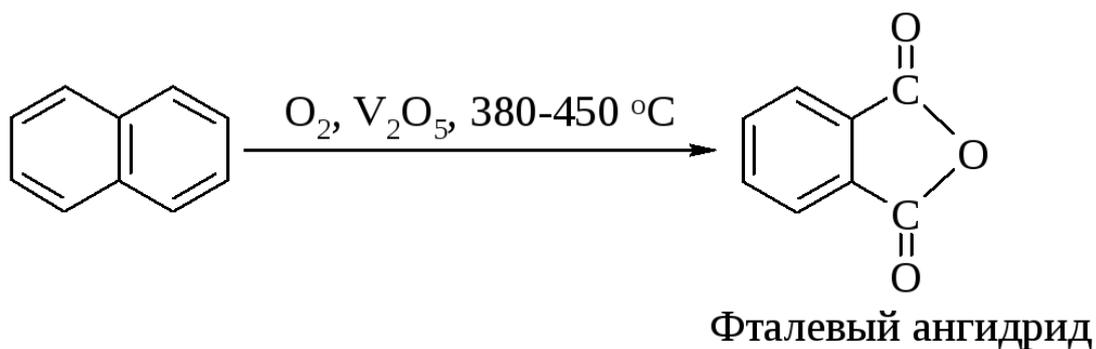
а). Электронодонорная группа, активирующая электрофильное замещение, направляет электрофильный реагент в то кольцо, в котором она находится. Если эта группа находится в положении 1, электрофильный реагент замещает водород в положении 2 или положении 4; электронодонорный ориентант в положении 2 направляет электрофил в положение 1.



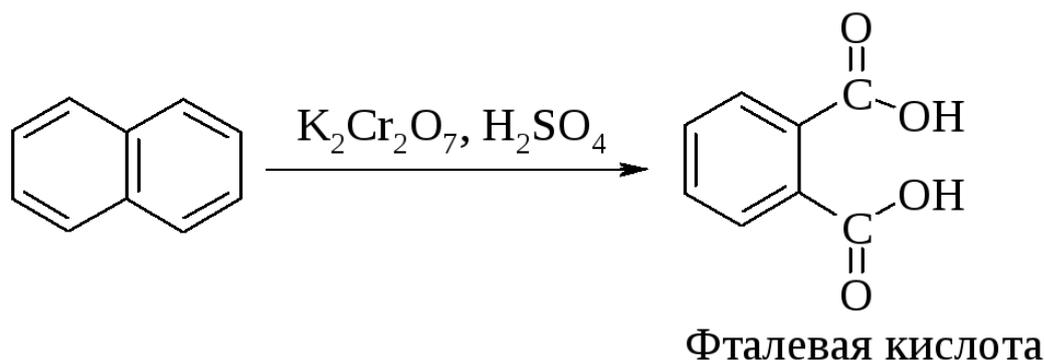
Восстановление нафталина в отличие от бензола можно провести химическими восстановителями. Первая стадия протекает достаточно легко, вторая - восстановление бензольного кольца в тетралине – протекает в жестких условиях, сходных с условиями гидрирования бензола.



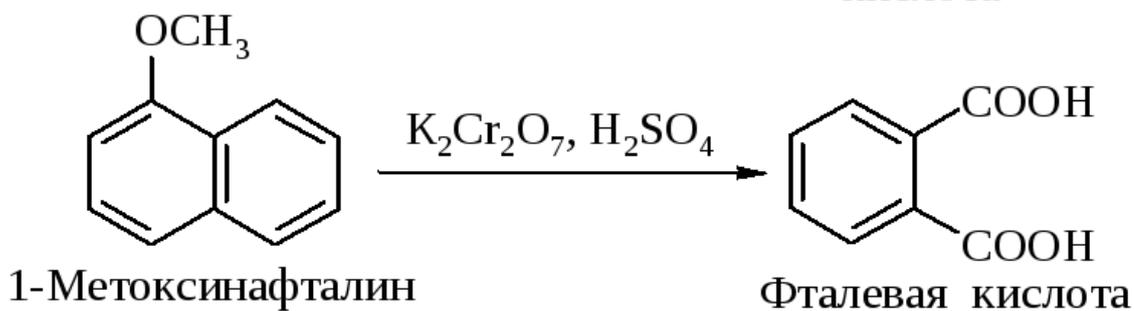
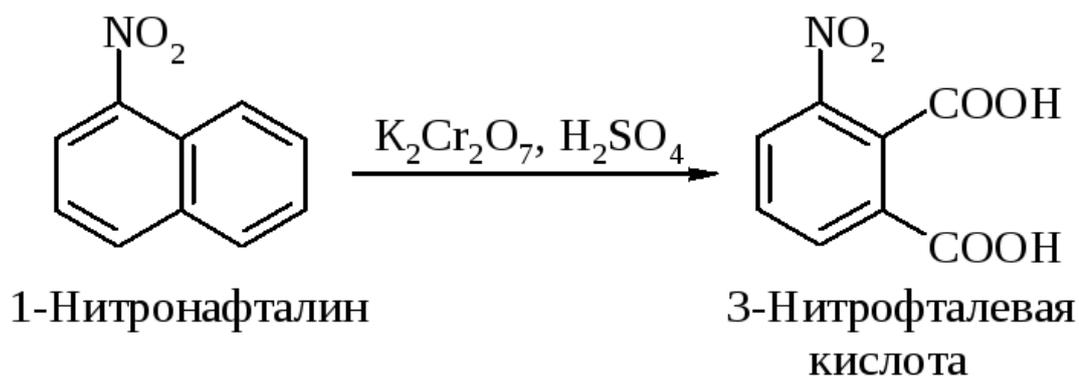
Окисление нафталина кислородом в присутствии пятиоксида ванадия приводит к образованию фталевого ангидрида.



