

Муксумова З.С.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АРЕНОВ

Z.S. Muksumova

REDUCTION-OXIDATION PROPERTIES OF ARENE

УДК: 547.53 (075)

В данной работе окислительно-восстановительные свойства аренов уравнены с учетом изменения степени окисления элементов.

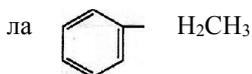
Рассмотрены методы синтеза и реакции алкилбензолов и алкенилбензолов.

In this article the redox properties of arene are adjusted to equality considering change of elements'oxidation degree.

The author described alkyl benzene and alkenyl benzene synthesis methods and reactions.

Органические соединения, содержащие одновременно алифатический и ароматический остатки, называются аренами. Какие же химические свойства будут присущи таким жирноароматическим углеводородам?

Во-первых, можно ожидать, что они будут проявлять два ряда свойств. Кольцо, например, этилбензо-



должно вступать в реакции электрофильного замещения, характерные для бензола, а боковая цепь - в реакции свободнорадикального замещения, характерные для этана.

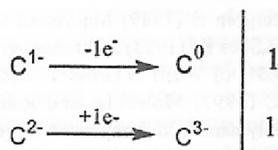
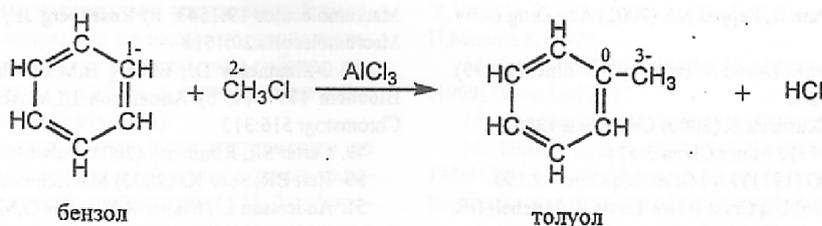
Во-вторых, свойства каждой части молекулы должны изменяться под влиянием другой части. Этильная группа должна повлиять на ароматические свойства кольца, а кольцо должно изменять алифатические свойства боковой цепи.

Алкилбензолы - малополярные соединения, они нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в неполярных растворителях, таких, как эфир, четырёх хлористый углерод. Они почти всегда легче воды.

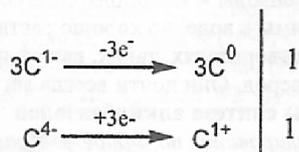
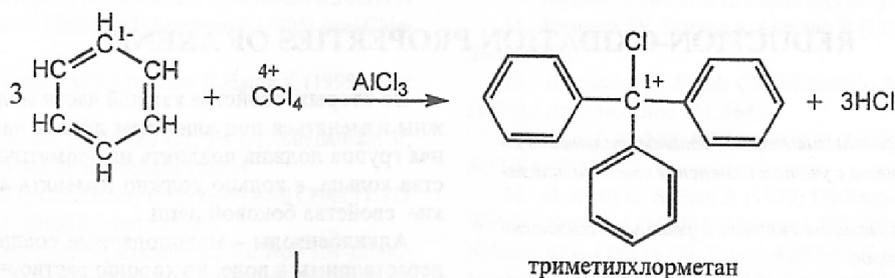
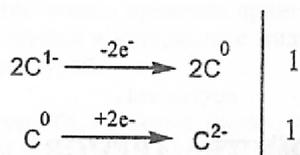
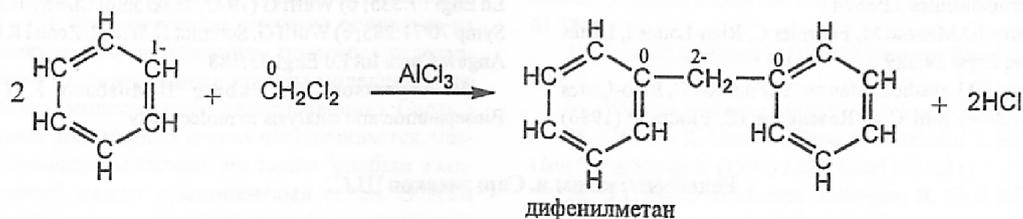
Методы синтеза алкилбензолов 1) *Алкилирование по Фриделю-Крафтсу* Если к смеси бензола и хлористого метила добавить небольшое количество безводного хлористого алюминия, то происходит бурная реакция и из реакционной смеси можно выделить толуол. Это простейший пример реакции, открытый в 1877 г в Парижском университете Чарлзом Фриделем и Джеймсом Крафтсом.

