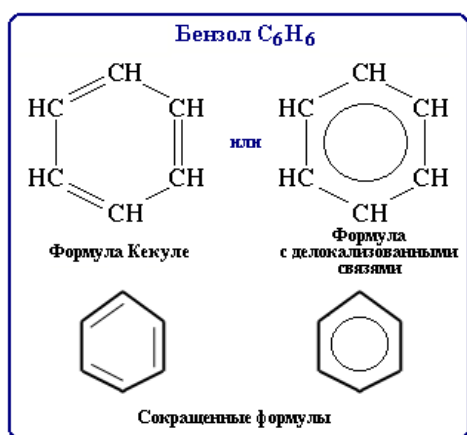


АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



Бензол C_6H_6 – родоначальник ароматических углеводородов.

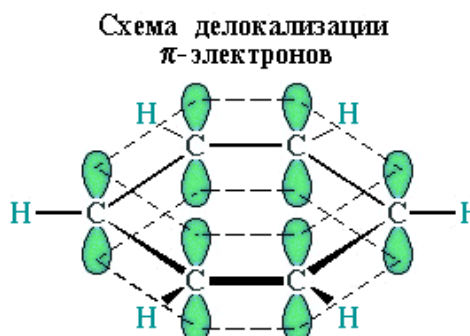
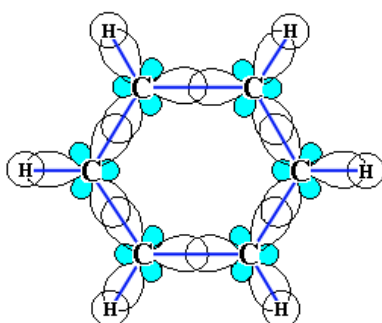
Каждый из шести атомов углерода в его молекуле находится в состоянии **sp^2 -гибридизации** и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями. **Валентные углы между каждой парой π -связей равны 120° .**

Таким образом, скелет σ -связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все σ -связи C–C и C–H лежат в одной плоскости.

p -Электроны всех атомов углерода образуют единое циклическое π -электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца.

Все связи C–C в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между одинарной и двойной.

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).

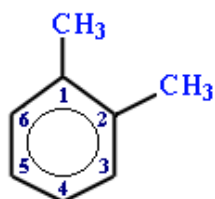


Гомологи бензола. Номенклатура и изомерия.

Общая формула гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$)

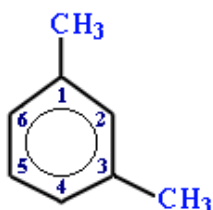
Вещество	Название по номенклатуре	Историческое название
$C_6H_5-CH_3$	метилбензол	Толуол
$C_6H_5-CH_2-CH_3$	этилбензол	---
$CH_3-C_6H_4-CH_3$	диметилбензол	ксилол
$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	изопропилбензол	кумол

1,2-Диметилбензол



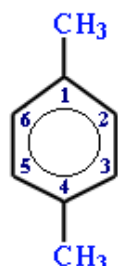
орто-ксилол
(*o*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



мета-ксилол
(*m*-ксилол)

1,4-Диметилбензол



пара-ксилол
(*p*-ксилол)

Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Кольцо нумеруют так, чтобы номера радикалов были наименьшими.

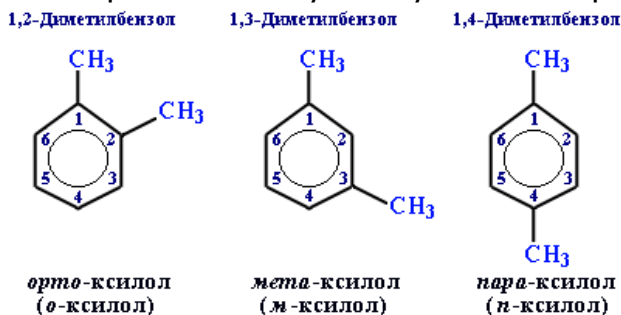
Для дизамещенных бензолов **$R-C_6H_4-R$** используется также другой способ построения названий:

орто- (o-) заместители у соседних атомов углерода кольца, 1,2-;
мета- (m-) заместители через один атом углерода (1,3-);
пара- (p-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-)

Изомерия у аренов

Определяется числом заместителей, их расположением в бензольном кольце и возможностью изомерии углеродного скелета в заместителях, содержащих более трёх атомов углерода.

