

## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

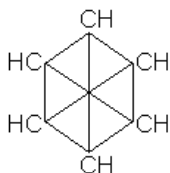
В начале второй половины XIX в. ароматическими называли вещества, выделенные из природных душистых веществ – растительных смол, бальзамов, ладана, эфирных масел. Эти соединения противопоставляли алифатическим соединениям, к которым относили жиры и другие вещества. В настоящее время понятие ароматичности в химическом смысле не имеет никакого отношения к запаху. К ароматическим относят вещества, в молекулах которых имеется устойчивая циклическая группировка с особым характером связи. Химия ароматических соединений – это прежде всего химия бензола и его производных, а также производных нафталина, антрацена и др.

### Строение бензола

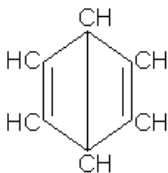
Бензол  $C_6H_6$  – простейший представитель ароматических углеводородов, был открыт Фарадеем в 1825 г. в светильном газе. В 1845 г. Гофман выделил его из каменноугольной смолы.

Ни одно из соединений не вызвало такого интереса исследователей, как бензол – это несложное по своему составу вещество.

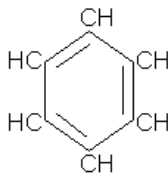
Из многочисленных формул строения, предлагавшихся для бензола, наиболее удачной оказалась формула *Кекуле (1865 г)*, согласно которой бензол представляет собой шестичленный циклический углеводород с тремя сопряженными двойными связями:



Формула Клауса



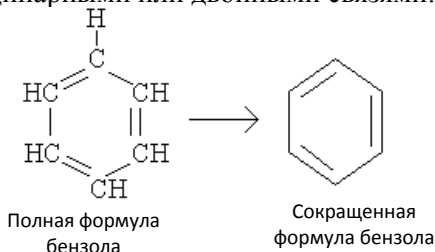
Формула Дюара



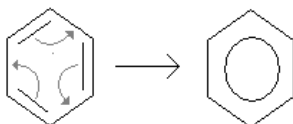
Формула Кекуле

Такая структура правильно отразила равноценность всех шести атомов водорода бензола и некоторые другие особенности этого вещества, в отличие от всех других предложенных.

Часто формулу Кекуле несколько упрощают для написания: не обозначая групп  $\text{CH}$ , изображают лишь шестиугольник с чередующимися одинарными или двойными связями:



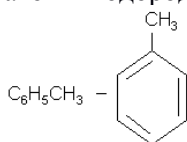
В научной литературе теперь применяются новые обозначения бензольного ядра:



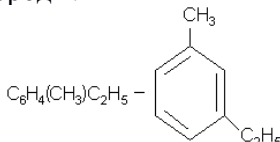
Круг в середине последней формулы обозначает выравнивание электронных плотностей между углеродными атомами.

## Номенклатура

Рациональные названия ароматических углеводородов обычно производят от названия «бензол», прибавляя название одного или несколько радикалов, которые замещают в молекуле бензола атомы водорода. Так, углеводороды:



Называют  
метилбензол



Называют  
метилэтилбензол

Наряду с этим способом наименований иногда пользуются и другим: гомолог бензола рассматривают как производное углеводорода жирного ряда, в котором атом водорода замещен остатком бензола  $C_6H_5$ , который называется *фенилом*. Тогда углеводород  $C_6H_5-CH_3$  по этому способу называется фенилметаном.

Некоторые гомологи бензола, широко применяющиеся в практике, имеют прочно укоренившиеся эмпирические названия. Так, например, метилбензол  $C_6H_5-CH_3$  называют толуолом; диметилбензол –  $C_6H_4(CH_3)_2$  – ксилолом.

Остатки ароматических углеводородов, их радикалы, носят общее название **арил**ов по аналогии с названием остатков жирных углеводородов – **алкил**ов.