Реакция Фриделя-Крафтса в её многочисленных видоизменениях до сих пор является наиболее важным методом введения алкильной группы в ароматическое кольцо.

Вместо хлористого алюминия можно использовать другие кислоты Льюиса, например BF₃, HF и фосфорную кислоту.



Из полигалогенированных алканов можно получить соединения, содержащие больше одного ароматического кольца:

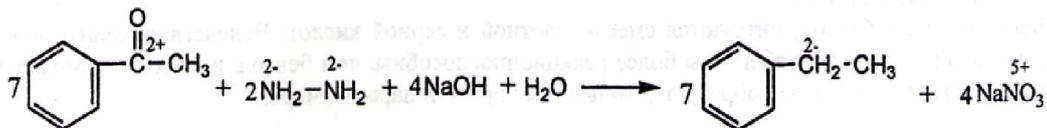
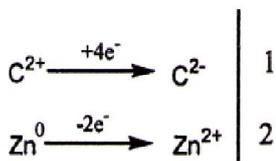
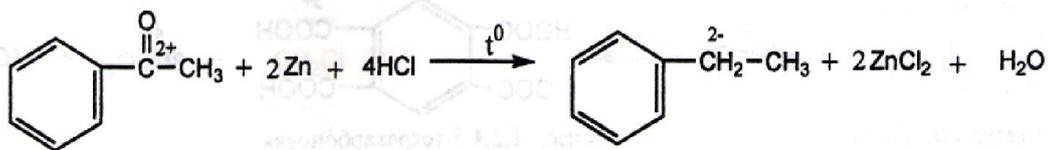


Ароматические кольца с NR₂- группами не вступают в реакцию алкилирования по Фриделю-Крафтсу, потому что сильно основной азот связывает кислоту Льюиса, необходимую для ионизации алкилгалогенида.

2) Превращения боковой цепи

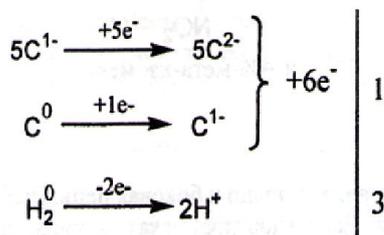
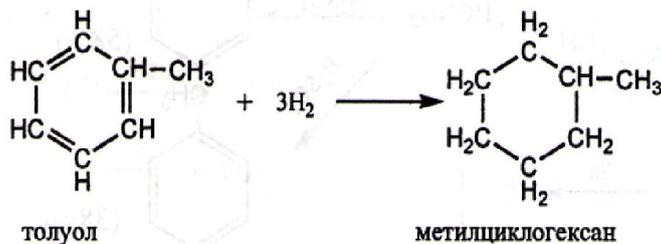
Альдегиды и кетоны восстанавливаются в углеводороды при действии а) амальгамированного цинка и концентрированной соляной кислоты (восстановление по Клемменсену) или б) гидразином и сильным основанием типа КОН или трет-бутилатом калия (восстановление по Кинжеру-Вольфу).

Эти методы особенно важны в применении к алкиларилкетонам, получаемым при ацилировании по Фриделю-Крафтсу.