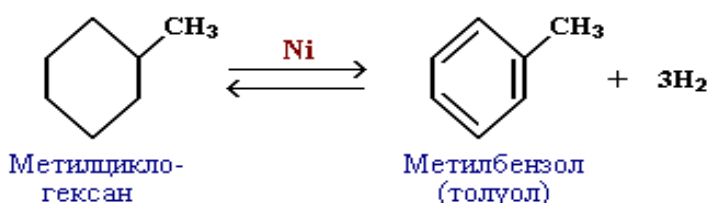
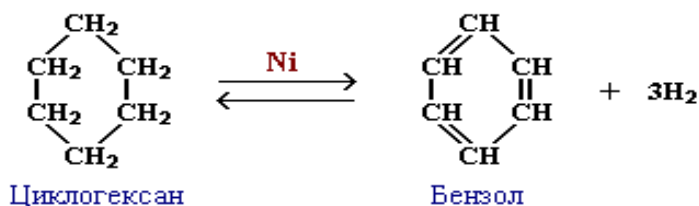
Для ароматического углеводорода **C₈H₁₀** существуют 4 изомера: орто-, мета- и пара-ксилолы и этилбензол.



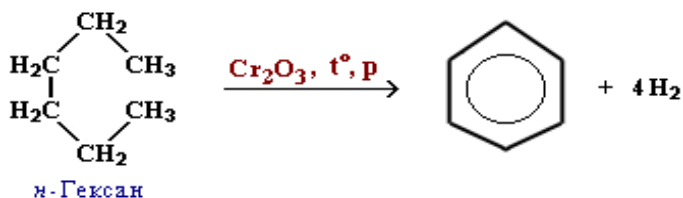
ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Дегидрирование циклоалканов

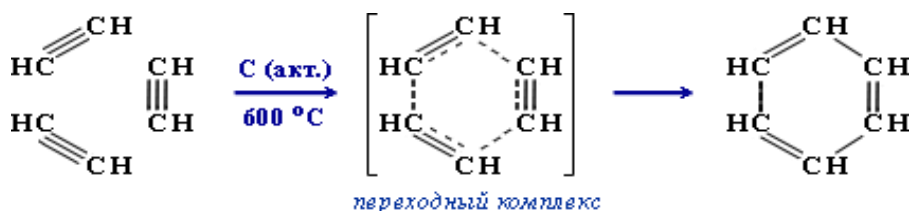
Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



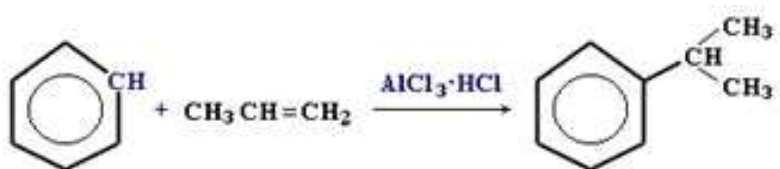
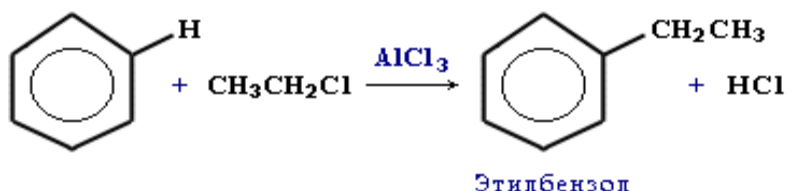
2. Дегидроциклизация (дегидрирование и циклизация) алканов в присутствии катализатора



