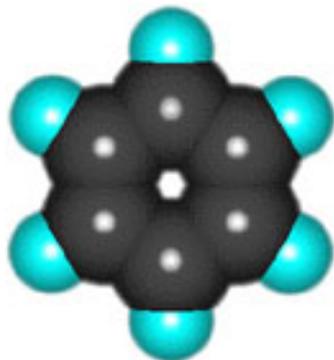
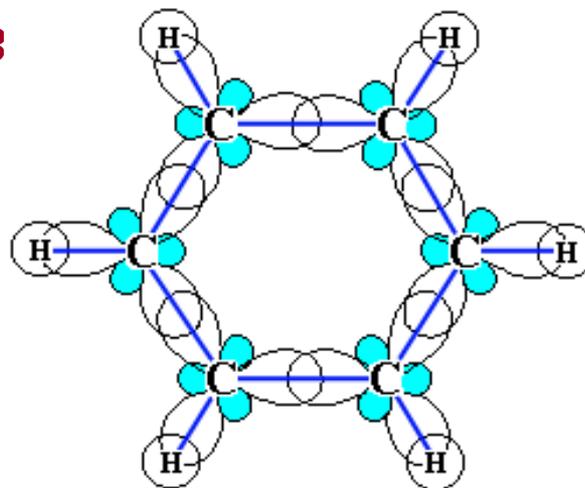


# Ароматические углеводороды

# Бензол $C_6H_6$ – родоначальник *ароматических углеводородов*



Модель молекулы бензола



$\pi$ -Электронное облако в молекуле бензола

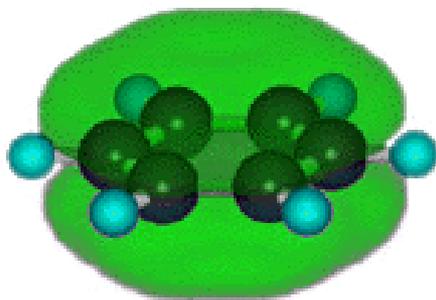
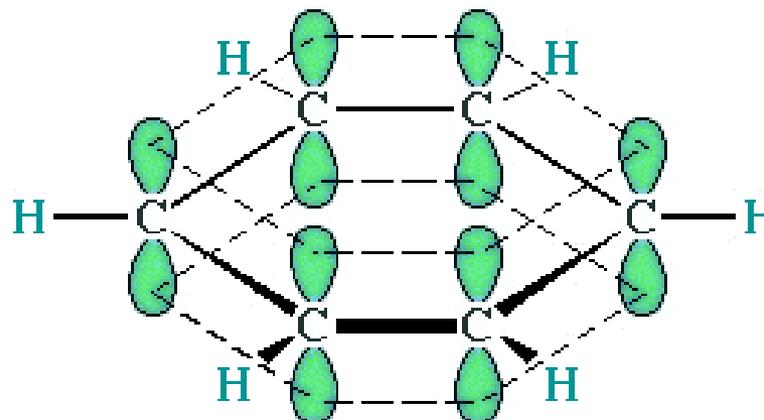
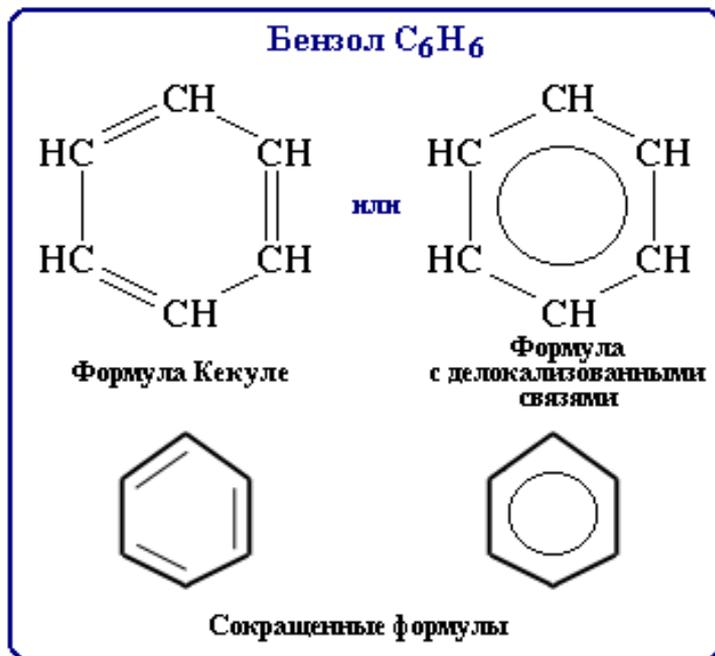