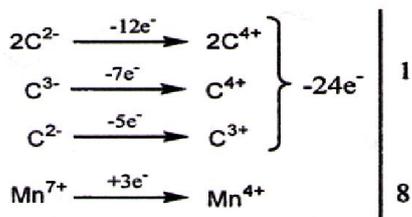
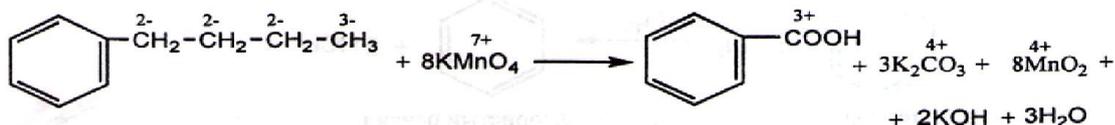
Реакции алкилбензолов

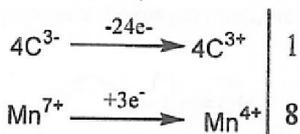
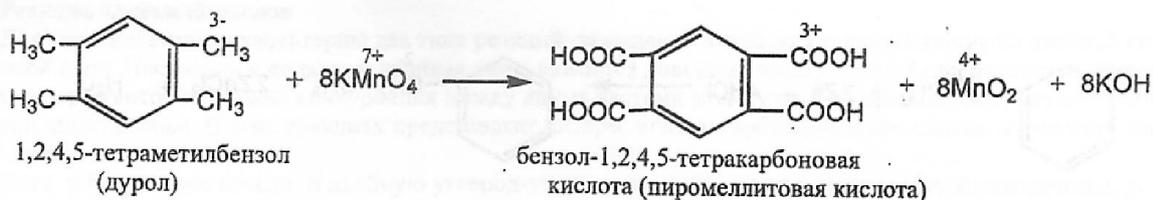
1) Гидрирование алкилбензолов



2) Окисление алкилбензолов

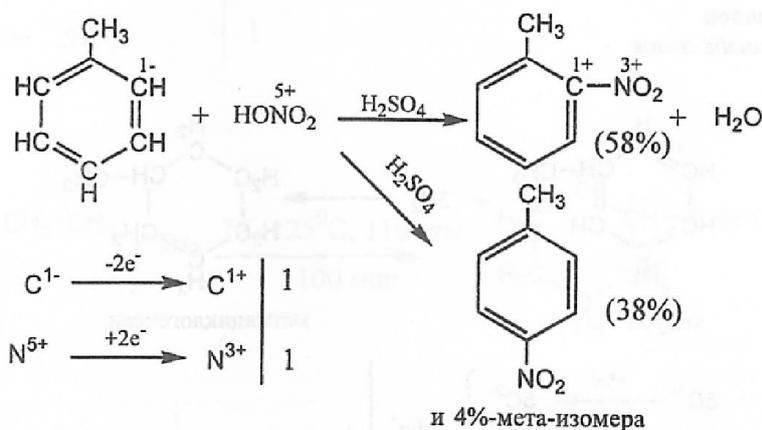
Хотя бензол и алканы совершенно нереакционноспособны по отношению к обычным окислителям (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.) алифатическая цепь в алкилбензолах легко подвергается окислению. Боковая цепь окисляется таким образом, что у кольца остается только карбоксильная группа, которая указывает на положение исходной алкильной цепи. Чаще всего для этой цепи используют перманганат калия, реже-бихромат калия или разбавленную азотную кислоту.