Нафталин окисляется смесью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 до фталевой кислоты.



Если в одном из колец есть заместитель, то окисляется кольцо с повышенной электронной плотностью.

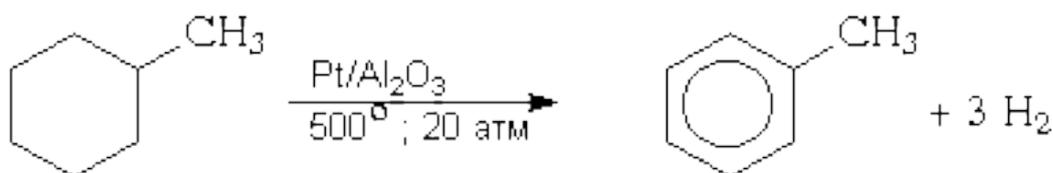


Глава 3. Получение ароматических углеводородов.

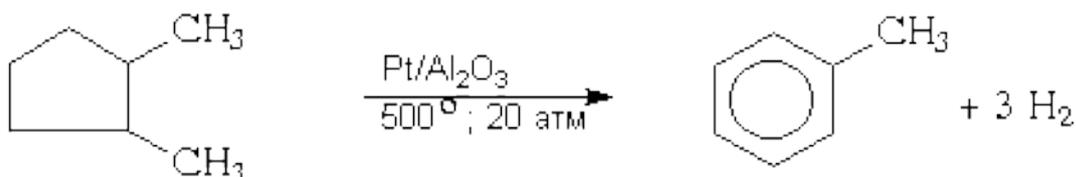
Главным источником ароматических углеводородов являются нефть и каменный уголь. В основе промышленного получения ароматических углеводородов лежат реакции дегидрирования циклоалканов и дегидроциклизации алканов - каталитический риформинг нефти. Катализатором обычно является платина, нанесенная на окись алюминия высокой степени чистоты.

В этих условиях ароматические углеводороды получают в результате трех основных типов реакций:

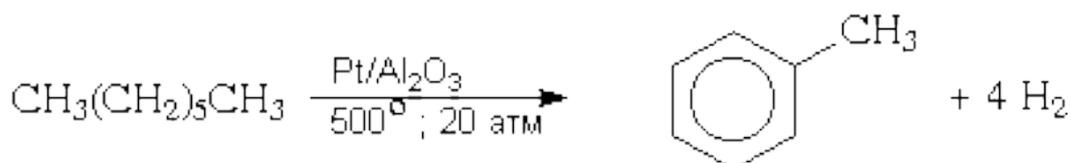
1) дегидрирование циклогексана и его гомологов, например:



2) дегидроизомеризация гомологов циклопентана, например:



3) дегидроциклизация алканов, имеющих шесть и более атомов углерода, например:



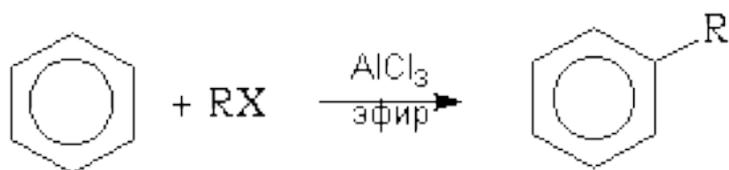
В настоящее время около 90% бензола и его гомологов получают в промышленности в результате каталитического риформинга нефти.

Важный источник ароматических соединений - коксование каменного угля. При коксовании каменного угля образуется кокс (75% от массы угля), коксовый газ (300 м³ на одну тонну угля) и каменноугольная смола (2-4% от массы угля).

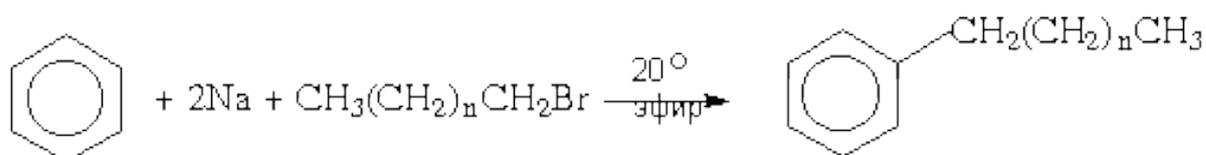
Коксовый газ содержит 30-40 г/м³ аренов - бензола, толуола и ксилолов. Из каменноугольной смолы фракционной перегонкой выделяют целый ряд органических соединений:

| Температура перегонки, С | Перегоняющиеся вещества |
|--------------------------|---|
| 80-170 | Бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, стирол, пиридин |
| 170-250 | нафталин, 1- и 2-метилнафталины, бифенил, фенол, крезолы и др. |
| 250-300 | антрацен, фенантрен, тетрацен, аценафтен, флуорен; различные гетероциклы - индол, хинолин, изохинолин и др. |

