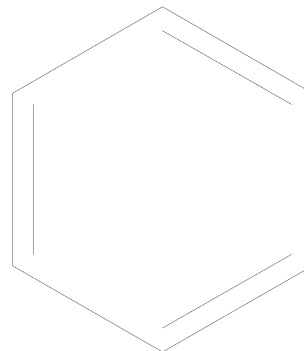


# **Бензол, ароматические углеводороды**

# Историческая справка

Первоначально название «ароматические углеводороды» получили вещества, обладающие приятным запахом - например, фенилэтиловый спирт и его производные.

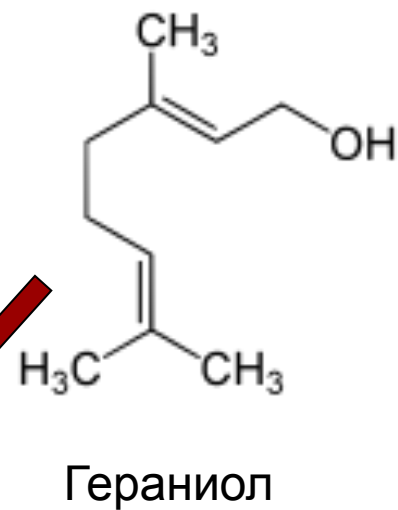
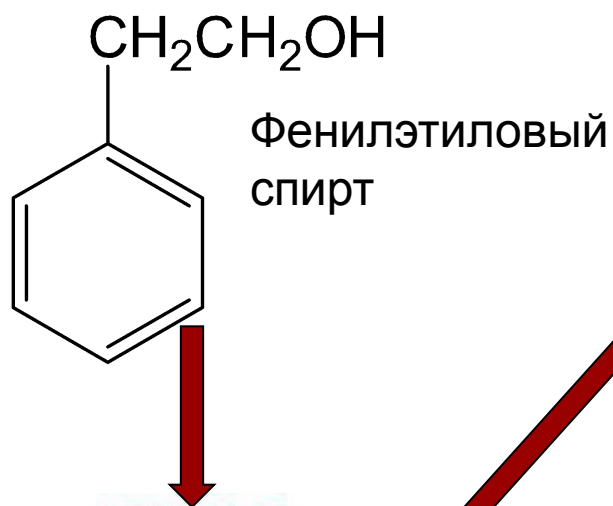
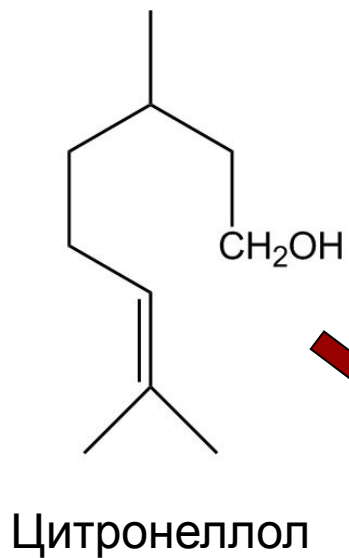
Но не запах является наиболее характерным признаком этих органических веществ, а основа структуры – ароматическое (чаще всего) бензольное кольцо.



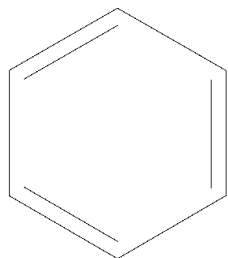
# Физические свойства бензола

При обычных условиях-бесцветная жидкость с характерным запахом, не смешивается с водой, является хорошим растворителем для неполярных молекул, сильно токсичен, канцероген.

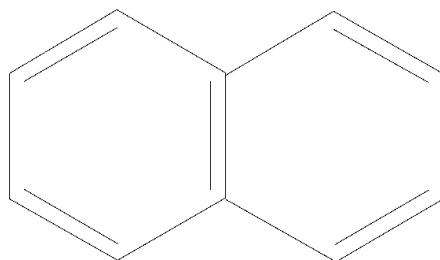
Температура плавления и кипения  $5,5^{\circ}$  и  $80^{\circ}\text{C}$ .



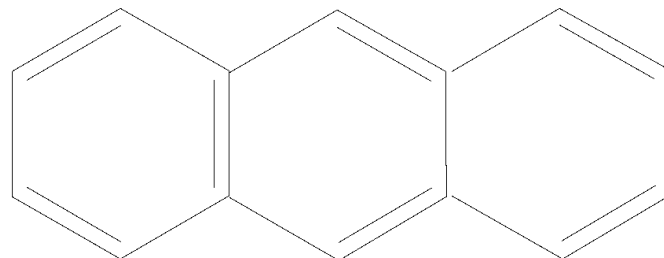
Органические соединения, в состав которых входят одно или несколько бензольных колец, называются ароматическими углеводородами. Для гомологов бензола  $C_n H_{2n-6}$   $n \geq 6$



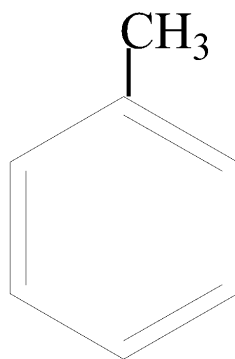
Бензол



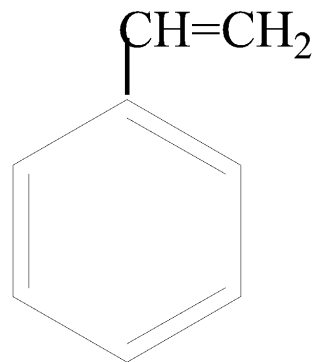
Нафталин



Антрацен



Толуол



Стирол

# **Бензол, электронное строение**

# Электронное строение молекулы бензола

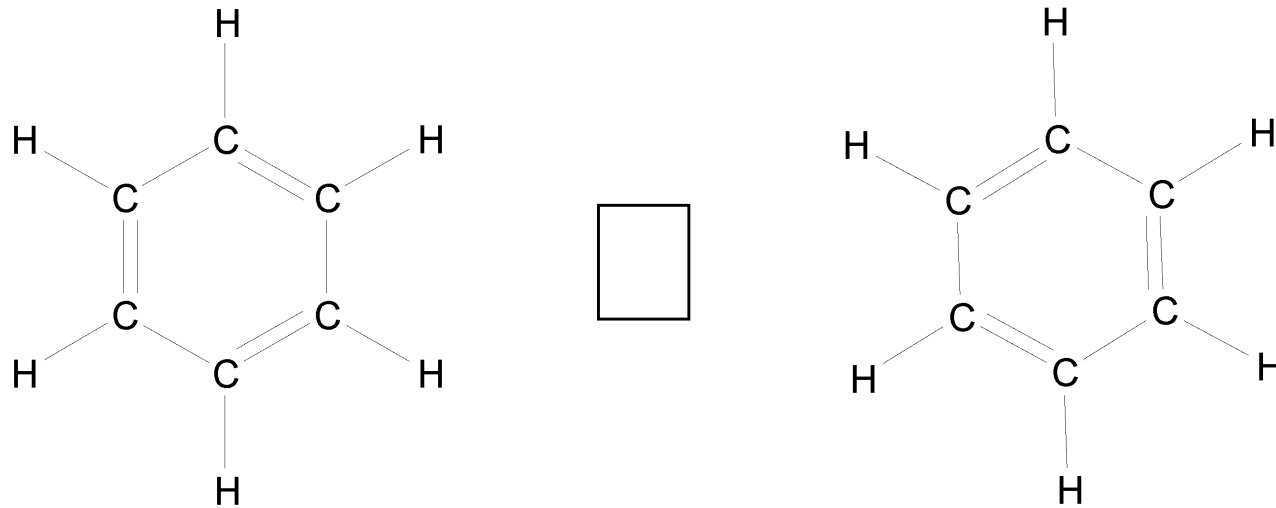
Общая формула моноциклических аренов  $C_n H_{2n-6}$  (где  $n \geq 6$ ) показывает, что они являются ненасыщенными соединениями. Простейшим из них является бензол  $C_6H_6$

Согласно данным элементного анализа и определения молекулярной массы, бензол содержит 6 атомов углерода и 6 атомов водорода и имеет относительную молекулярную массу 78

В 1865 году Ф. Кекуле выдвинул гипотезу о циклическом строении бензола и что в его молекуле содержится три двойные связи

Бензол как бы состоит из 2-х альтернативных структур циклогексатриена-1,3,5.

### Резонансные структуры

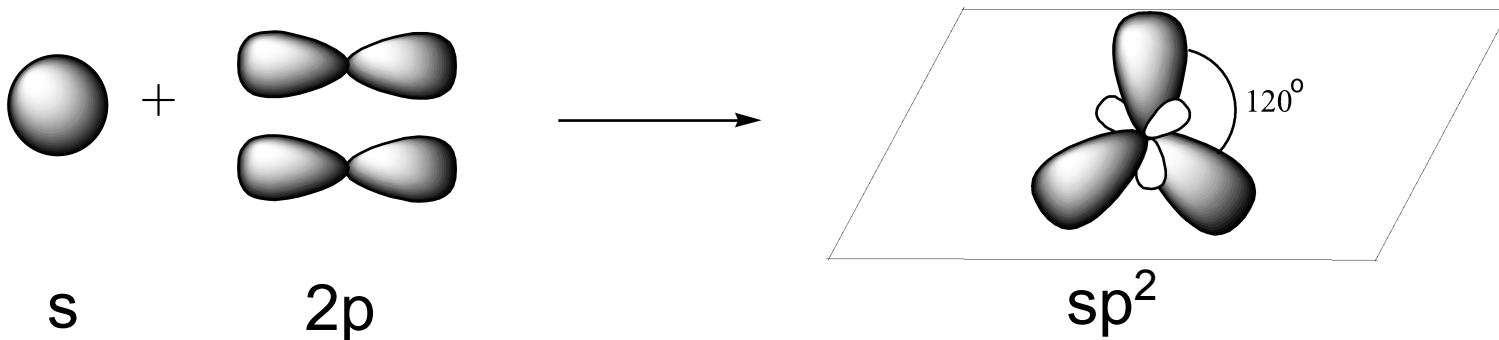


### Противоречия с предложенной структурой

Столь неопредельное соединение не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.