Схема делокализации  $\pi$ -электронов

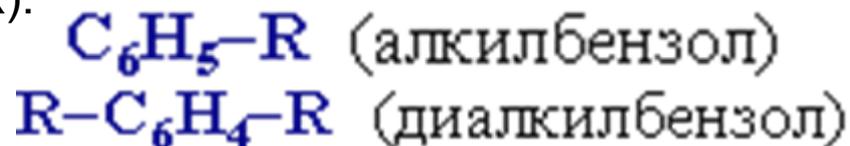




Все связи С–С в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формуле, предложенной в 1865 г. немецким химиком Ф.Кекуле), а все они выровнены (делокализованы). Поэтому структурную формулу бензола изображают в виде правильного шестиугольника ( $\sigma$ -скелет) и кружка внутри него, обозначающего делокализованные  $\pi$ -связи:

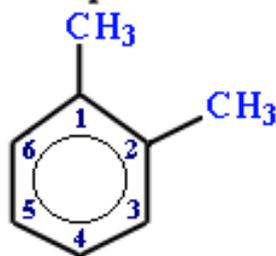
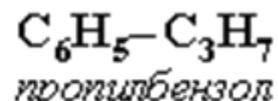
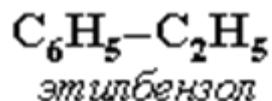
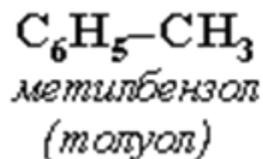
## Гомологи бензола. Номенклатура и изомерия

Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R):

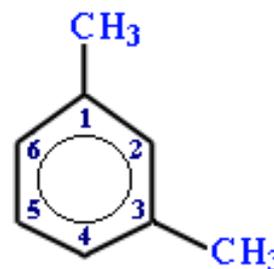


Общая формула гомологического ряда бензола  **$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$**  ( $n \geq 6$ ).

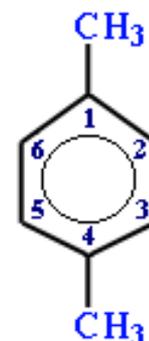
**Номенклатура.** Широко используются тривиальные названия (толуол, ксилол, кумол и т.п.). Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень). Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими.



1,2-диметилбензол



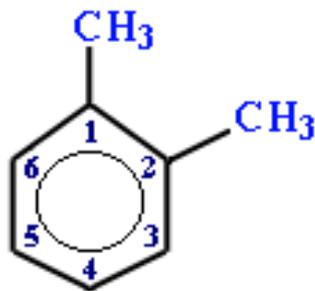
1,3-диметилбензол



1,4-диметилбензол

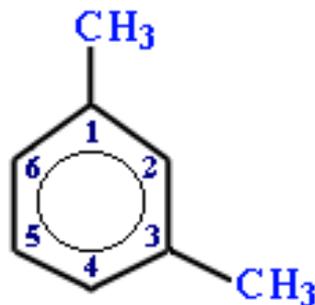
Для дизамещенных бензолов  $R-C_6H_4-R$  используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками: **орто- (о-)** заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. (1,2-); **мета- (м-)** заместители через один атом углерода (1,3-); **пара- (п-)** заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-).