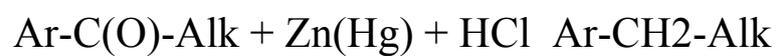
Наболее общим методом получения алкилбензолов является алкилирование бензола по Фриделю-Крафтсу с помощью алкилгалогенидов, спиртов или алкенов:



Другим классическим способом синтеза алкилбензолов является реакция Вюрца-Фиттига (1864 год) - конденсация смеси алкилгалогенида и арилгалогенида под действием металлического натрия:



Алкилбензолы могут быть также получены при восстановлении жирноароматических кетонов амальгмированным цинком по Клемменсен[7]:

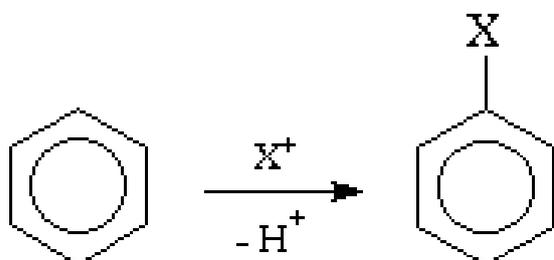


Глава 4. Реакции ароматических углеводородов.

Наиболее характерны для ароматических углеводородов реакции замещения. При этом в результате реакций не происходит разрушения ароматического секстета электронов. Известны также многочисленные примеры реакций радикального галогенирования и окисления боковых цепей алкилбензолов. Процессы, в которых разрушается стабильная ароматическая система, мало характерны.

4.1. Электрофильное ароматическое замещение.

Электрофильное замещение в ароматическом ядре является одной из наиболее хорошо изученных и широко распространенных органических реакций. Чаще всего, конечным результатом электрофильного замещения является замещение атома водорода в ароматическом ядре на другой атом или группу атомов:



При рассмотрении реакций электрофильного замещения в монозамещенных бензолах возникает две проблемы:

1. Новый заместитель может вступать в орто-, мета- или пара-положения, а также замещать уже имеющийся заместитель (последнее, так называемое ипсо-замещение).
2. Скорость замещения может быть больше или меньше скорости замещения в бензоле.

Влияние имеющегося в бензольном кольце заместителя можно объяснить исходя из его электронных эффектов. По этому признаку заместители можно разделить на 3 основных группы:

1. Заместители, ускоряющие реакцию по сравнению с незамещенным бензолом (активирующие) и направляющие замещение в орто,-пара-положения.
2. Заместители, замедляющие реакцию (деактивирующие) и направляющие замещение в орто,-пара-положения.
3. Заместители, замедляющие реакцию (деактивирующие) и направляющие замещение в мета-положения.

Заместители, отмеченные в п.п. 1,2 (орто,-пара-ориентанты) называются заместителями I-го рода ; отмеченные в п.3 (мета-ориентанты) - заместителями II-го рода . Ниже приведено отнесение обычно встречающихся заместителей в соответствие с их электронными эффектами.

[5]

| Ориентанты I-го рода (<i>орто</i> -, <i>пара</i> -) | | Ориентанты II-го рода (<i>мета</i> -) |
|--|------------------------|---|
| активирующие | деактивирующие | деактивирующие |
| Все алкильные группы; -CH ₂ Hal, -OH, -OR, -O ⁻ , - OC(O)R, -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , NHC(O)R | Галогены: F, Cl, Br, I | -CHHal ₂ , -CHal ₃ , -N ⁺ R ₃ , -C(O)H, -C(O)R, -CN, -SO ₃ H, C(O)OH, -C(O)OR, NO ₂ |

Таблица 1. Ориентанты 1/2 рода

4.2. Нитрование.

Реакция нитрования является одной из наиболее изученных реакций ароматического замещения. Для препаративных целей нитрование, как правило, проводят смесью концентрированных азотной и серной кислот, так

называемой нитрующей смесью . На первой стадии реакции происходит образование иона нитрония $+NO_2$, который и является электрофильным агентом [11]



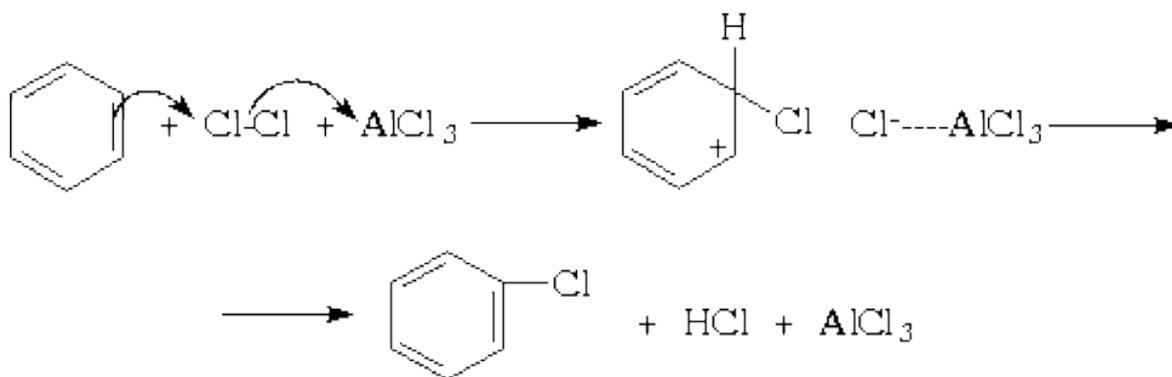
| Нитрующий реагент | Метод генерации | Арены, подвергающиеся нитрованию |
|--|---|--|
| Азотная кислота $HO-NO_2$ | | Фенолы, эфиры фенолов, бифенил |
| Ацетилнитрат $CH_3C(O)-O-NO_2$ | $CH_3COOH + HNO_3$ $(CH_3CO)_2O + HNO_3$ | Бензол, алкилбензолы |
| Диоксид азота $N_2O_4 (O=N-O-NO_2)$ | | Бензол, алкилбензолы |
| Нитрующая смесь | H_2SO_4 конц + HNO_3 | Бензол, алкилбензолы, галогенбензолы, бензойная кислота, нитробензол, нафталин |
| Хлорид нитрония $Cl-NO_2$ | | Бензол, алкилбензолы, нитробензол, |
| Тетрафторборат нитрония BF_4^- $^+NO_2$ | $HF \cdot 2BF_3 + HNO_3$ | Динитробензол |