# Схема образования $sp^2$ -гибридных орбиталей атома углерода



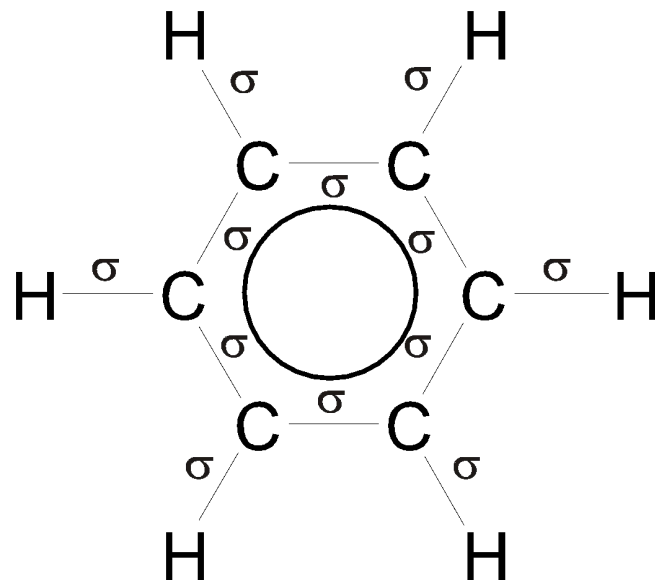
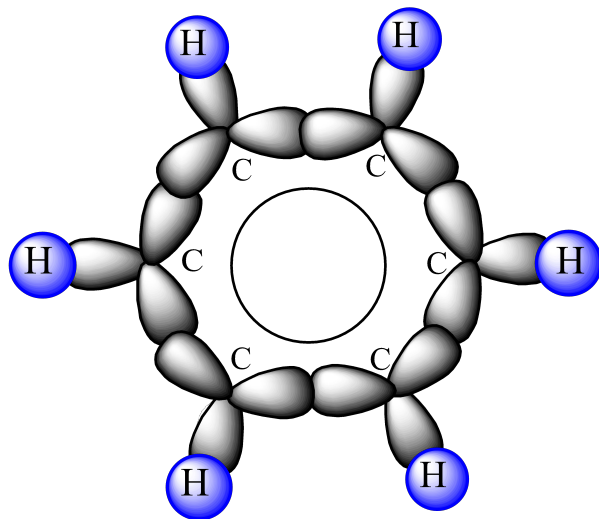
Физическими методами установлено, что все атомы углерода и водорода в молекуле бензола лежат в одной плоскости

Все С-С связи бензольного кольца имеют одинаковую длину 0,140 нм, т.е. как бы нет ни двойных (0,134) ни одинарных (0,154) связей, а есть что-то среднее между ними



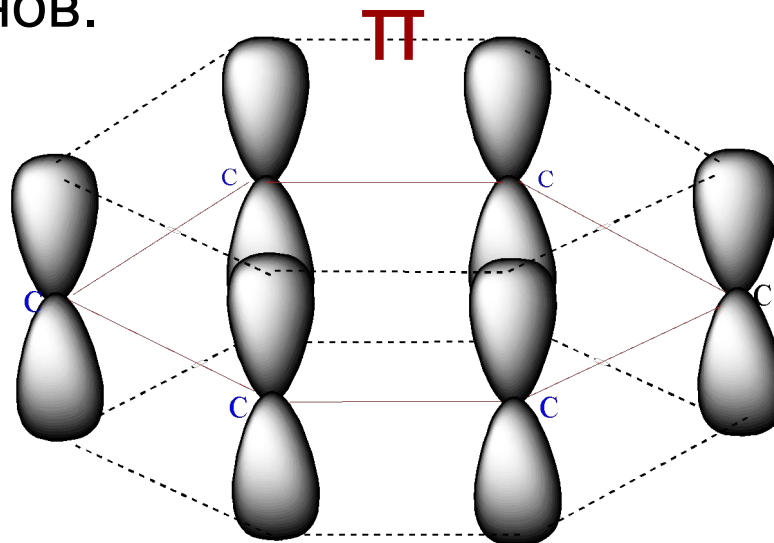
# Образование $\sigma$ - связей в молекуле бензола

Каждый атом «С» образует три  $\sigma$ -связи  
(2 C-C и 1 C-H  $\sigma$ -связи)



# Образование $\pi$ -связей в молекуле бензола

Четвёртый негибридизированный  $p$ -электрон каждого атома «С» расположен перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связей и перерываясь друг с другом над и под плоскостью образуют единую сопряжённую  $\pi$ -систему, состоящую из  $6p$ -электронов.



## Современные представления о строении бензола

Атомы углерода в бензоле находятся в  $sp^2$ -гибридизации;

Угол расположения 3-х гибридных орбиталей равен  $120^\circ$  и они располагаются в одной плоскости.





«HIC TUTA PERENNAT» переводится с латинского языка, как «здесь в безопасности пребывает».

Римская богиня мудрости Миневра помещена на груди имперского орла, который символизирует покровительство. Как раз та мудрость, чьим символом является богиня, и пребывает в безопасности в стенах университета.

«также орел на латыни – женского пола, поэтому форма tuta (а не tutus) верна и для такого прочтения: Россия пребывает в безопасности благодаря науке».

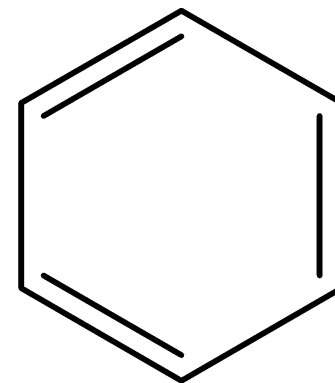
<https://spbdnevnik.ru/news/2018-07-19/v-spbgu-rasskazali-что-simvoli-ziruet-neobychnyy-deviz-universiteta>



# **Ароматичность. Критерии ароматичности**

# Критерий ароматичности – правила Хюккеля

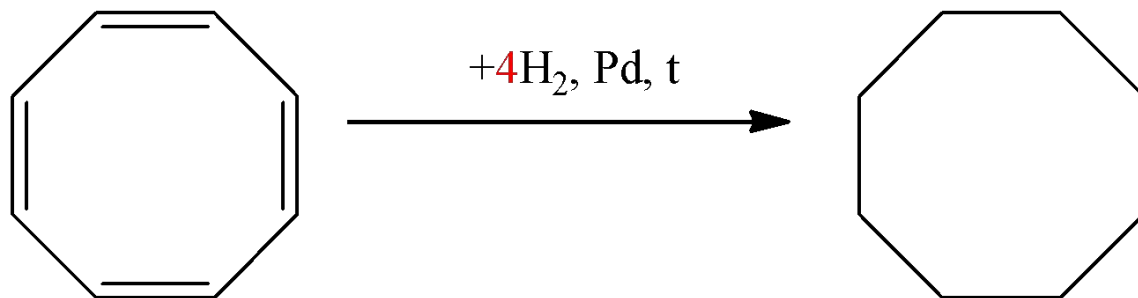
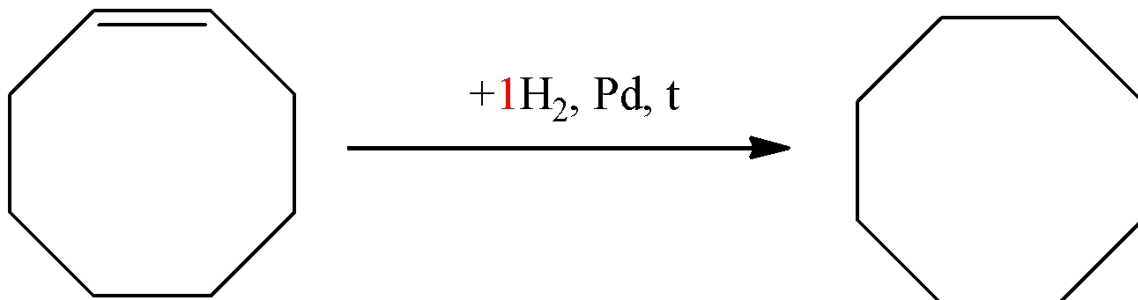
1931 год



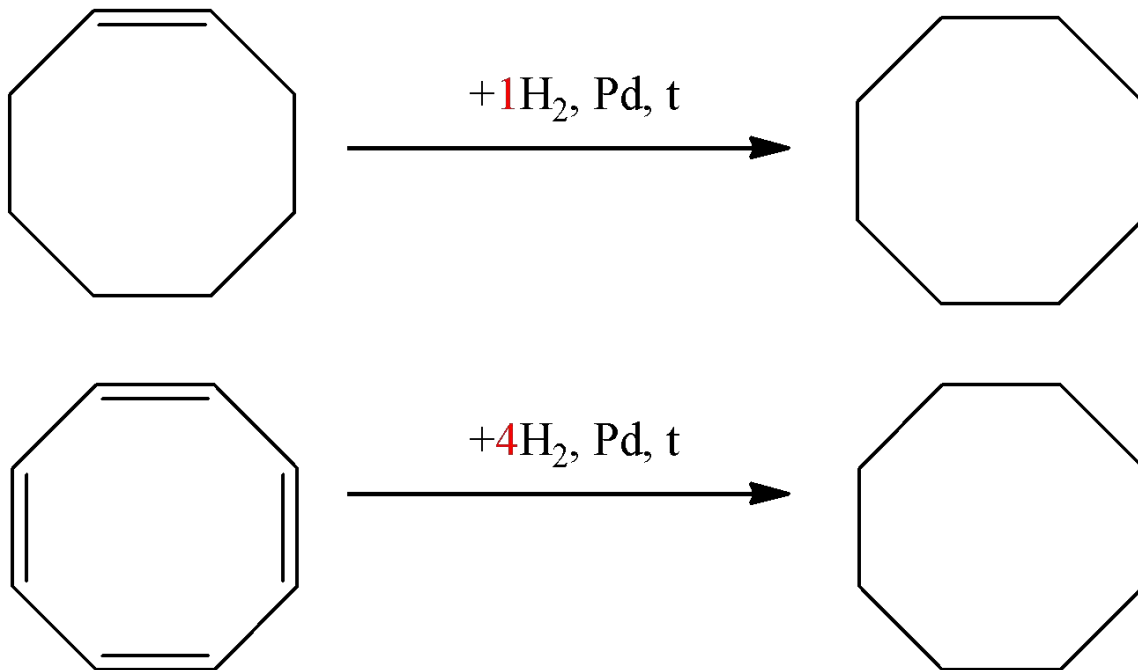
Ароматические - плоские циклические сопряженные системы, содержащие  $4n+2$  делокализованных  $\pi$ -электронов.

Например, для бензола  $n = 1$  (6  $\pi$ -электронов).