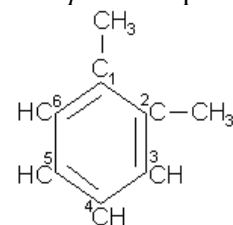
### Изомерия

В ряду ароматических соединений очень часто приходится встречаться с изомерией, зависящей от расположения двух и более заместителей относительно друг друга. Так в молекуле двухзамещенного бензола два заместителя могут находиться в различных положениях, давая три изомера:

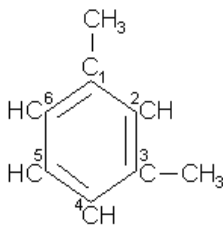
1) заместители могут находиться у соседних атомов углерода: изомеры с таким расположением называются *орто*-изомерами;

2) заместители могут находиться у атомов углерода, разделенных еще одним атомом углерода: *мета*-изомеры;

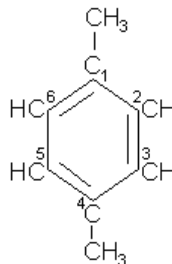
3) заместители могут находиться у атомов углерода, разделенных двумя атомами углерода, т. е. расположенные по диагонали: *пара*-изомеры:



*орто*-Диметилбензол  
(диметилбензол)

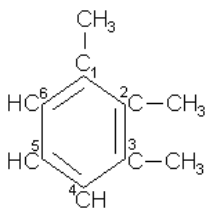


*мета*-Диметилбензол  
(диметилбензол)

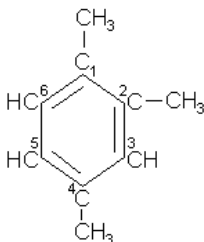


*пара*-Диметилбензол  
(диметилбензол)

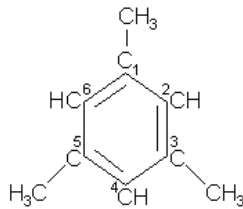
Для трехзамещенных бензола также возможны три различных порядка расположения заместителей:



Рядовой  
триметилбензол



Несимметричный триметилбензол



Симметричный  
триметилбензол

1) все три заместителя могут быть расположены у трех соседних атомов углерода; изомер с таким расположением заместителей называется рядовым или **вицинальным (V)**;

2) три заместителя могут быть расположены таким образом, что два из них находятся у соседних атомов углерода, а третий – в мета-положении по отношению к одному из них; такой изомер называется **несимметричным (несим)**;

3) все три заместителя могут быть расположены в мета-положении один к одному; такое расположение называется **симметричным (симм)**.

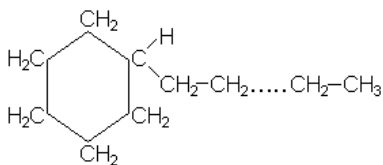
Часто для обозначения положения заместителей нумеруют атомы углерода в бензольном кольце. Тогда О-диметилбензол будет называться 1,2-диметилбензолом, М-диметилбензол – 1,3-диметилбензолом, П-диметилбензол – 1,4-диметилбензолом, рядовой (вицинальный) триметилбензол – 1,2,3-триметилбензолом.

### Общая формула ароматических углеводородов

Если радикалы, замещающие атомы водорода в бензольном ядре, представляют собой остатки предельных углеводородов, то общая формула этих углеводородов  $C_nH_{2n-6}$ . Эту формулу можно легко вывести.

Бензольное кольцо способно гидрироваться с присоединением шести атомов водорода. В качестве примера гидрированного производного гомолога бензола рассмотрим следующую формулу:

Как видно из этой формулы, на каждый атом углерода в молекуле этого вещества приходится по 2 атома водорода. Атом углерода в бензольном кольце, соединенный с боковой цепью углеродных атомов, связан с одним водородным атомом, но углерод в конце цепи связан с тремя водородными атомами ( $CH_3$ )



и, таким образом, в среднем каждый из этих двух атомов углерода связан с двумя атомами водорода. Таким образом, формула гидрированного гомолога бензола  $C_nH_{2n}$ . При гидрирова-

нии к бензольному ядру присоединилось шесть атомов водорода, следовательно, исходный ароматический углеводород содержал на шесть атомов водорода меньше, и его формула  $C_nH_{2n-6}$ .

### Физические свойства

Первые члены гомологического ряда бензола – бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и в ней не растворимы. Хорошо растворяются в органических растворителях и сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Бензол имеет характерный, достаточно приятный запах, но при этом сильно токсичен.