Таблица 2. Нитрующие реагенты

$H_2O + ^+NO_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^- + ^+NO_2$ Наличие иона нитрония в этом растворе подтверждено спектроскопически. Азотная кислота в концентрированной серной кислоте практически нацело превращается в нитроний-катион. Незначительная эффективность самой азотной кислоты в реакции нитрования бензола объясняется низким содержанием иона $+NO_2$. В качестве нитрующих агентов используются также другие системы, в которых генерируется либо катион $+NO_2$, либо соединение общей формулы NO_2-Y где Y - хорошая уходящая группа. Некоторые из таких систем, нашедшие наибольшее применение, представлены в таблице 1 в порядке увеличения их активности. [9]

4.3. Галогенирование

В отличие от нитрования, при галогенировании атака ароматического субстрата может осуществляться различными электрофилами. Свободные галогены, например, Cl_2 и Br_2 , могут легко атаковать активированное ароматическое ядро (например, фенола), но не способны реагировать с бензолами и алкилбензолами. Для поляризации атакующей молекулы галогена необходим катализ кислотами Льюиса, такими как AlCl_3 , FeBr_3 , и т.п.; при этом в молекуле галогена появляется так называемый "электрофильный конец" (энергия же, требующаяся для образования катиона Hal^+ существенно выше). Тем самым электрофильное замещение существенно облегчается:

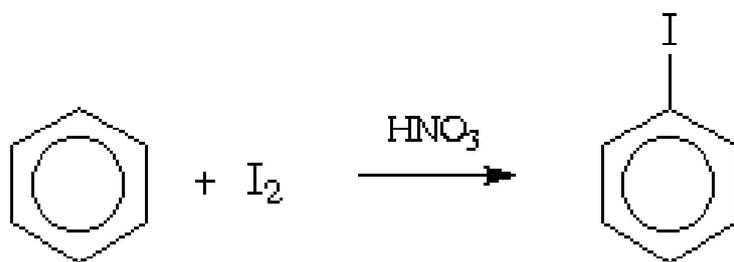


Галогенирование протекает очень энергично, если использовать реагенты, в которых галоген в результате поляризации имеет сильный положительный заряд или даже существует как катион. Так, очень инертный метадинитробензол можно пробромировать бромом в концентрированной серной кислоте в присутствии сульфата серебра. Предполагают, что в этом случае промежуточно образуется бром-катион:

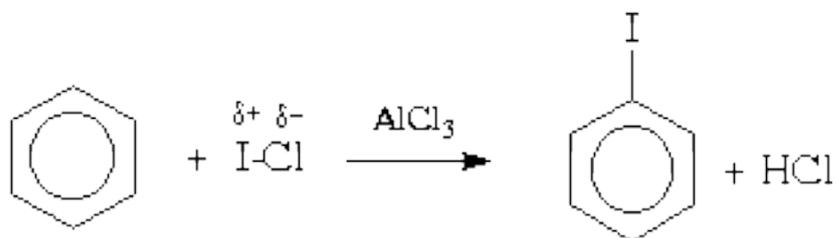
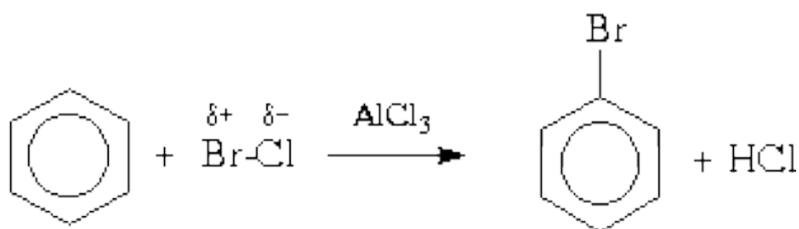


Реакционная способность элементарного иода в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре незначительна, так что прямое иодирование возможно только в случае фенола и ароматических аминов. Иодирование