3. Тримеризация ацетилена над активированным углем (реакция Зелинского):



4.Алкилирование бензола галогеналканами в присутствии безводного хлорида алюминия или алкенами:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

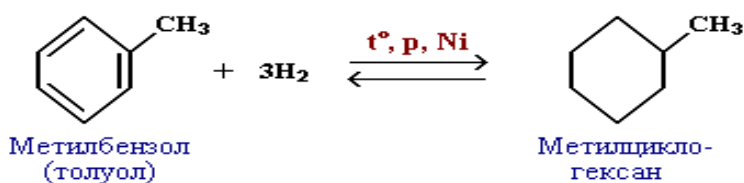
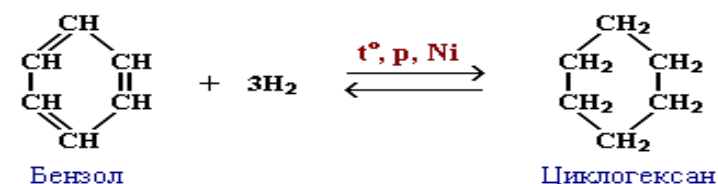
Из-за наличия *делокализованной* -системы арены мало характерны реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны *реакции электрофильного замещения* атомов водорода, связанных с циклом - **SE**.

1. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АРЕНАМ

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

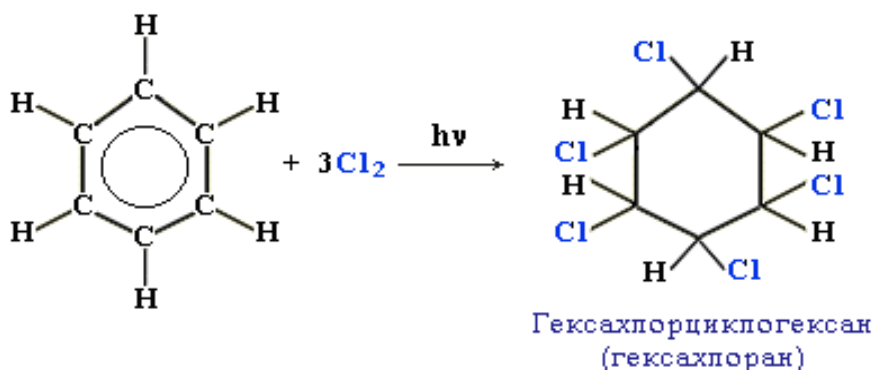
а. Гидрирование. Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

Гидрирование бензола и его гомологов



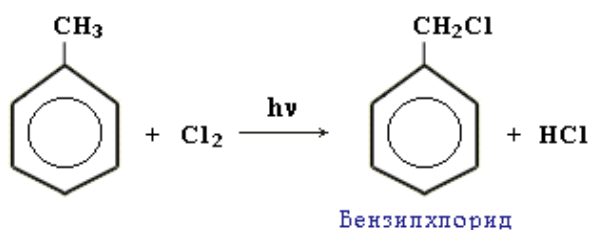
б. Радикальное хлорирование. При радикальном хлорировании бензола получается гексахлорциклогексан - "гексахлоран" (средство борьбы с вредными насекомыми).

Радикальное хлорирование на свету



2. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БОКОВОЙ ЦЕПИ:

В случае гомологов бензола при действии хлора на свету или при нагревании происходит реакция радикального замещения в боковой цепи:



3. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АРЕНОВ

Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.