# Сравнение стабильности – теплота гидрирования

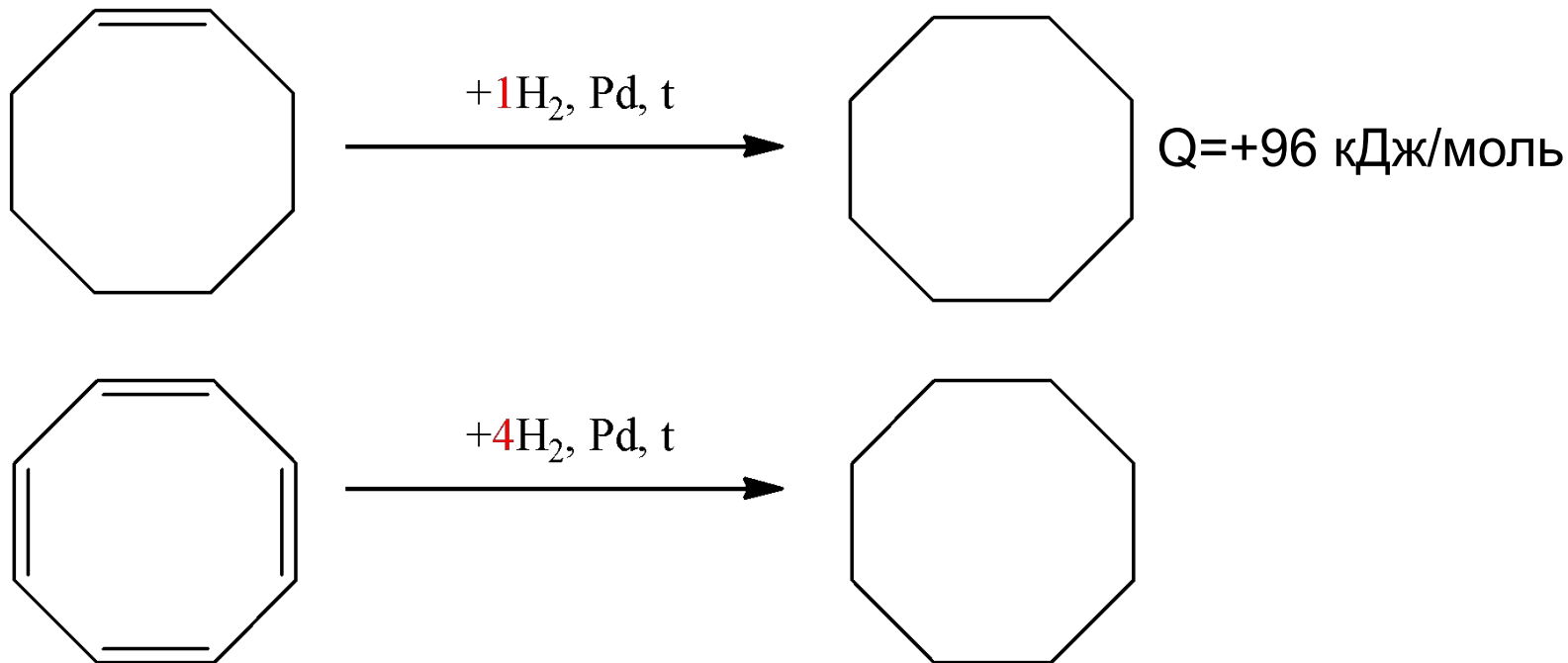


# Сравнение стабильности – теплота гидрирования



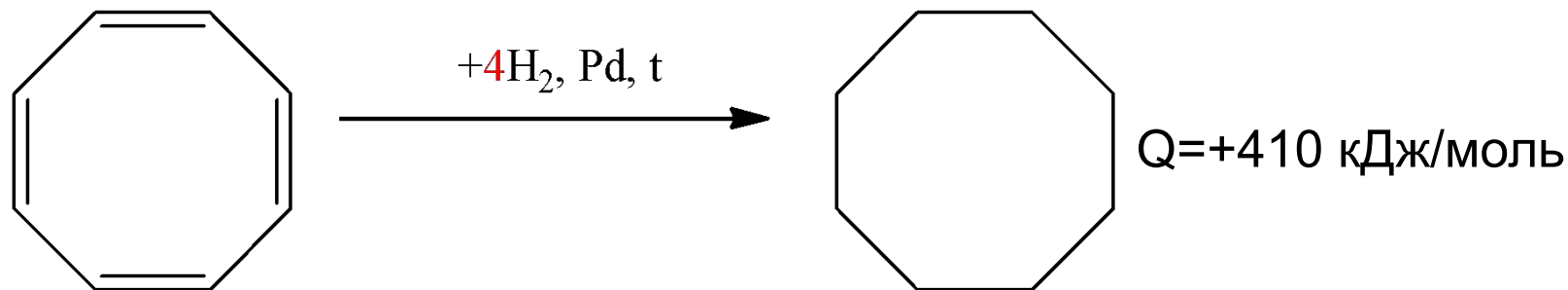
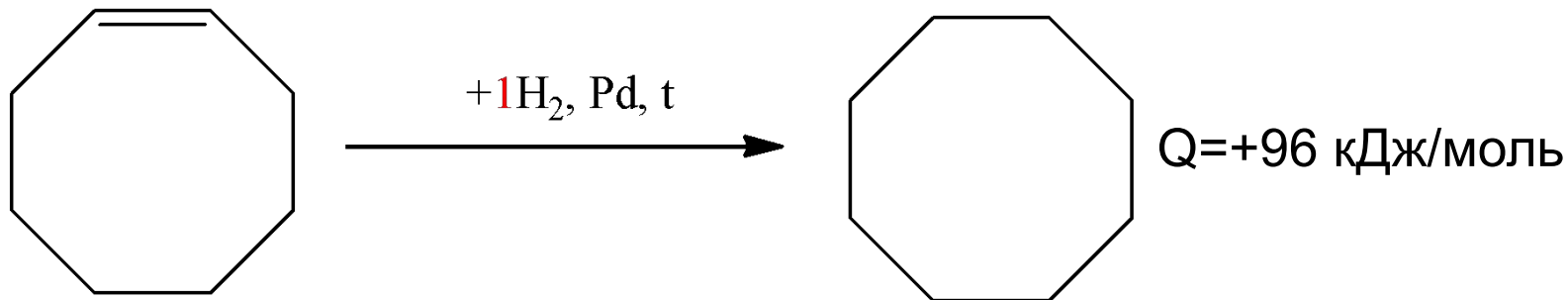
Циклооктатетраен не ароматичен!

# Сравнение стабильности – теплота гидрирования



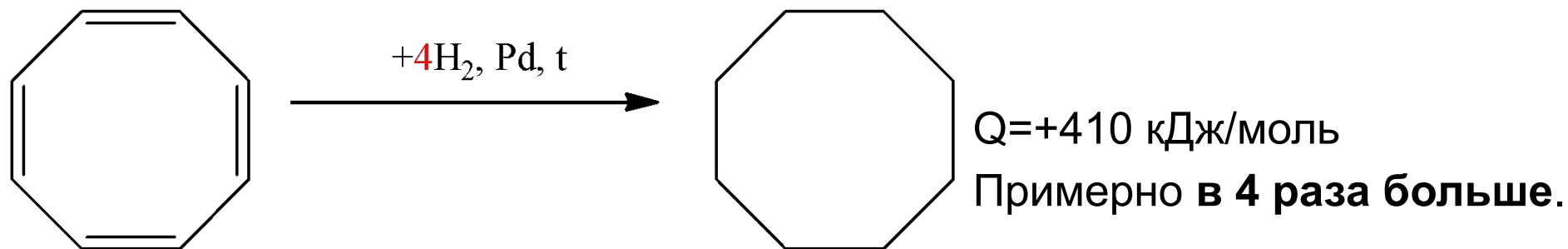
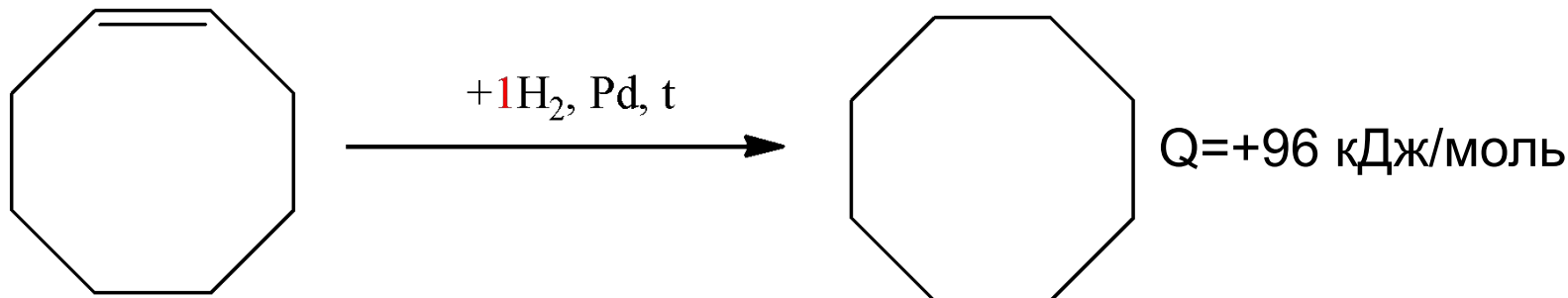
Циклооктатетраен не ароматичен!

# Сравнение стабильности – теплота гидрирования



Циклооктатетраен не ароматичен!

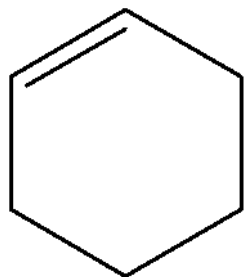
# Сравнение стабильности – теплота гидрирования



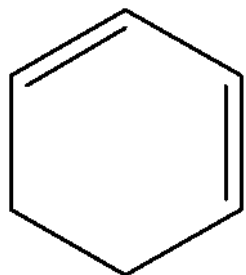
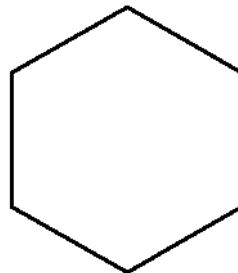
Циклооктатетраен не ароматичен!

Сравнение стабильности –  
теплота гидрирования  
непредельных циклогексанов

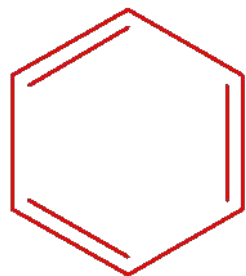
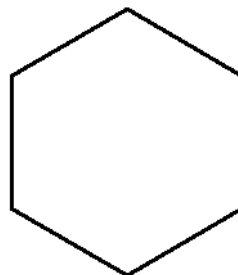




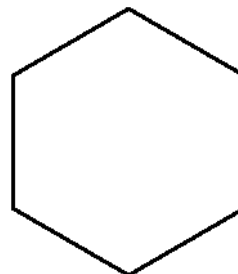
+1H<sub>2</sub>, Pd, t

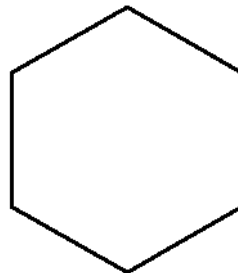
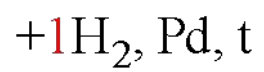
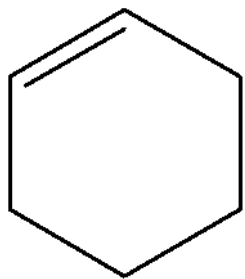


+2H<sub>2</sub>, Pd, t

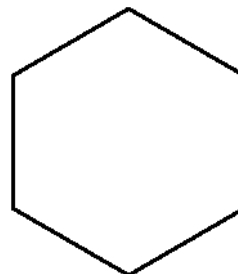
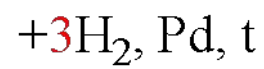
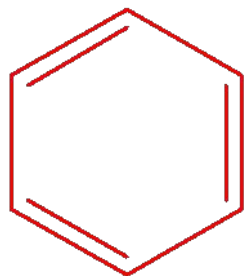
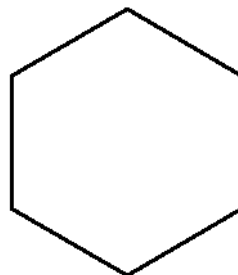
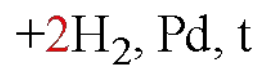
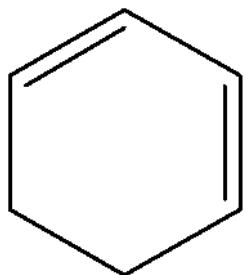


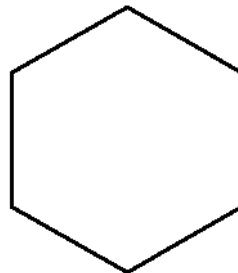
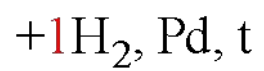
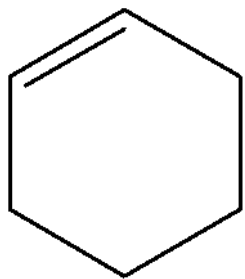
+3H<sub>2</sub>, Pd, t



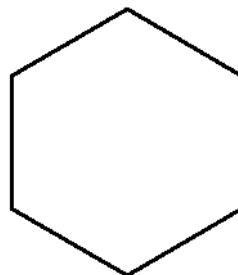
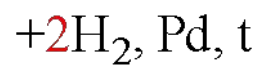
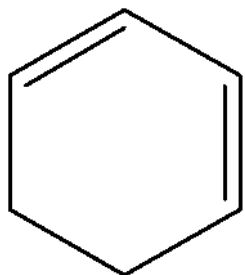


$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

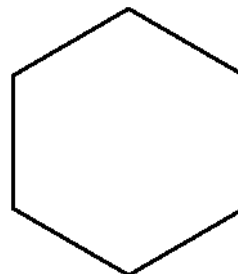
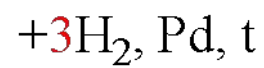
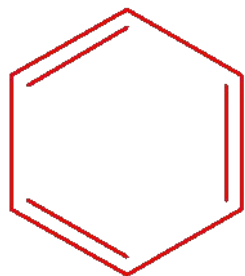


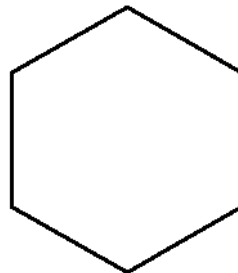
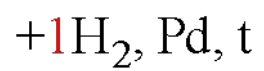
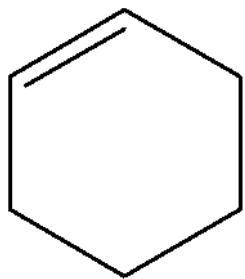