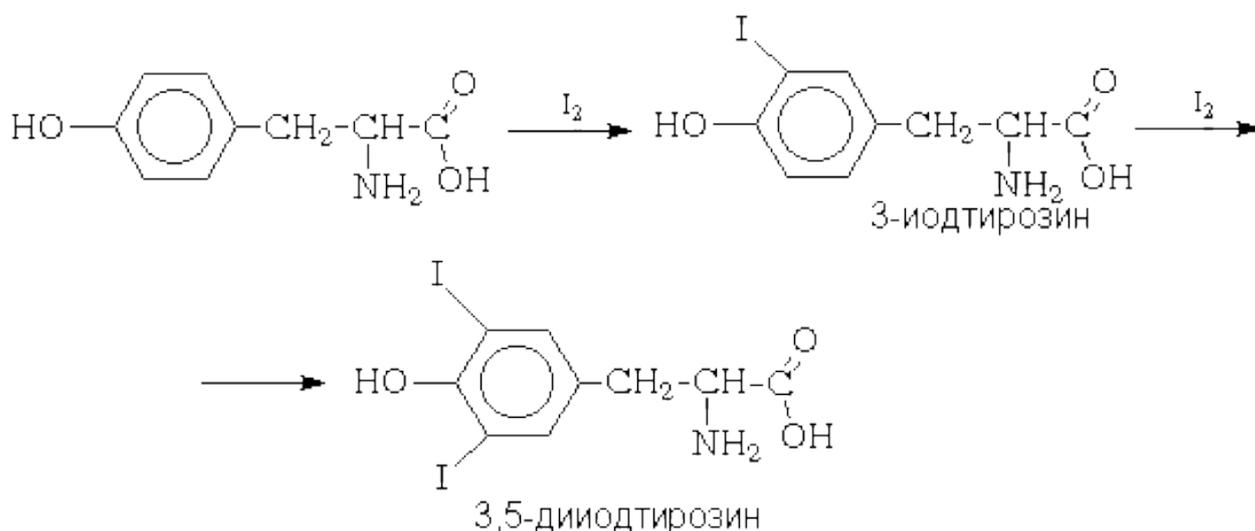
других ароматических соединений проводят в присутствии окислителя (обычно, азотной кислоты).



Для галогенирования аренов можно применять также смешанные галогены, например, монохлорид брома (BrCl) или иода (ICl):

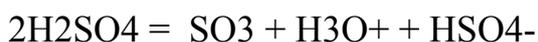


В качестве примера электрофильного ароматического галогенирования, протекающего в живых организмах, можно привести реакцию иодирования - аминокислоты - тирозина в ходе биосинтеза иодсодержащих гормонов щитовидной железы до 3-иодтирозина и далее до 3,5-дииодтирозина:



4.4. Сульфирование

Детали механизма сульфирования исследованы менее подробно по сравнению с нитрованием и галогенированием. Сам бензол сульфируется довольно медленно горячей концентрированной серной кислотой, но быстро - олеумом, SO₃ в инертных растворителях или комплексом SO₃ с пиридином. Природа электрофильной частицы зависит от условий реакции, но, вероятно, это всегда SO₃, или в свободном состоянии, или связанный с "носителем", например, в виде H₂SO₄·SO₃ (H₂S₂O₇) в серной кислоте. Небольшие количества SO₃ образуются в H₂SO₄:



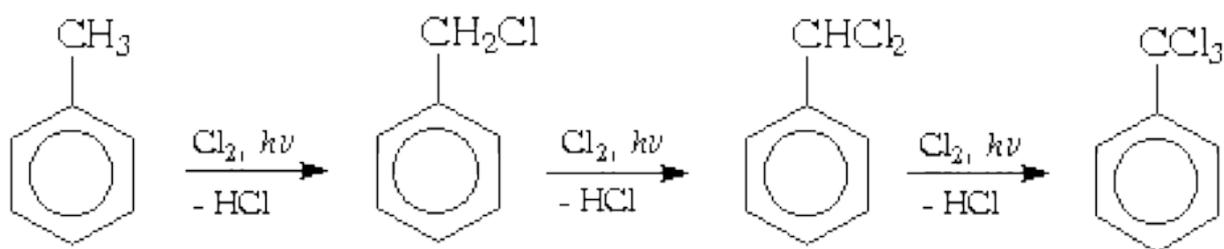
Сульфирование является обратимым процессом. Это имеет практическое значение: при обработке сульфокислот водяным паром происходит замещение группы SO₃H на водород. Таким образом, можно ввести группу SO₃H как заместитель, ориентирующий требуемым образом последующие

реакции а затем ее отщепить. Некоторые интересные особенности имеет сульфирование нафталина.

4.5. Свободнорадикальное галогенирование бензола и алкилбензолов.

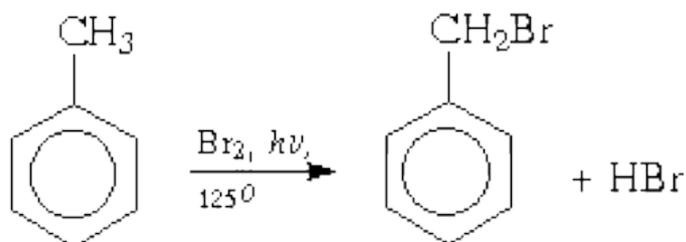
Бензол не подвергается свободнорадикальному замещению по действию хлора или брома, которое является типичной реакцией для алканов и циклоалканов. Энергетически предпочтительнее оказывается радикальное присоединение хлора к бензолу с образованием гексахлорциклогексана.