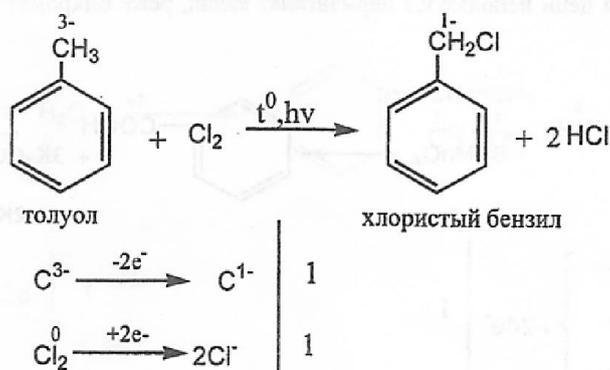
3) Нитрование алкилбензолов

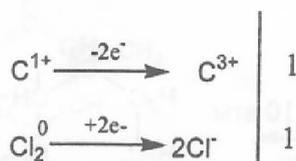
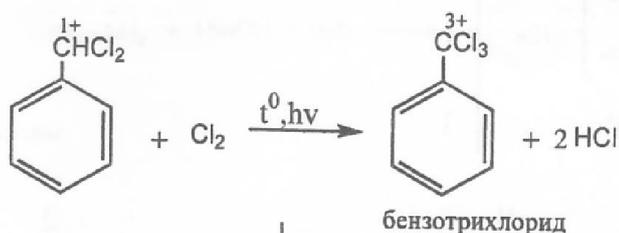
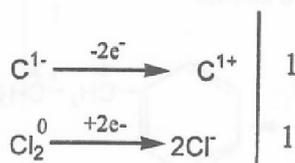
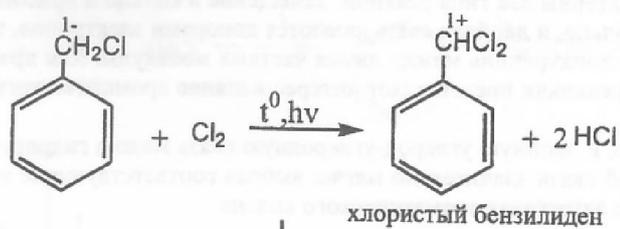
Алкилбензолы, как и бензол, нитруются смесью азотной и серной кислот. Вследствие электродонорного эффекта алкильной группы алкилбензолы более реакционноспособны, чем бензол, и из трёх возможных продуктов в значительных количествах образуется только два: орто- и пара-изомеры.



4) Замещение в боковую цепь

В алкилбензолах имеется два места для атаки галогенами: кольцо и боковая цепь. Выбирая соответствующие условия, можно контролировать направление реакции. Если хлор пропускать в кипящий толуол, освещаемый УФ светом, то замещение идёт исключительно в боковую цепь; в присутствии хлорида железа (III) без освещения замещение идёт в основном в кольцо. Галогенирование толуола в боковую цепь может дать последовательно моно-, ди- и трихлорпроизводные. Они известны под названием хлористый бензил, хлористый бензиден и бензотрихлорид. Эти соединения являются важными промежуточными продуктами в синтезе спиртов, альдегидов и кислот.

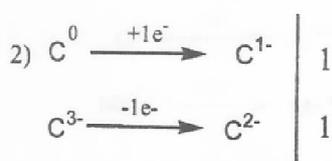
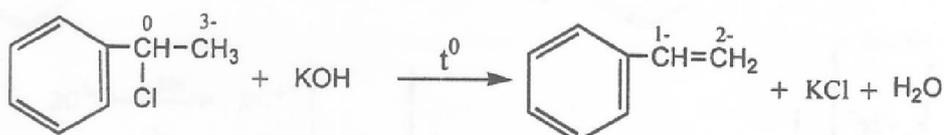
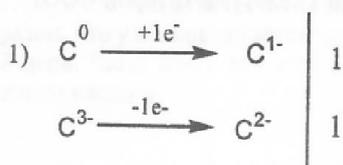
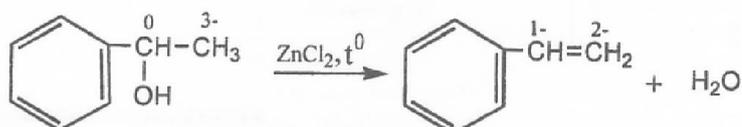




Получение алкенилбензолов

Ароматический углеводород с двойной связью в боковой цепи можно получить теми же методами, что и простые алкены. В общем случае эти методы заключаются в отщеплении атомов или групп от двух соседних атомов углерода. Наличие ароматического кольца в молекуле влияет на ориентацию элинирования и на легкость, с которой она проходит.