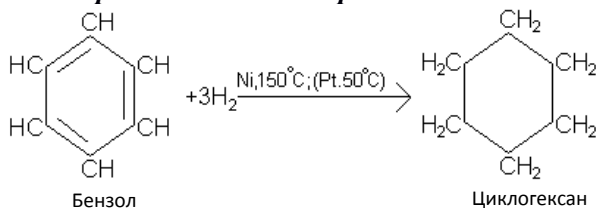
### Химические свойства

Ароматические углеводороды обладают большей склонностью к *реакциям замещения*, чем к реакциям присоединения. Характерна также большая устойчивость бензольного кольца.

#### I. Реакции присоединения

Присоединение к ароматическим углеводородам происходит только в присутствии катализаторов и при повышенной температуре.

##### A. Присоединение водорода

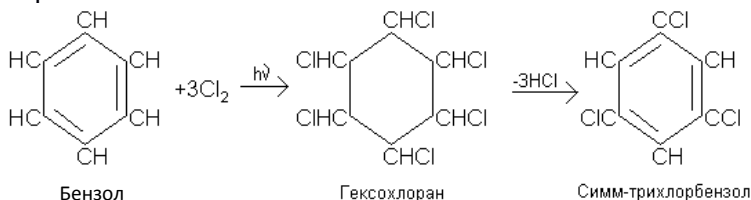


Циклогексан – важный продукт и хороший растворитель, а также полупродукт для синтеза адипиновой кислоты и капролактама.

##### Б. Галогенирование

На солнечном свете под влиянием ультрафиолетового излучения бензол присоединяет хлор и бром с образованием *гексагалогенидов*.

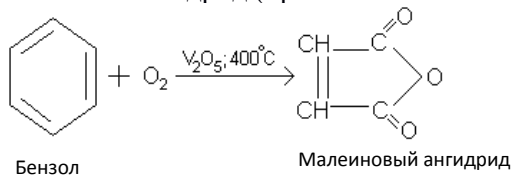
Последние при нагревании теряют три молекулы галогеноводорода и дают тригалогенобензолы:



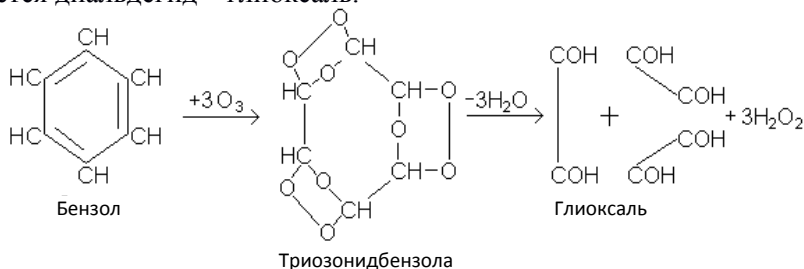
### В. Реакции окисления

Устойчивость бензольного ядра к окислению является одним из важнейших свойств ароматических соединений. Такие окислители, как азотная кислота, хромовая смесь, раствор перманганата калия, перекись водорода, при обычных условиях на бензол не действуют. К этим окислителям он даже более устойчив, чем предельные углеводороды. Это свойство отличает также ароматические соединения от соединений с двойными связями.

При действии кислорода воздуха на бензол в присутствии катализатора пятиокси ванадия ( $V_2O_5$ ) при температуре 400 °С получается малеиновый ангидрид (промышленный способ):

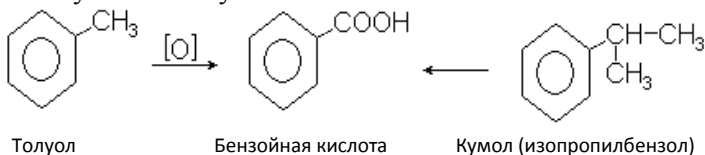


Подобно другим непредельным соединениям, бензол присоединяет озон, причем дает триозонид – чрезвычайно взрывчатое вещество. Под действием воды триозонид разрушается и образуется диальдегид – глиоксаль.