В отличие от бензола, толуол хлорируется на свету или в присутствии перекисей только по метильной группе с образованием первоначально бензилхлорида, и затем бензальхлорида и бензотрихлорида:



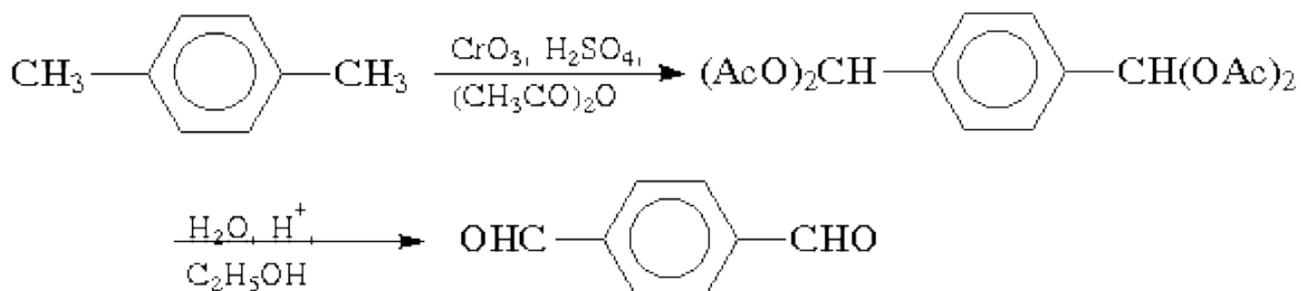
Столь резкое различие в поведении бензола и толуола объясняется более высокой стабильностью бензильного радикала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$ по сравнению с фенильным радикалом $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$.

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

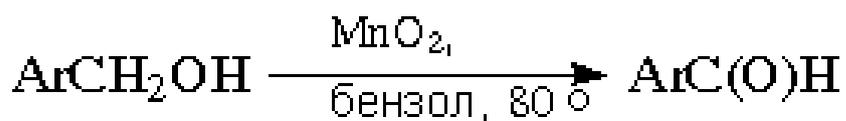


Для высших алкилбензолов радикальное хлорирование имеет весьма ограниченную область применения, так как этот процесс не отличается

При окислении трехокисью хрома в уксусном ангидриде происходит окисление метильной группы алкиларенов до альдегидной; дальнейшему окислению до кислоты препятствует образование диацетата, который устойчив в этих условиях. Катализируемый кислотой гидролиз в водном спирте приводит к ароматическому альдегиду:

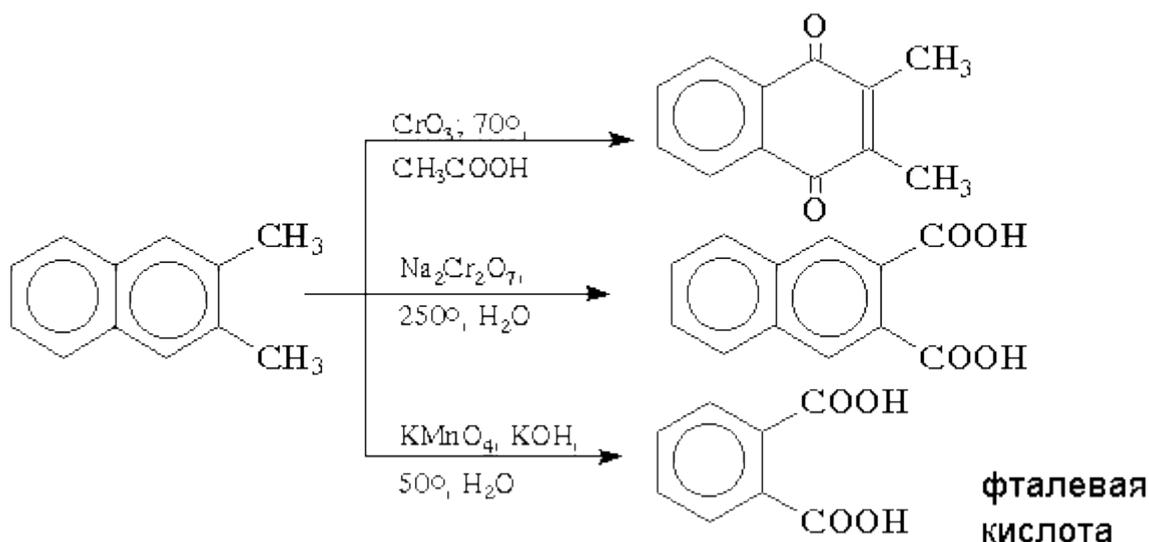


Бензиловые спирты гладко окисляются до альдегидов при применении в качестве окислителя свежесозданной двуокиси марганца:

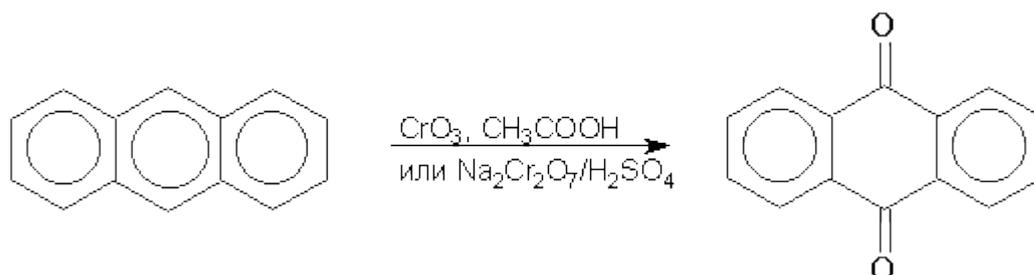


Окисление конденсированных ароматических углеводородов приводит к различным продуктам в зависимости от используемого реагента и условий реакции. Реагенты на основе хрома (VI) в кислой среде окисляют нафталин и алкилнафталины до нафтохинонов, тогда как бихромат натрия в водном растворе окисляет только алкильные группы. Окисление нафталина перманганатом калия в щелочной среде сопровождается деструкцией одного ароматического кольца с образованием моноциклических дикарбоновых