В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко. При действии раствора KMnO_4 в кислой среде и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи, при этом от боковой цепи остаётся карбоксильная группа, а остальное – переходит в углекислый газ:



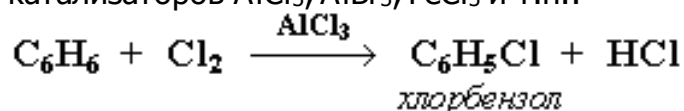
Если окисление идёт в нейтральном растворе при нагревании, то образуется соль бензойной кислоты и карбонат калия:



4. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

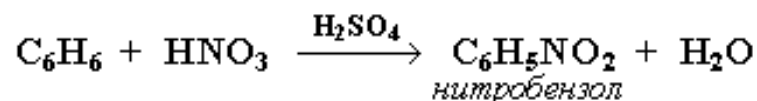
1. Галогенирование

Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 и т.п.:



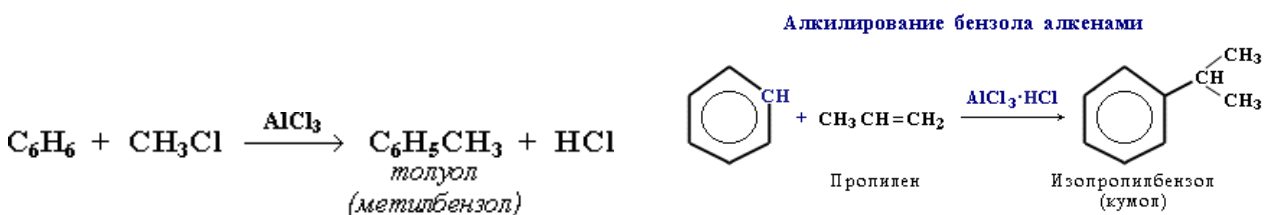
2. Нитрование

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



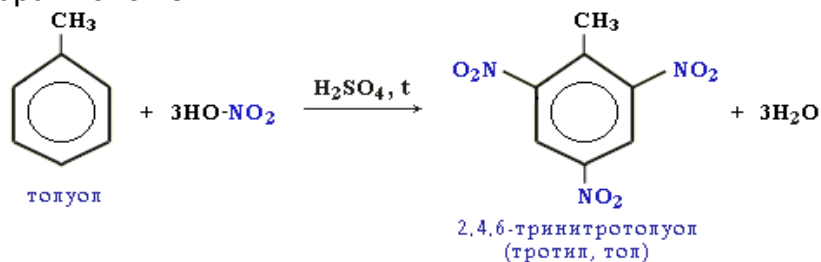
3. Алкилирование

Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (*алкилирование*) происходит под действием **алкилгалогенидов в присутствии катализаторов AlCl_3 , FeBr_3 или алкенов в присутствии фосфорной кислоты:**



5. ЗАМЕЩЕНИЕ В АЛКИЛБЕНЗОЛАХ

Гомологи бензола (алкилбензолы) более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом. Например, при нитровании толуола $C_6H_5-CH_3$ может происходить замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола, причём в орто- и пара- положениях:



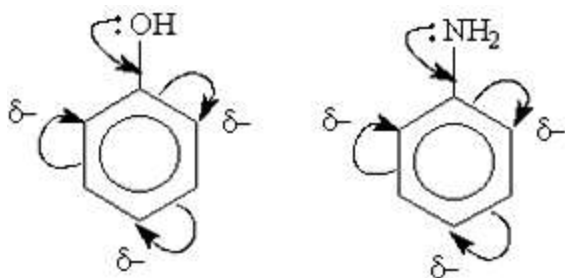
ОРИЕНТИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ.

Если в бензольном кольце имеются **заместители**, не только алкильные, но и содержащие другие атомы (гидроксил, аминогруппа, нитрогруппа и т.п.), то реакции замещения атомов водорода в ароматической системе протекают строго определенным образом, в соответствии с характером **влияния заместителя на ароматическую π -систему**.

Заместители подразделяют на две группы в зависимости от проявляемого ими эффекта (мезомерного или индуктивного): **электронодонорные (первого рода) и электроноакцепторные (второго рода)**.