$Q=+120$  кДж/моль

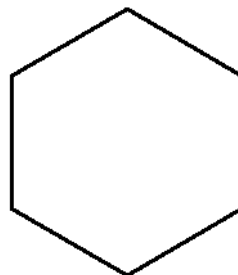
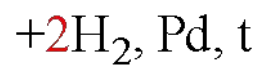
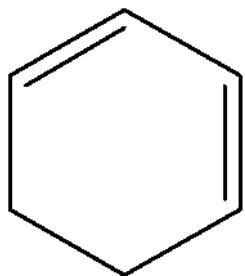


$Q=+232$  кДж/моль

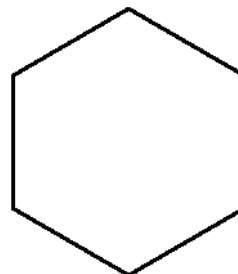
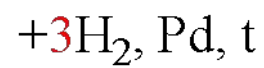
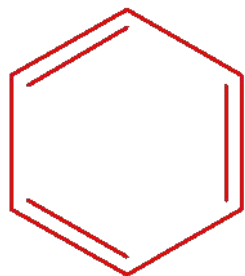




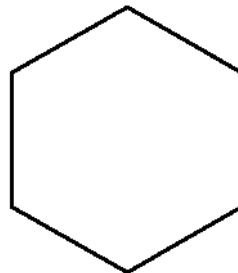
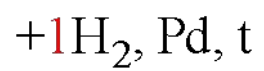
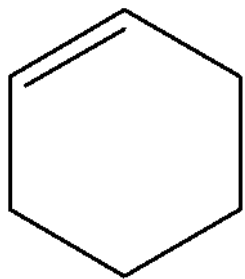
$Q=+120$  кДж/моль



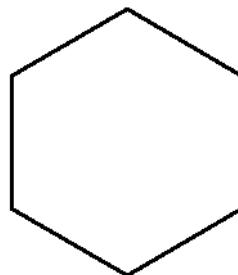
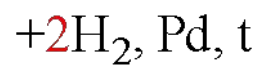
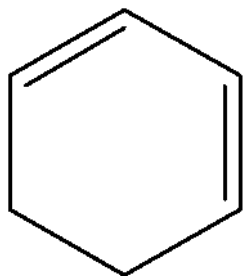
$Q=+232$  кДж/моль



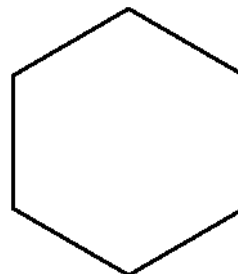
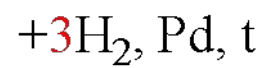
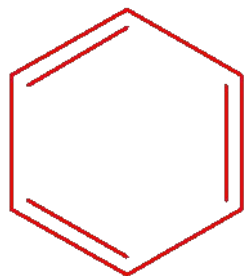
$Q=+(340-360)$  кДж/моль



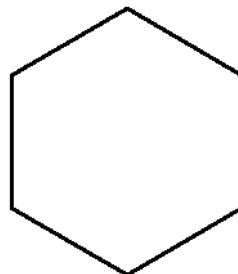
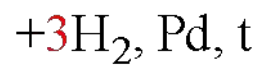
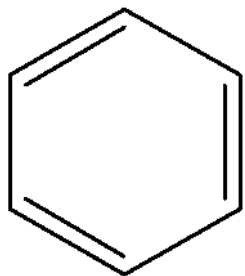
$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

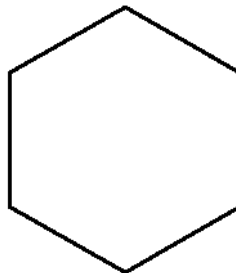
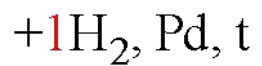
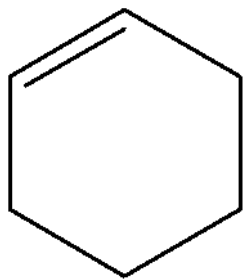


$Q=+232 \text{ кДж/моль}$

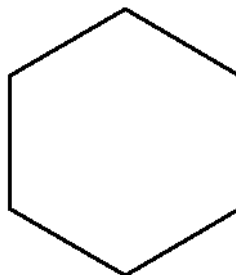
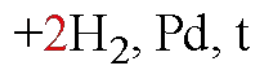
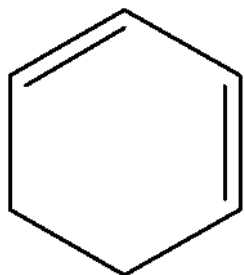


$Q=+(340-360) \text{ кДж/моль}$

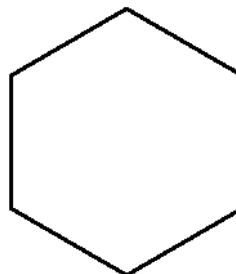
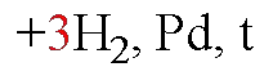
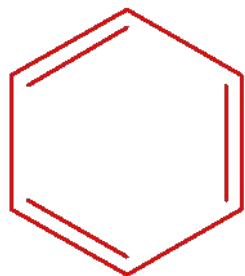




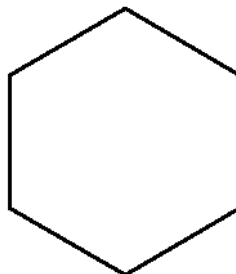
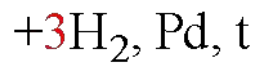
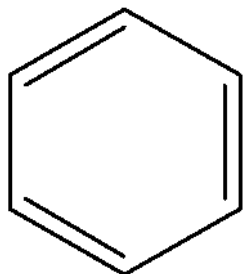
$Q=+120$  кДж/моль



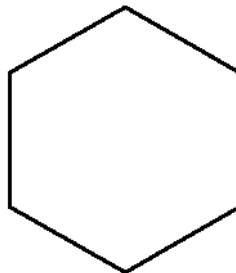
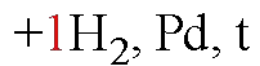
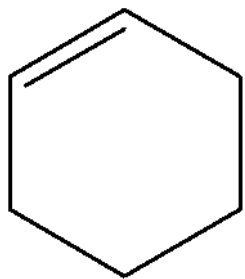
$Q=+232$  кДж/моль



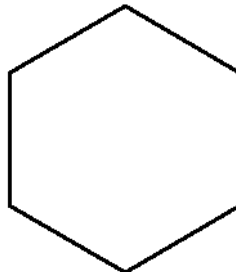
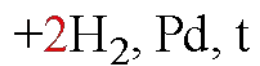
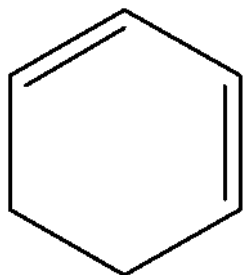
$Q=+(340-360)$  кДж/моль



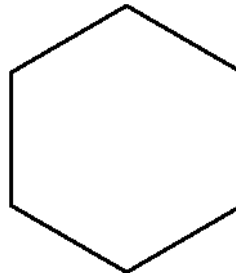
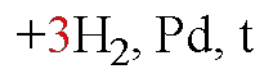
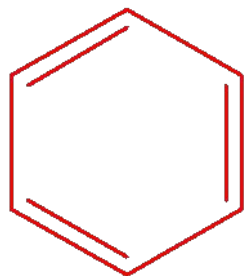
$Q=+208$  кДж/моль



$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

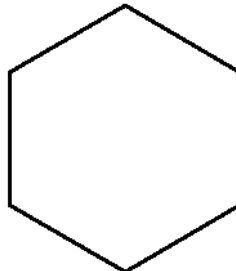
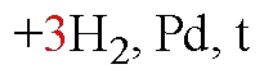
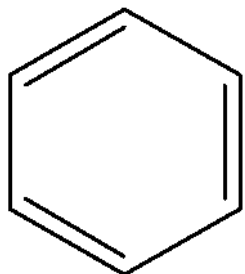


$Q=+232 \text{ кДж/моль}$



$Q=+(340-360) \text{ кДж/моль}$

$\Delta Q \approx 150 \text{ кДж/моль}$



$Q=+208 \text{ кДж/моль}$

# **Химические свойства бензола**



# Химические свойства бензола

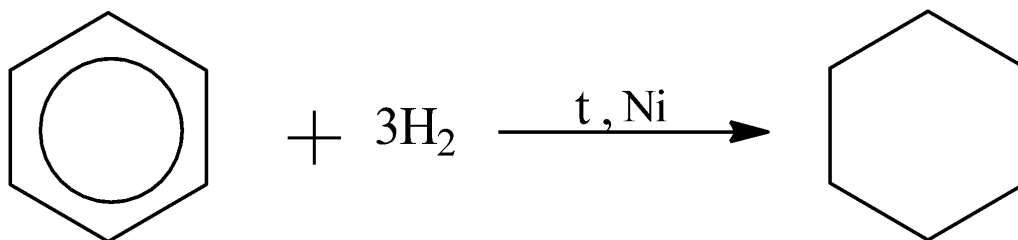
Ароматическая связь определяет свойства бензола

6  $\pi$ -электронная система является более устойчивой, чем обычные  $\pi$ -связи

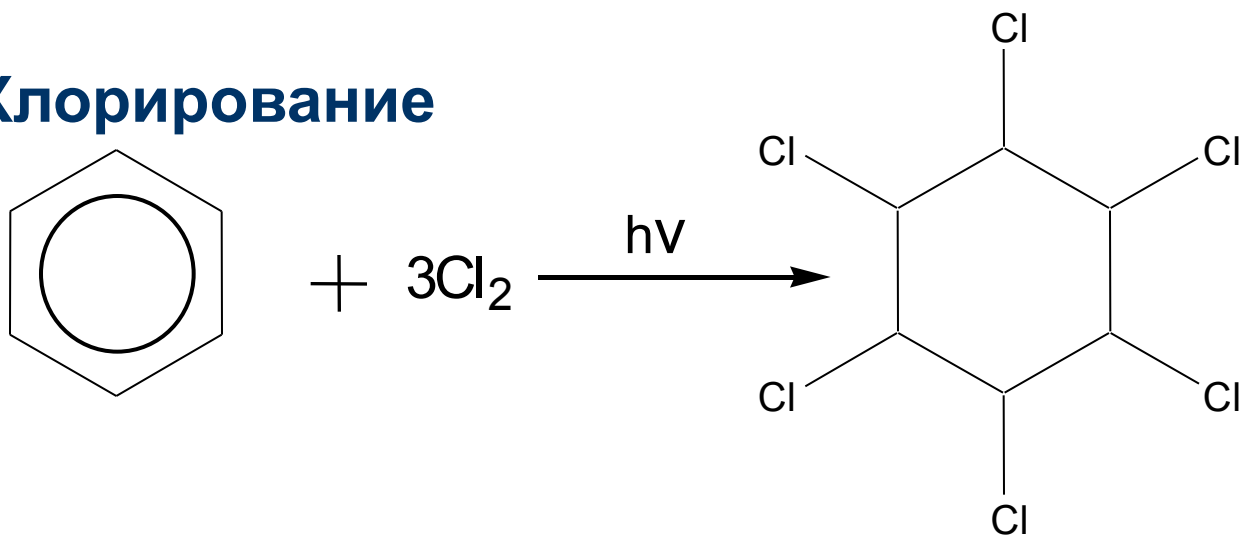
Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения  $S_E$ , и гораздо реже – присоединения.