1,2-Диметилбензол



*орто*-ксилол  
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



*мета*-ксилол  
(*м*-ксилол)

1,4-Диметилбензол

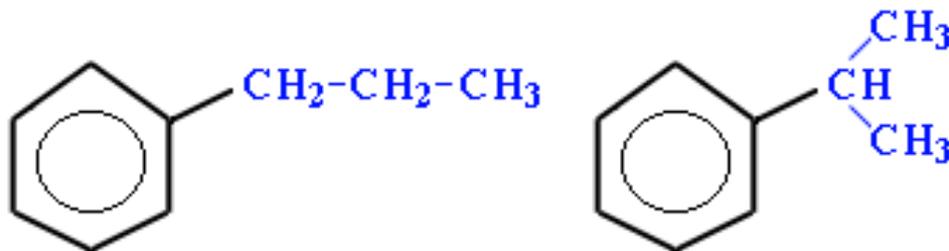


*пара*-ксилол  
(*п*-ксилол)

Ароматические одновалентные радикалы имеют общее название "*арил*". Из них наиболее распространены в номенклатуре органических соединений два:  $C_6H_5-$  (*фенил*) и  $C_6H_5CH_2-$  (*бензил*).

## Изомерия (структурная):

- 1) положения заместителей для *ди*-, *три*- и *тетра*-замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы);
- 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:



н-Пропилбензол

Изопропилбензол  
(кумол)

- 3) изомерия заместителей R, начиная с R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.
- Например, молекулярной формуле **C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>** соответствуют 4 изомера:  
три ксилола **CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>** (*о*-, *м*-, *п*-) и этилбензол **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**.

Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

## **Физические свойства.**

Бензол и его ближайшие гомологи - бесцветные жидкие вещества (см. табл.), нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен (поражает почки, печень, костный мозг, кровь).

По **химическим свойствам** арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести  $\pi$ -электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности.

Для аренов более характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, *реакции замещения* атомов водорода, связанных с циклом.

Наличие областей повышенной  $p$ -электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом.

Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции *электрофильного замещения*.

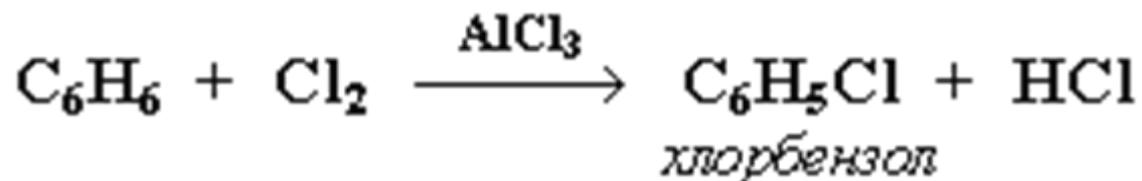
**Электрофильное замещение (SE)** – механизм реакции взаимодействия ароматических углеводородов с молекулами, содержащими электрофильные частицы.

Примеры электрофильных частиц:  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$  и т.п. Катионы типа  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{Cl}^+$  существуют в составе комплексов  $\text{CH}_3^+[\text{AlCl}_4]^-$  и  $\text{Cl}^+[\text{FeCl}_3]^-$ .