КИСЛОТ:



Антрацен гладко окисляется бихроматом натрия в серной кислоте или оксидом хрома (VI) в уксусной кислоте до антрахинона:

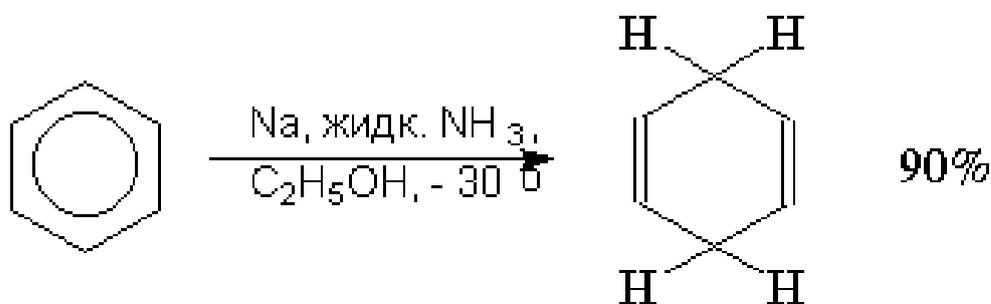


Гидрирование. Хотя ароматическое кольцо бензола гидрируется в значительно более жестких условиях, чем двойная или тройная связь алкенов и алкинов, бензол и его производные могут быть прогидрированы до производных циклогексана над никелем Ренея (Т 120-150° и давление 100-150 атм). Более эффективны катализаторы платиновой группы, среди которых лучшими являются родий или рутений, нанесенные на окись алюминия.[3]

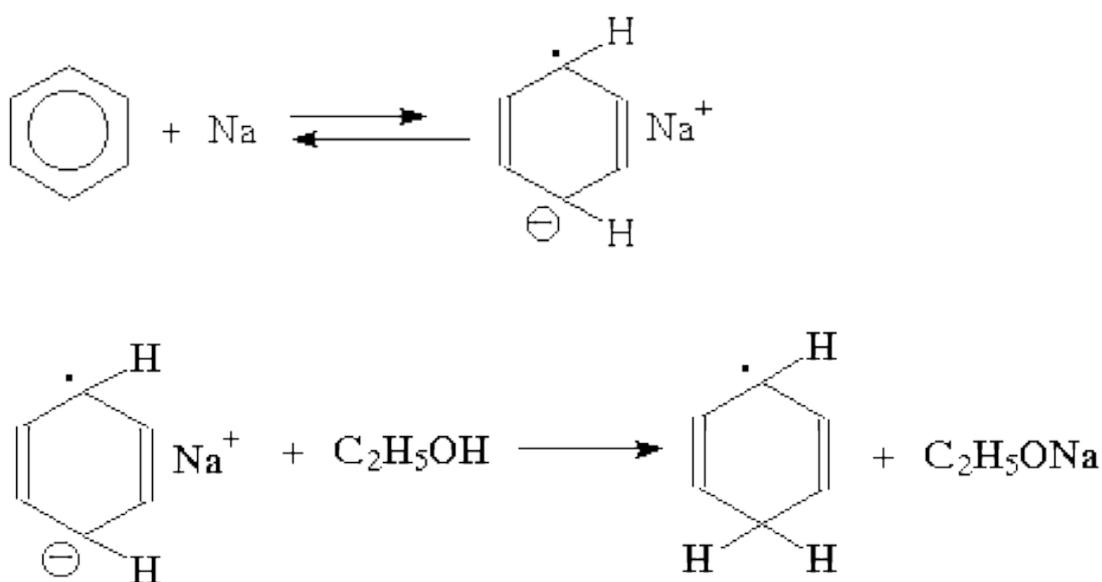
При гидрировании диалкилбензолов на Rh или Ru обычно образуется в основном цис-изомер. Гидрирование на никеле Ренея не отличается