# I. Реакции присоединения

## ■ Гидрирование



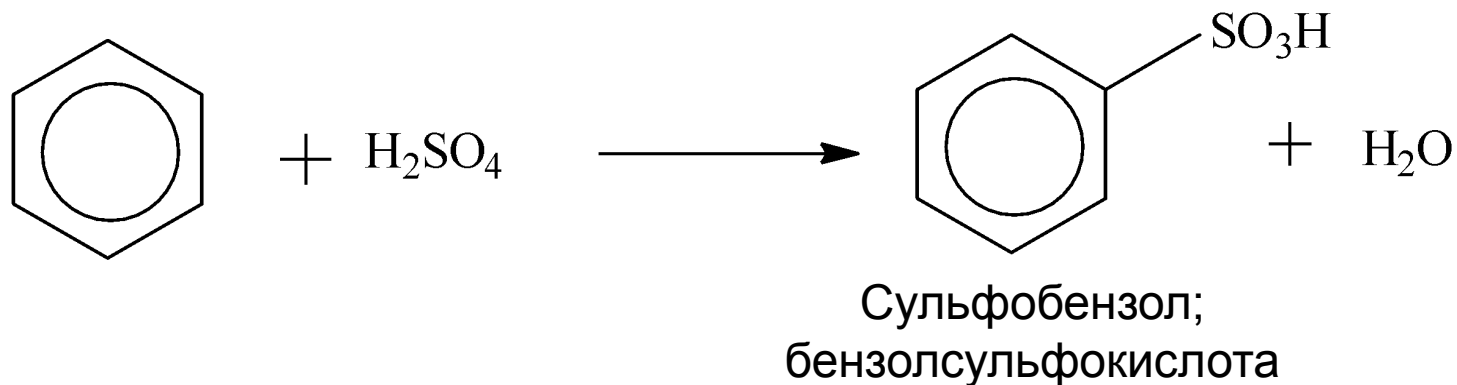
## ■ Хлорирование



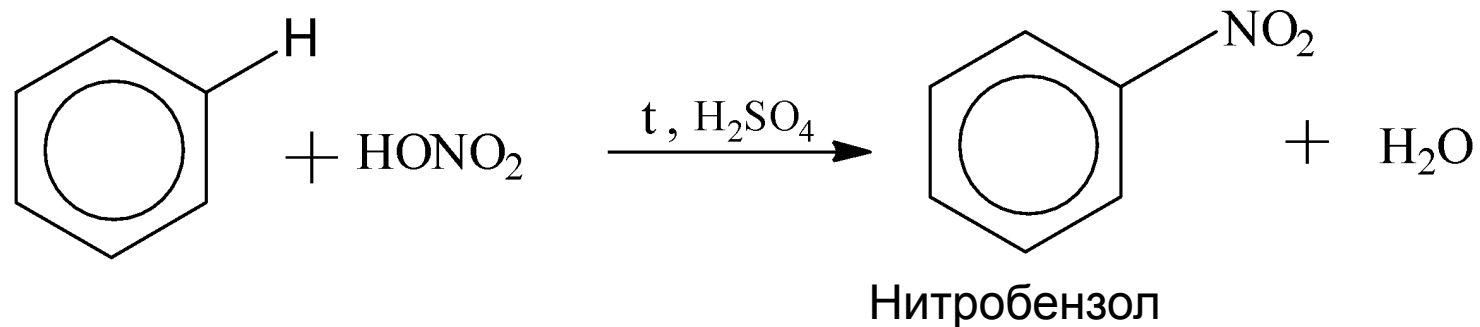
Гексахлорциклогексан  
(гексахлоран-инсектицид)

## II. Реакции замещения

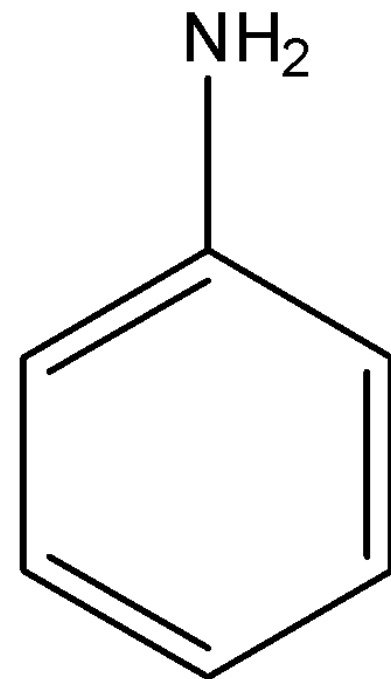
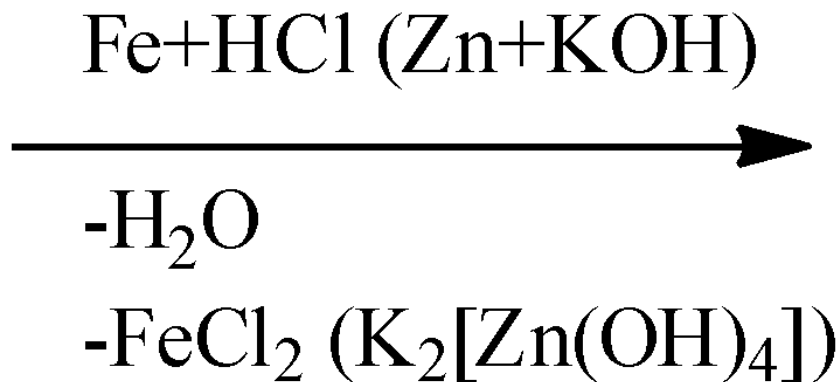
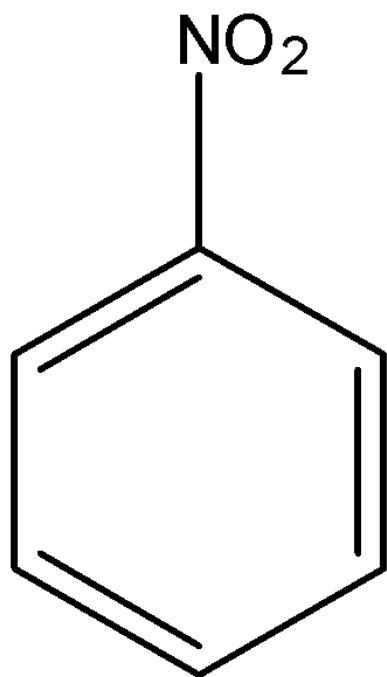
### Реакция сульфирования



### Реакция нитрования (нитруют смесью конц. кислот)



## Реакция Зинина



АНИЛИН

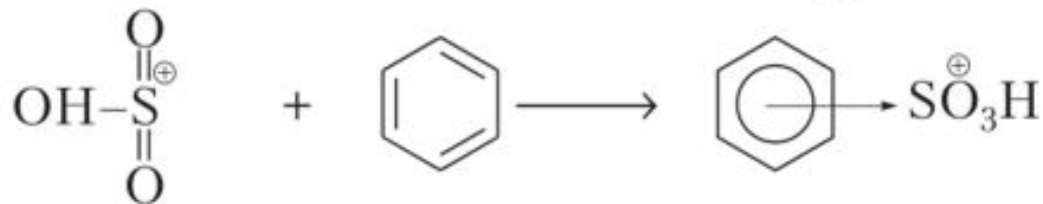
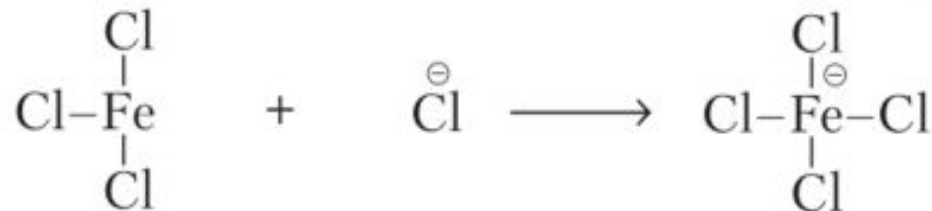
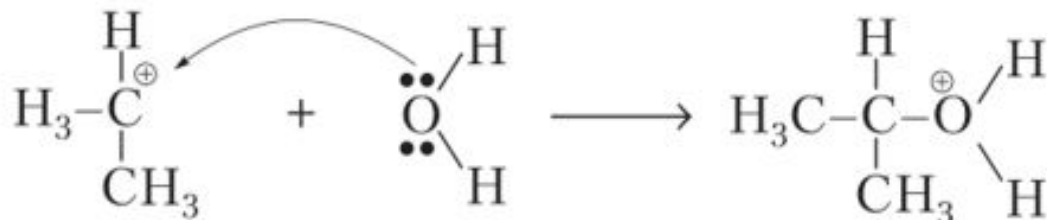
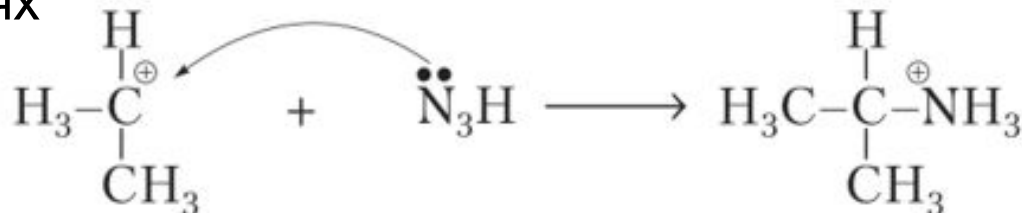
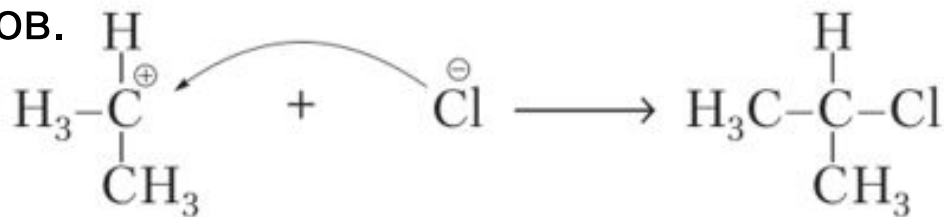
Водород в момент выделения:  
[H], а не H<sub>2</sub>

Из анилина далее азокрасители (рассмотрим позднее).

# Кислоты Льюиса

-акцепторы пары электронов.

Для реакций  $S_E$  в ароматических соединениях необходимы в качестве катализатора. Чаще всего  $AlHal_3$ ,  $FeHal_3$



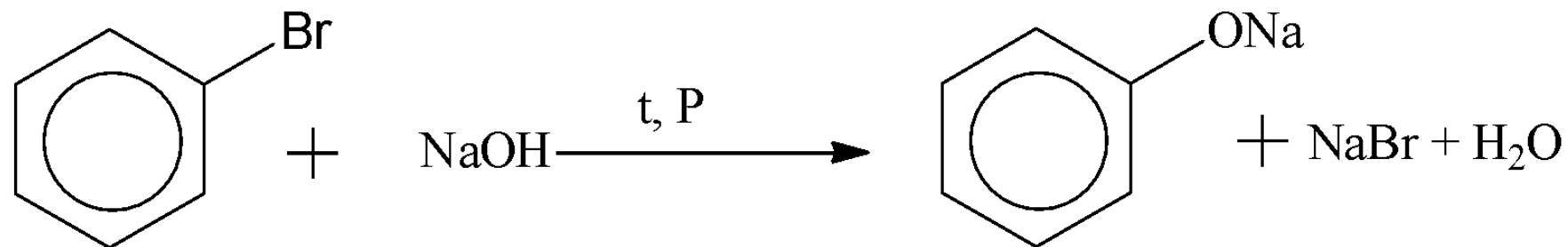
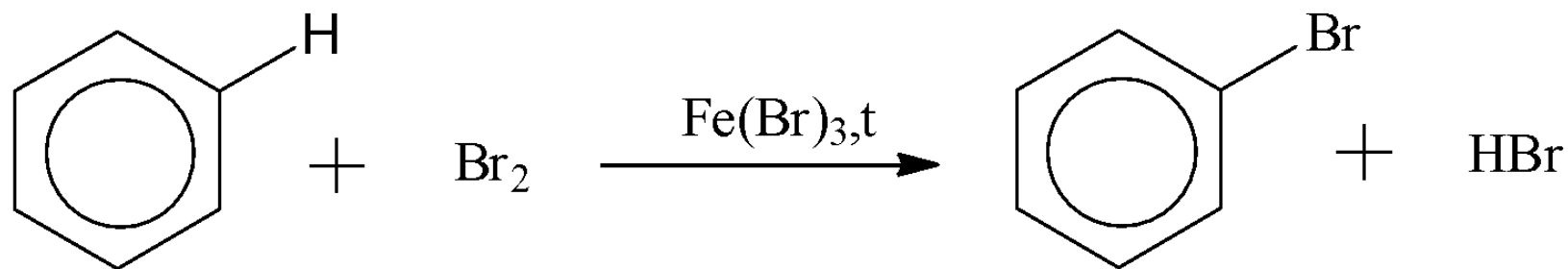
кислота  
Льюиса