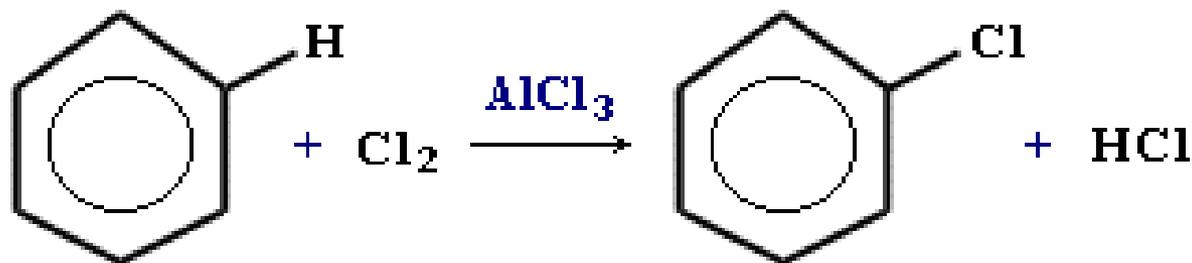


## Галогенирование

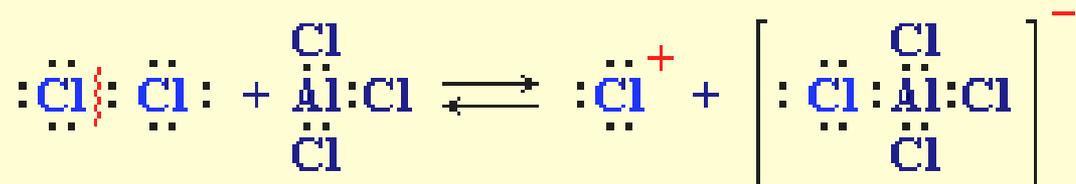
Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и т.п. (кислот Льюиса):



### Схема реакции хлорирования бензола

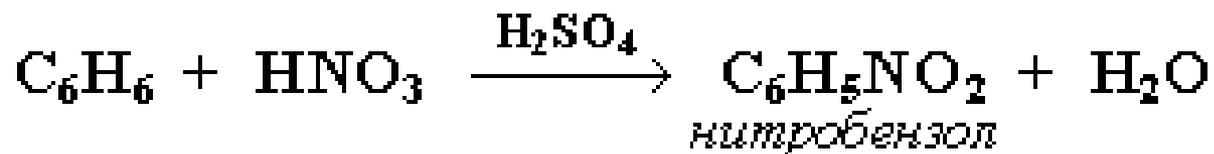


Роль катализатора – образование электрофила  $\text{Cl}^+$ :

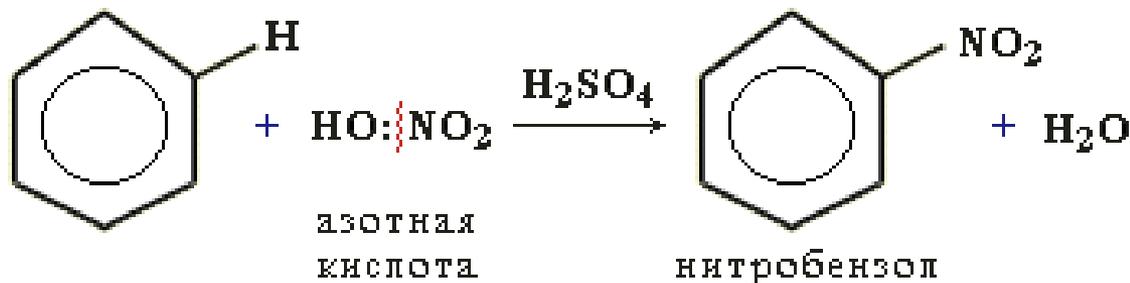


## 2. Нитрование

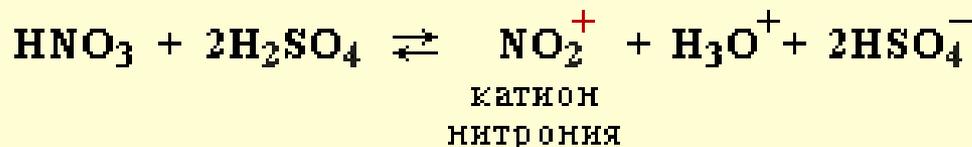
Бензол реагирует с нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