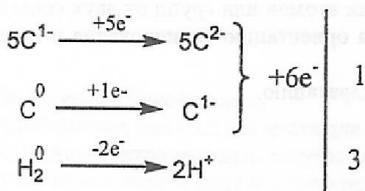
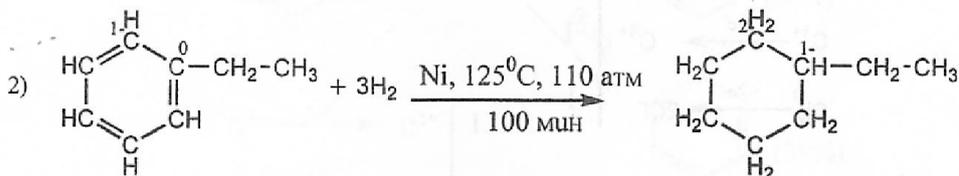
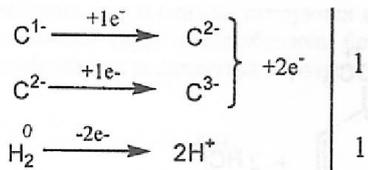
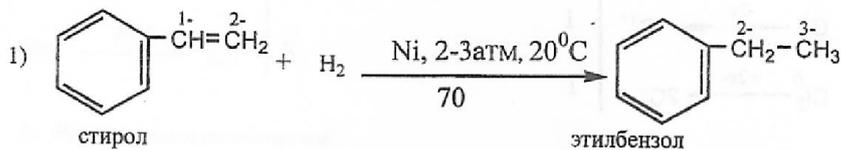
В промышленном масштабе обычно проводят дегидрирование и дегидратацию.



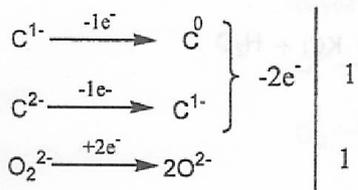
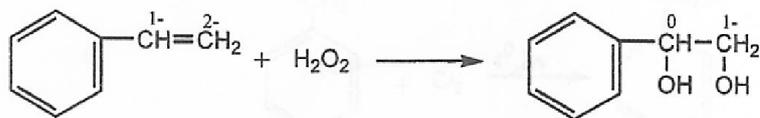
Реакции алкенилбензолов

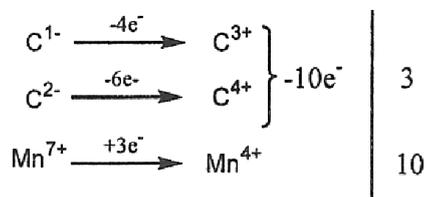
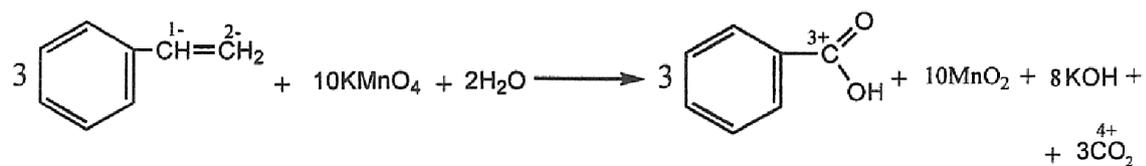
Для алкенилбензолов характерны два типа реакций: замещение в кольцо и присоединение по двойной связи боковой цепи. Поскольку и кольцо, и двойная связь являются донорами электронов, то для некоторых электрофильных реагентов возможна конкуренция между двумя частями молекулы. Как правило, двойная связь более реакционноспособна. В этих реакциях представляет интерес влияние ароматического кольца на реакции двойной связи.

Хотя и бензольное кольцо, и двойную углерод-углеродную связь можно гидрировать каталитически, условия для гидрирования двойной связи значительно мягче: выбрав соответствующие условия, можно легко прогидрировать боковую цепь, не затрагивая ароматического кольца



3) В результате окисления двойной связи в мягких условиях образуется гликоль. Окисление в более жёстких условиях приводит к разрыву двойной связи и, как правило, даёт карбоновую кислоту, в которой COOH-группа связана с бензольным кольцом.





© Издательство «Химия»
 ул. Фрунзская, 100, г. Москва, 125080
 тел. (495) 241-1502, факс (495) 241-1503
 e-mail: info@chemistry.ru

Литература:

1. К.В.Вацуро, Г.Л. Мищенко. Именные реакции в органической химии. М.: Химия,1976.

Рецензент: д.хим.н., профессор Сатывалдиев А.С.