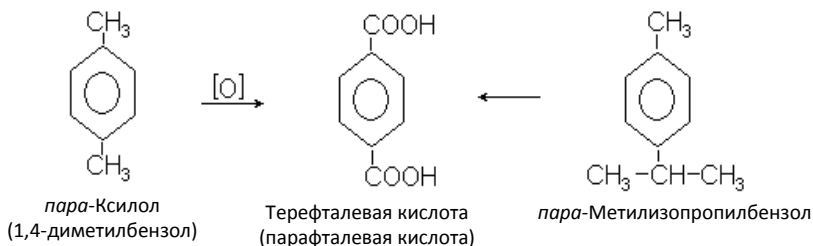


При действии окислителей на **гомологи бензола** окислению подвергаются боковые цепи – **алкильные радикалы**. Какой бы сложности ни была цепь, она под действием сильных окислителей разрушается, за исключением ближайшего к ядру атома углерода, который окисляется в карбоксильную группу.

Гомологи бензола с одной боковой цепью дают одноосновную кислоту – бензойную:



Гомологи, содержащие две боковые цепи, дают двухосновные кислоты:

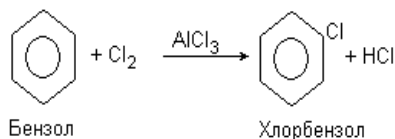


По образующимся в результате окисления ароматическим кислотам можно судить о положении боковых цепей и их числе.

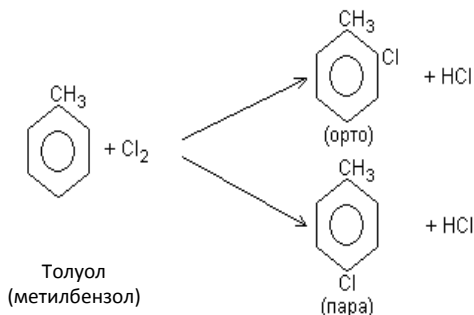
## II. Реакции замещения

### *A. Галогенирование*

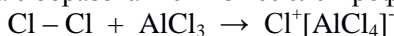
Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором или бромом в присутствии катализаторов-безводных  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlBr_3$ :



Из толуола по этой реакции получается смесь орто- и пара-изомеров:

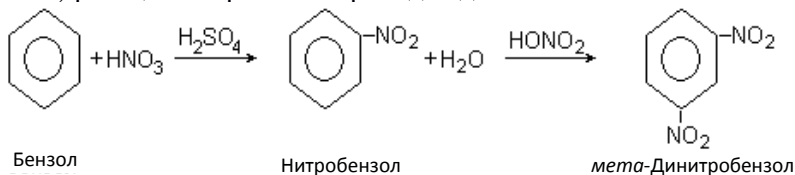


Роль катализаторов заключается в поляризации нейтральной молекулы галогена с образованием из нее электрофильной частицы:



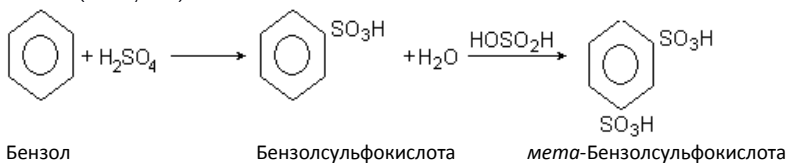
### ***Б. Нитрование***

Бензол очень медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при сильном нагревании. Однако при действии нитрующей смеси (смеси концентрированных азотной и серной кислот) реакция нитрования проходит достаточно легко:



### ***В. Сульфирование***

Реакция легко проходит под действием «дымящей» серной кислоты (олеума):



Эти три реакции отличают ароматические углеводороды от углеводов других классов.



Учебное издание

Валентин Максимилианович Макаров,  
Любовь Петровна Леонович

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Часть I

*Учебное пособие в 2-х частях*

Редактор Попова Л. В.  
Компьютерная верстка Сарафановой Н. М.

Темплан 2015 г., поз. № 6К.  
Подписано в печать 03. 09. 2015 г. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага листовая. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 3,49. Уч.-изд. л. 3,6  
Тираж 75 экз. Заказ №

Волгоградский государственный технический университет  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.  
Отпечатано в КТИ (филиал) ВолгГТУ  
403874, г. Камышин, ул. Ленина, 5