### Схема реакции нитрования бензола



Роль серной кислоты - образование электрофила  $\text{NO}_2^+$



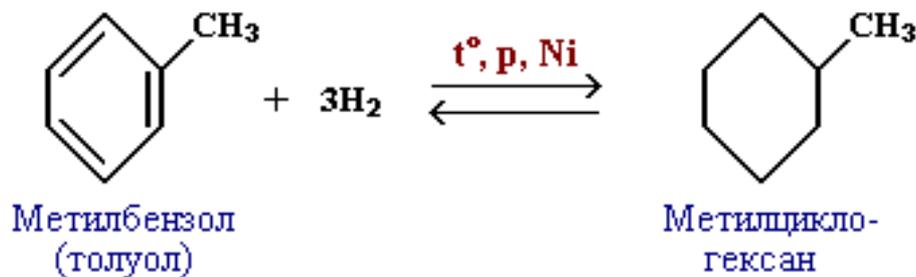
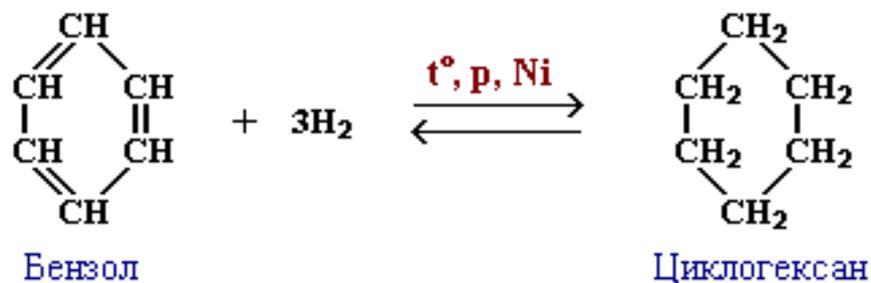


В реакции присоединения, приводящие к разрушению ароматической структуры бензольного кольца, арены могут вступать с большим трудом.

## 1. Гидрирование

Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

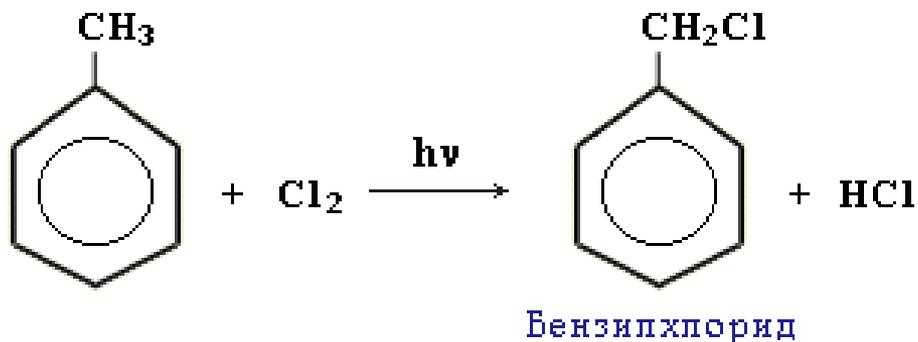
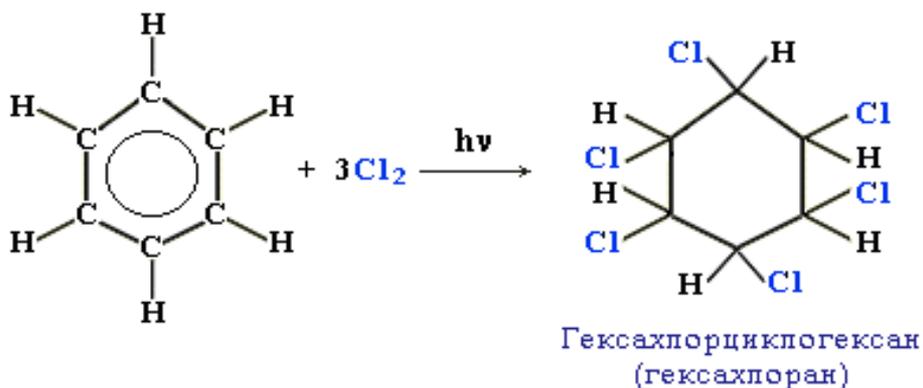
### Гидрирование бензола и его гомологов

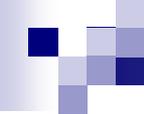


## 2. Радикальное хлорирование аренов

В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовое облучение, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. При радикальном хлорировании бензола получен "гексахлоран" (средство борьбы с вредными насекомыми).

Радикальное хлорирование на свету



- 
1. При нагревании 13,8 г ароматического углеводорода А, содержащего одну алкильную группу с перманганатом калия, получено после подкисления вещество В, для нейтрализации которого требуется 30 г 20 %-ного раствора гидроксида натрия. Определите строение исходного углеводорода А.
  2. Массовая доля выхода бензола при тримеризации ацетилена составляет 42%. Чему равна масса ацетилена, необходимого для получения бензола количеством вещества 1 моль?