основание  
Льюиса

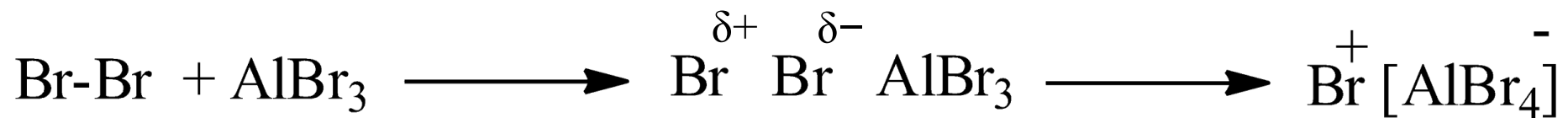
$\pi$ -комплекс

# II. Реакции замещения

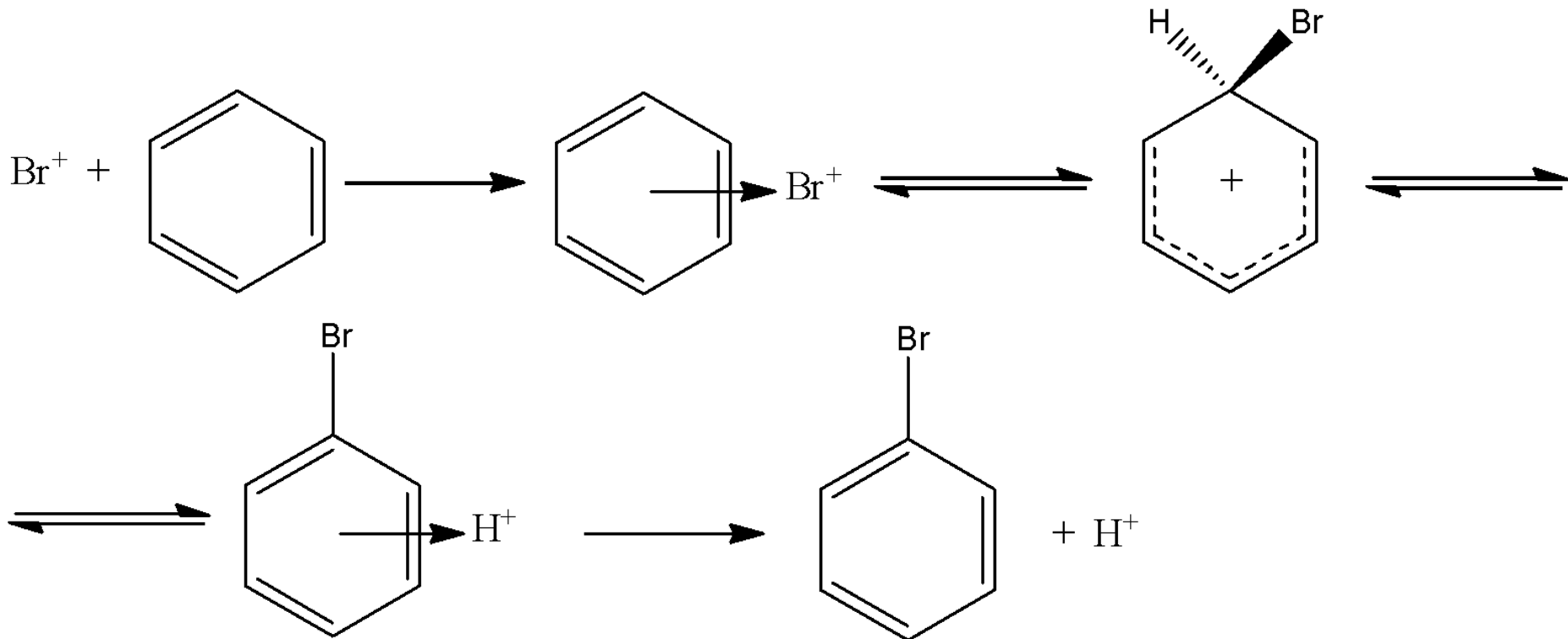
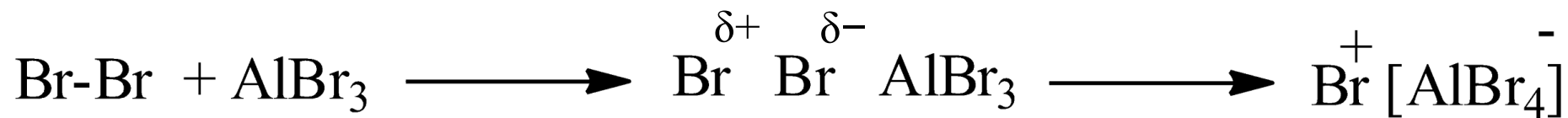
## Реакция галогенирования



# Механизм реакции электрофильного замещения $S_E$ в ароматических соединениях

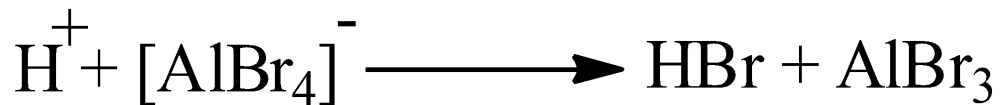
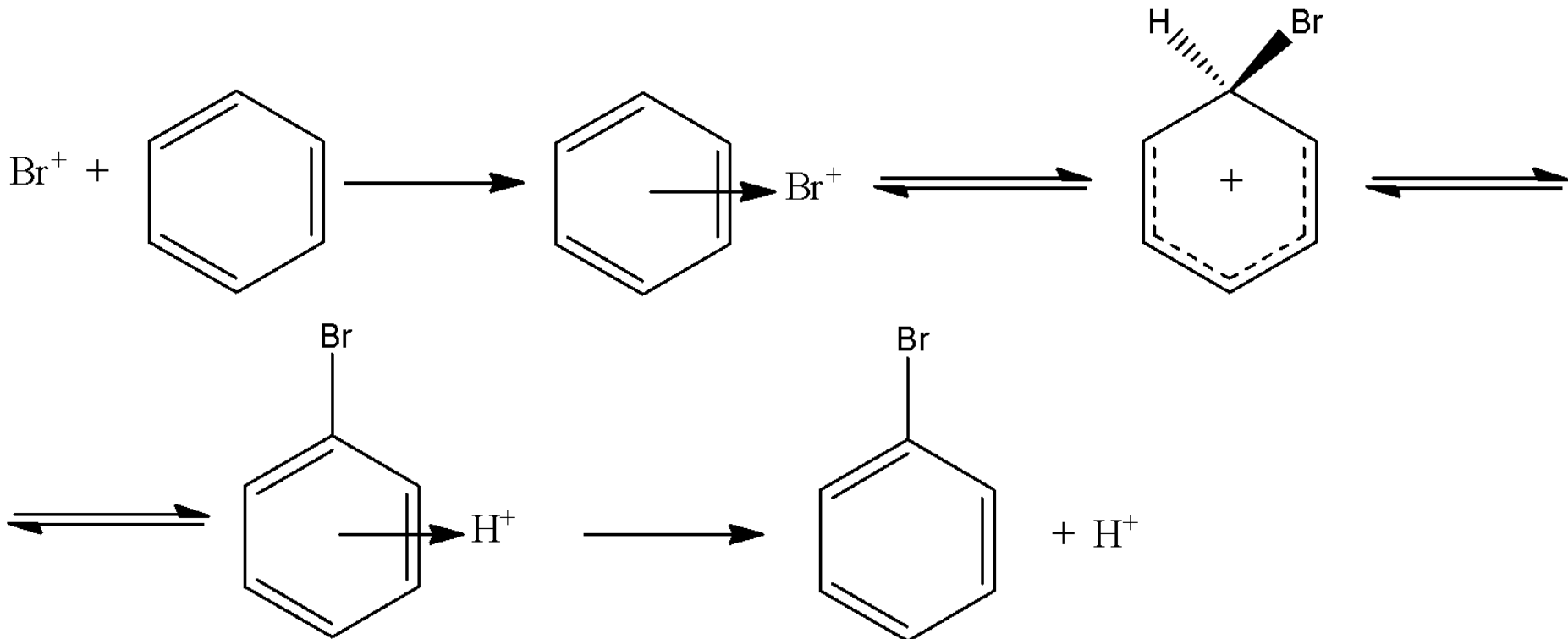
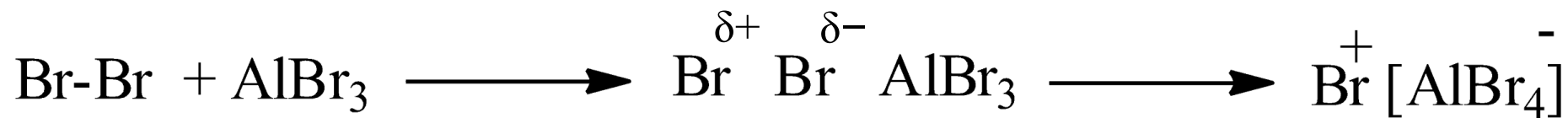