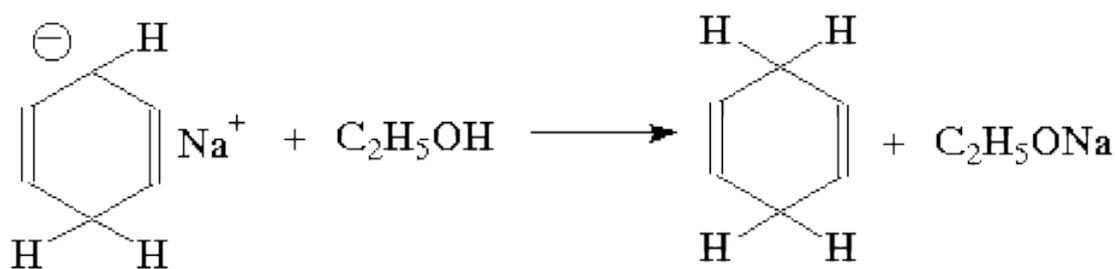
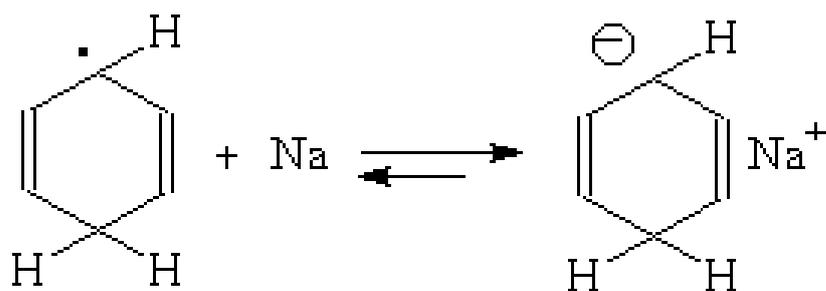
стереоселективностью, всегда образуется смесь цис-, транс-изомеров. Каталитическое гидрирование бензольного кольца невозможно остановить на первой или второй стадии, поскольку циклогексадиены и циклогексены гидрируются с большей скоростью, чем ароматические соединения.

Восстановление по Берчу. Ароматическое кольцо аренов может быть восстановлено раствором натрия в жидком аммиаке в присутствии спирта как протонирующего агента. Бензол восстанавливается при этом до несопряженного циклогексадиена-1,4:

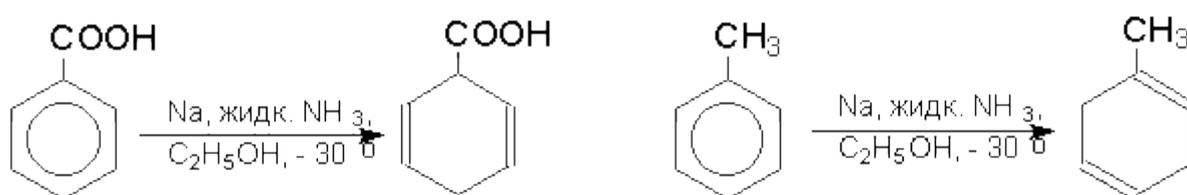


Для этой реакции предложен механизм, включающий последовательное образование анион-радикала, радикала и аниона циклогексадиена:

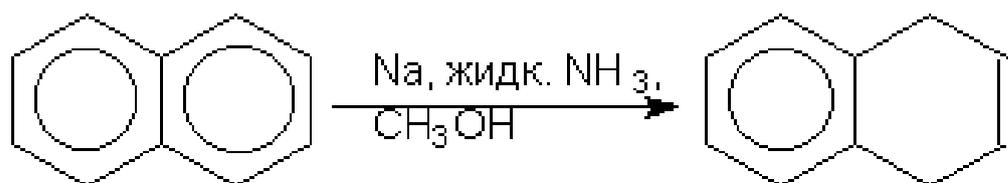




Влияние заместителей в бензольном кольце согласуется с приведенным выше механизмом: скорость восстановления возрастает при наличии электроноакцепторных заместителей и протонирование при этом происходит в положения 1- и 4- бензольного кольца; восстановление аренов с электронодонорными заместителями протекает медленнее, и протонируются положения 2- и 5-:



При восстановлении нафталина в подобных образуются 1,4-дигидронафталин:



Замещенные нафталины ведут себя подобно производным бензола: при наличии в -положении электроноакцепторной группы образуются 1,4-

дигидропроизводные, а при наличии электронодонорного заместителя - 5,6-дигидропроизводные. [4]

Заключение.

Применение ароматических углеводородов становится все более разнообразным, что определяется специфическими их свойствами: энергетически стабилизированной структурой, высокой реакционной способностью в реакциях замещения. Указанный комплекс свойств позволяет получать на основе ароматических углеводородов большое число технически ценных производных: синтетические материалы, отличающиеся повышенной термической стабильностью и механической прочностью, высокими диэлектрическими характеристиками; широкий ассортимент физиологически-активных веществ и красителей; разнообразные стабилизаторы, (возможность получения из ароматических углеводородов разнообразных веществ и материалов, свойствами которых можно гибко управлять, делает ароматические соединения особенно ценным сырьем для различных отраслей промышленности, Среди новых направлений использования ароматических углеводородов заслуживает внимания быстро растущее производство технического углерода, графита, графитового волокна из смесей полициклических ароматических углеводородов.[10]

Литература.

1. Ю.С.Шабаров, *"Органическая химия"*, т. 2, М.: Химия, 1994
2. А.Е.Агрономов, *"Избранные главы органической химии"*, М.: Химия, 1990
3. П.Сайкс, *"Механизмы реакций в органической химии"*, М.: Химия, 1991
4. Дж. Марч, *"Органическая химия"*, т. 1-4, М: Мир, 1987
5. А.Л.Терней, *"Современная органическая химия"*, т. 1,2, М: Мир, 1981
6. *"Органикум"* (пер.с нем.), т.1, М.: Мир, 1992
7. *"Газохимия в 21 веке : Проблемы и перспективы"*
8. Т.Джилкрист, *«Химия гетероциклических соединений»* .
9. Дж. Джоуль, К.Миллс, *«Химия гетероциклических соединений»* .
10. Е.С.Северин, Биохимия, Изд. ГЭОТАР-Медиа, 2006
11. А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко, *“ Органическая химия”*