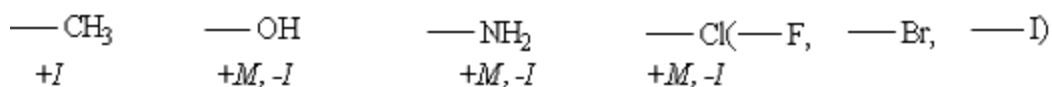
ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ проявляют повышают электронную плотность в сопряженной системе.

К ним относятся **гидроксильная группа —OH и аминогруппа —NH₂**. Неподделенная пара электронов в этих группах вступает в общее сопряжение с p -электронной системой бензольного кольца и увеличивает длину сопряженной системы. В результате электронная плотность сосредоточивается **в орто- и пара-положениях**:

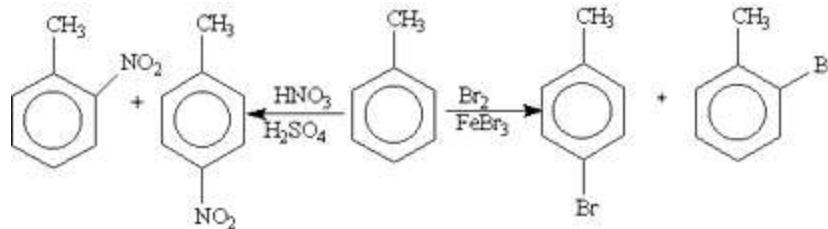


Алкильные группы не могут участвовать в сопряжении, но они проявляют **+I-эффект**, под действием которого происходит аналогичное перераспределение p -электронной плотности.

Заместители, обладающие **+I-эффектом** или **+M-эффектом**, способствуют электрофильному замещению в **орто- и пара-** положениях бензольного кольца и называются **заместителями (ориентантами) первого рода**:

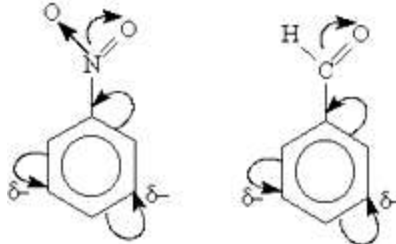


Так, толуол, содержащий заместитель первого рода, нитруется и бромруется в пара- и орто-положениях:



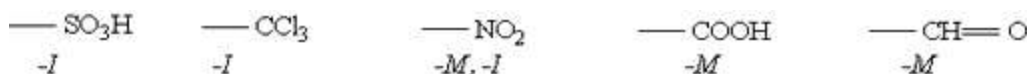
ЭЛЕКТРОАКЦЕПТОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ снижают электронную плотность в сопряженной системе.

К ним относятся **нитрогруппа —NO₂, сульфогруппа —SO₃H, альдегидная —CHO и карбоксильная —COOH группы**. Эти заместители образуют с бензольным кольцом общую сопряженную систему, но общее электронное облако смещается в сторону этих групп. Таким образом, общая электронная плотность в кольце уменьшается, но меньше всего она уменьшается **в мета-положениях**:

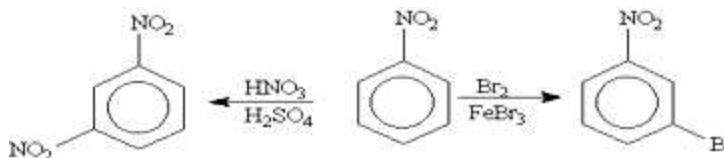


Полностью галогенизированные алкильные радикалы (например, —CCl₃) проявляют -I-эффект и также способствуют понижению электронной плотности кольца.

Заместители, обладающие -I-эффектом или -M-эффектом, направляют электрофильное замещение в **мета-**положения бензольного кольца и называются **заместителями (ориентантами) второго рода**:



Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется и бромруется в мета-положение:



Физические свойства аренов.

Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкие вещества, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол и толуол ядовиты (поражают почки, печень, костный мозг, кровь)

Применение бензола и его производных