# Механизм реакции электрофильного замещения $S_E$ в ароматических соединениях





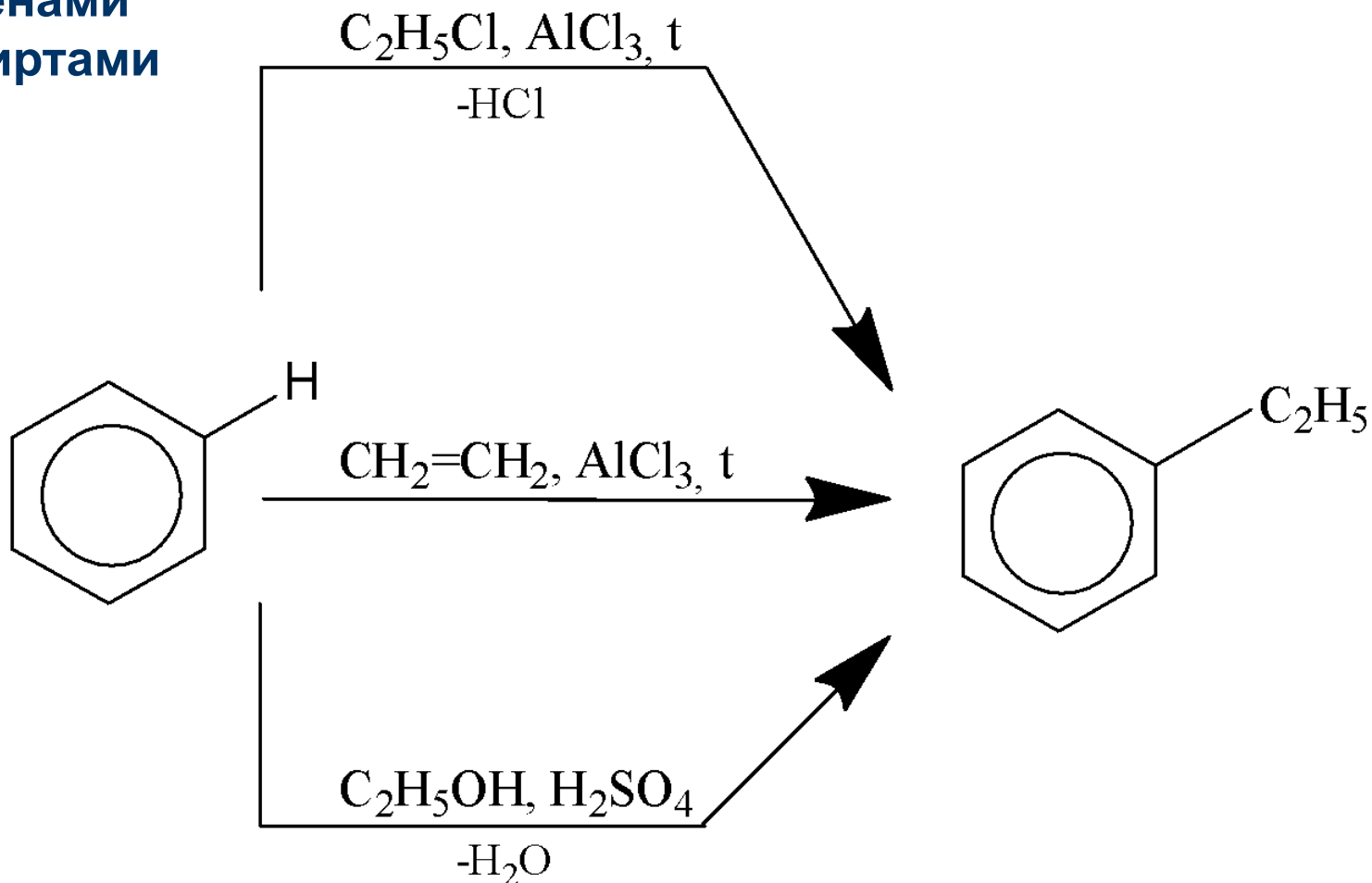
# Механизм реакции электрофильного замещения $S_E$ в ароматических соединениях



# II. Реакции замещения

## Реакции алкилирования (реакции Фриделя-Крафтса)

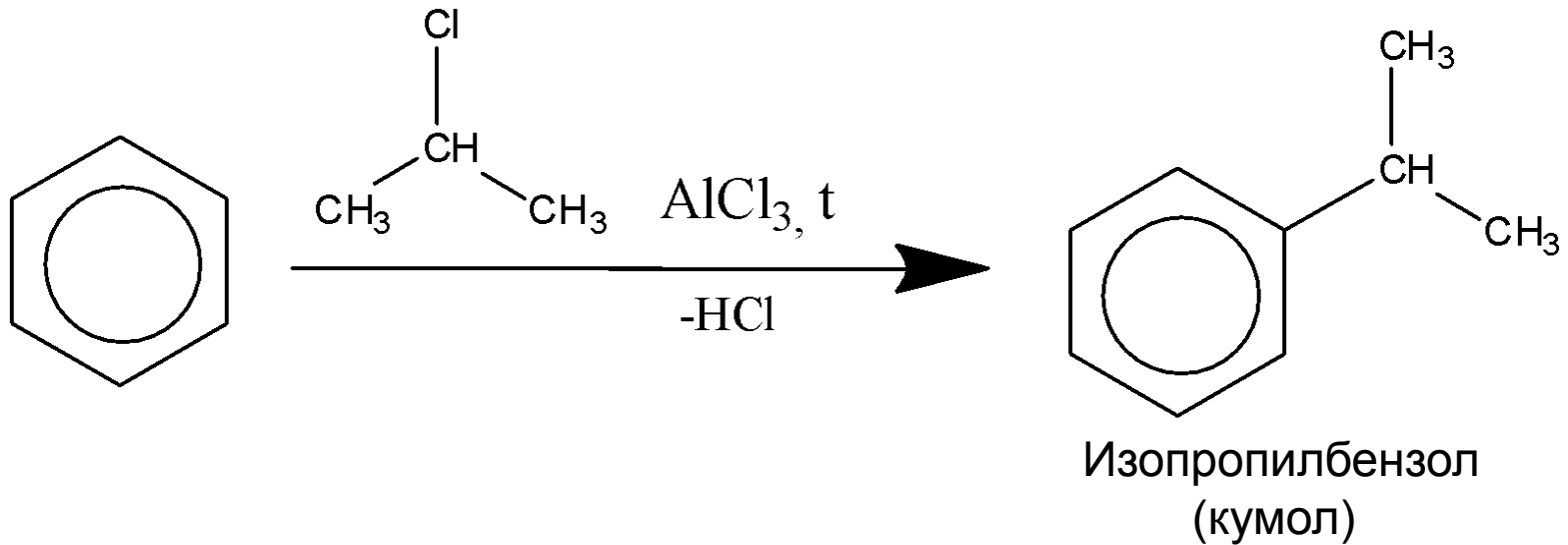
1. с галогеналканами
2. с алкенами
3. со спиртами



# II. Реакции замещения

Реакции алкилирования  
(реакции Фриделя-Крафтса)

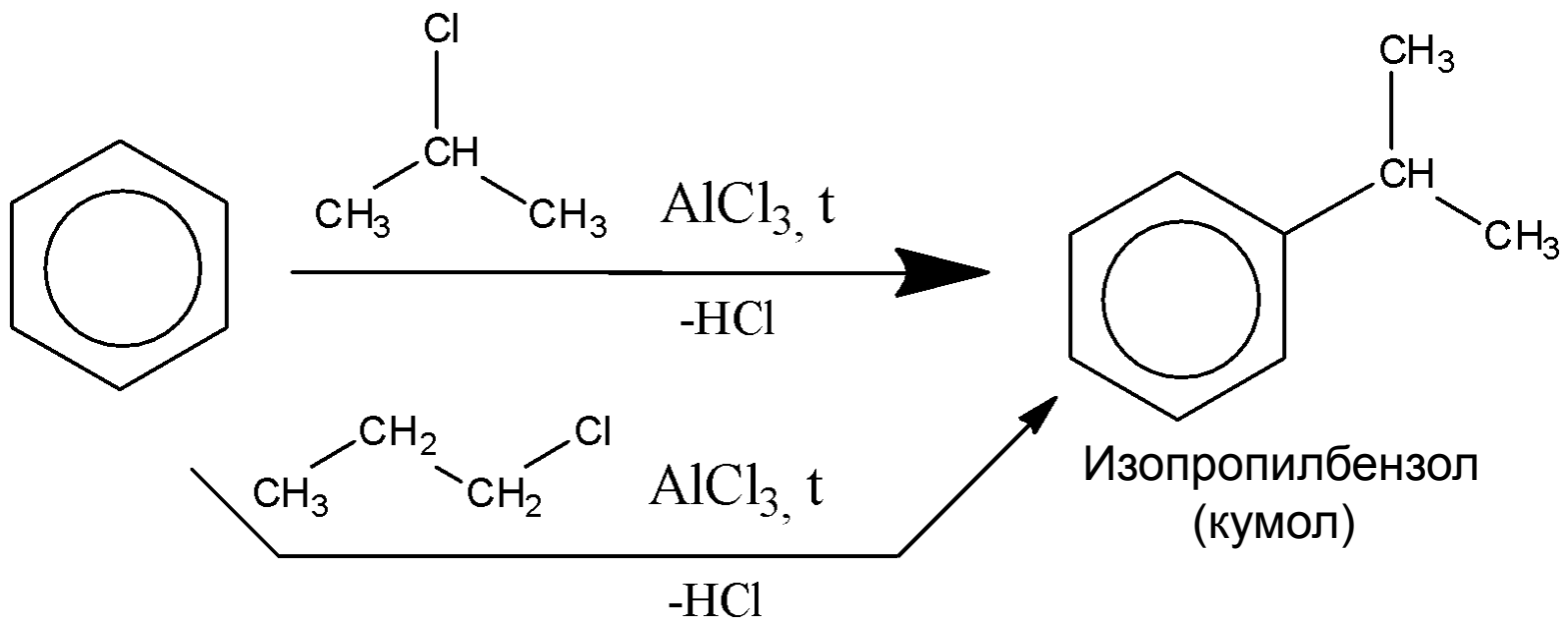
■ Но! Происходит изомеризация:



# II. Реакции замещения

Реакции алкилирования  
(реакции Фриделя-Крафтса)

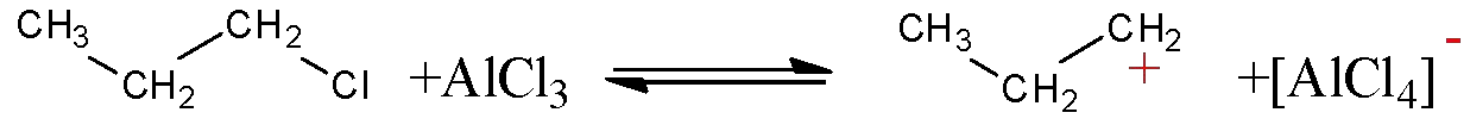
■ Но! Происходит изомеризация:



# II. Реакции замещения

Реакции алкилирования  
(реакции Фриделя-Крафтса).

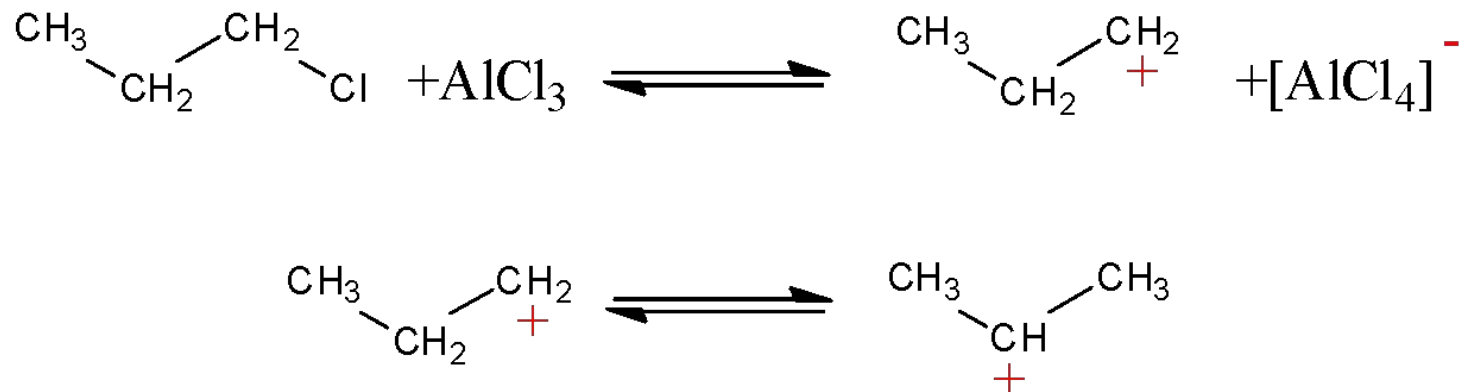
■ За счёт чего происходит изомеризация



# II. Реакции замещения

Реакции алкилирования  
(реакции Фриделя-Крафтса).

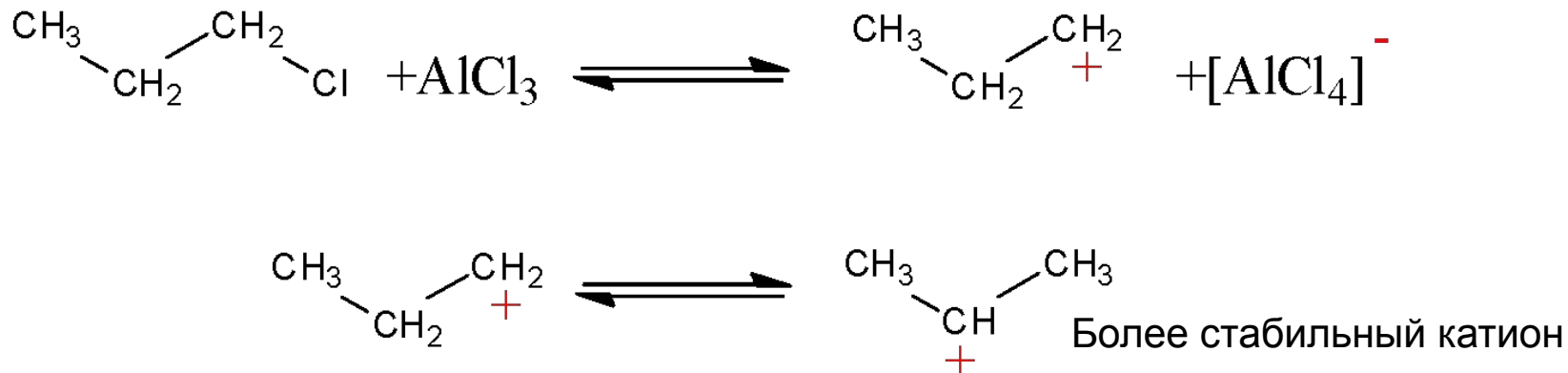
■ За счёт чего происходит изомеризация



# II. Реакции замещения

Реакции алкилирования  
(реакции Фриделя-Крафтса).

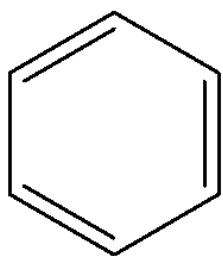
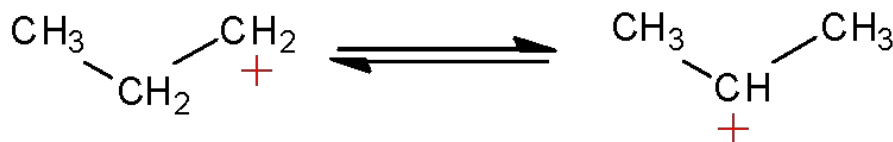
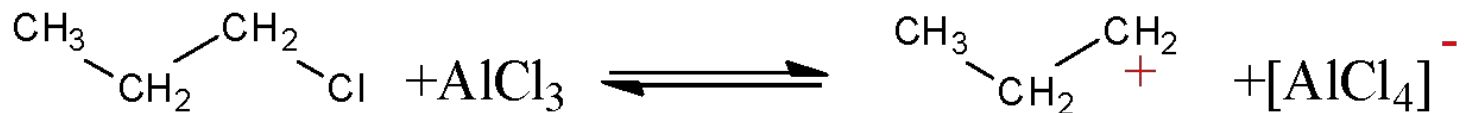
■ За счёт чего происходит изомеризация



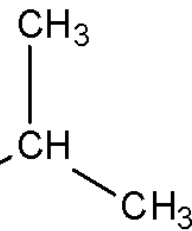
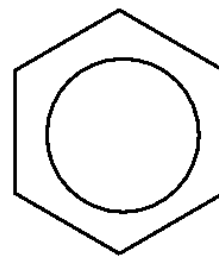
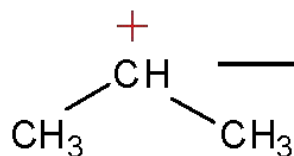
# II. Реакции замещения

Реакции алкилирования  
(реакции Фриделя-Крафтса).

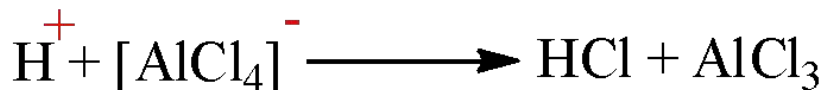
■ За счёт чего происходит изомеризация



+

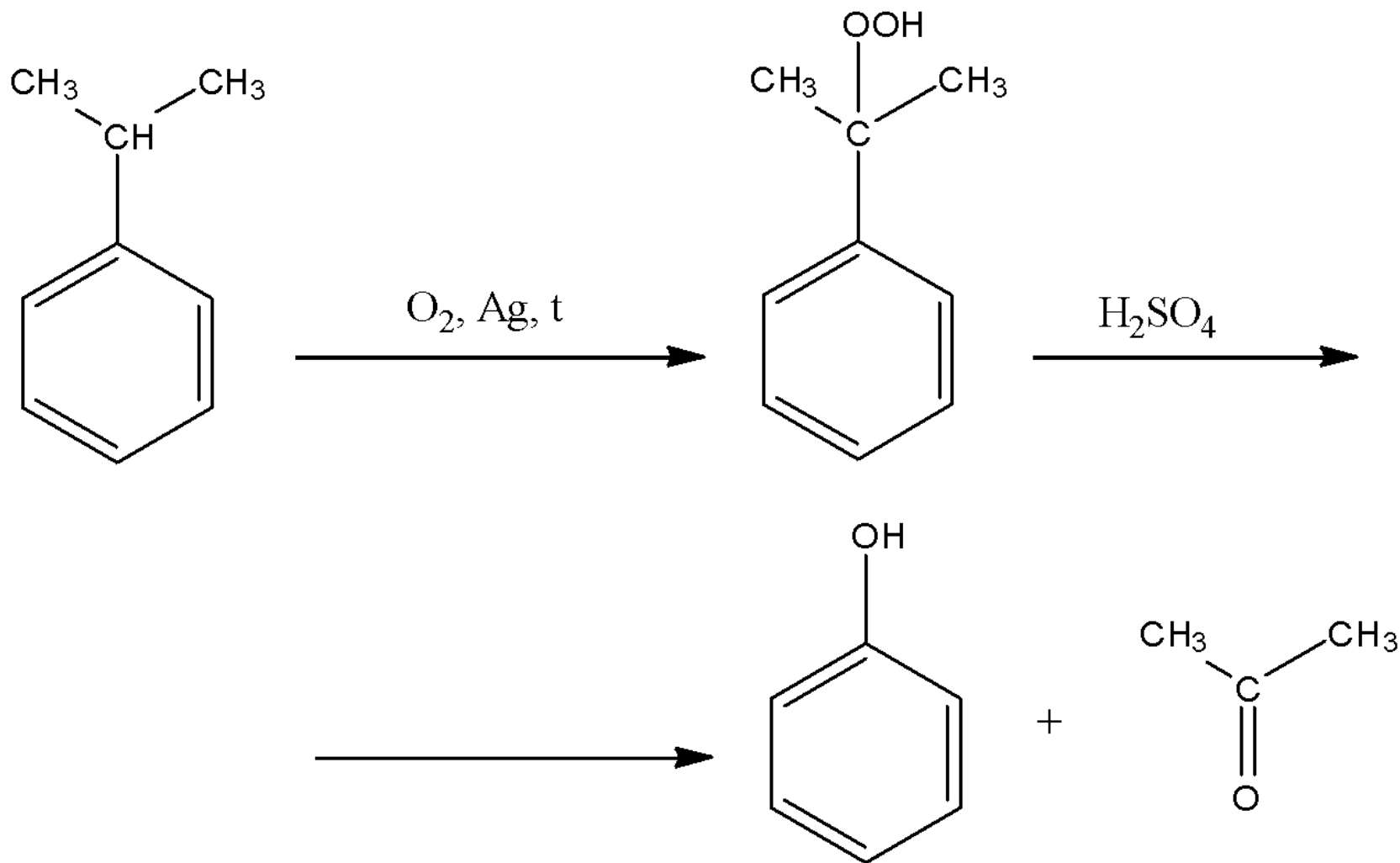


+H<sup>+</sup>





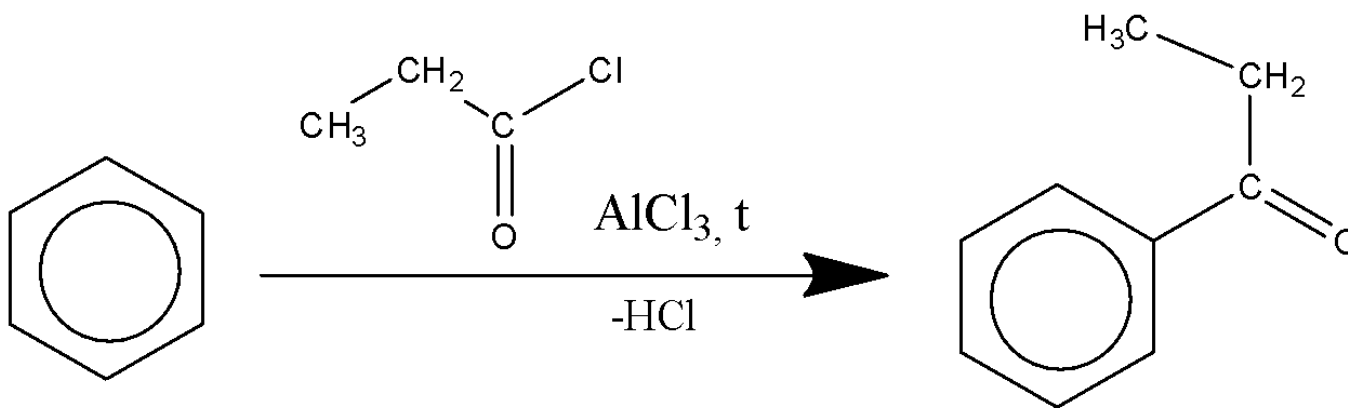
# Зачем нужен кумол



# II. Реакции замещения

Реакции алкилирования  
(реакции Фриделя-Крафтса).

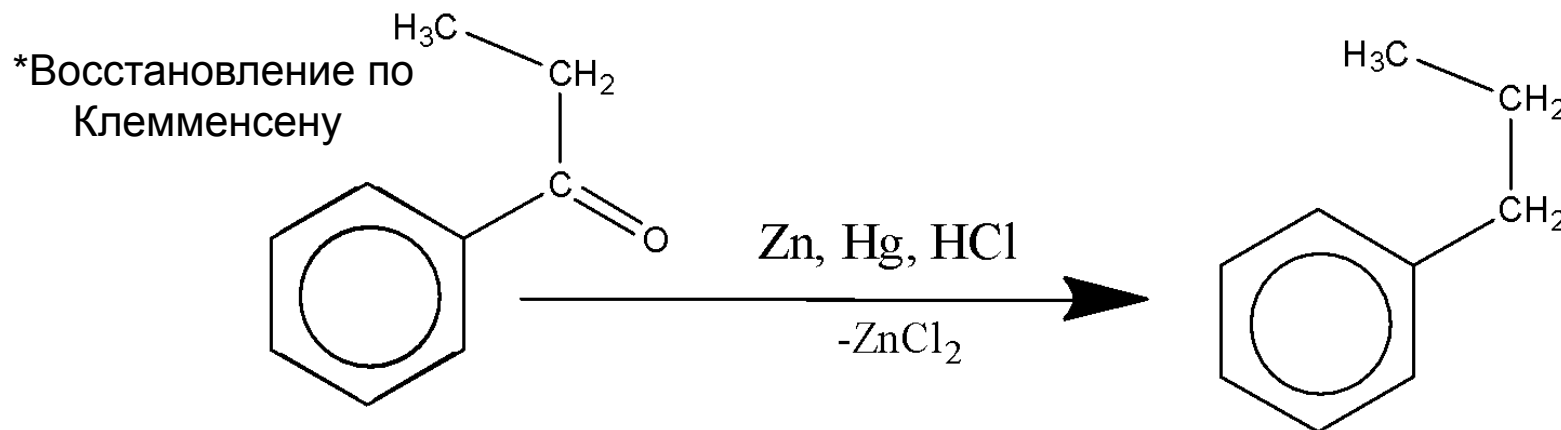
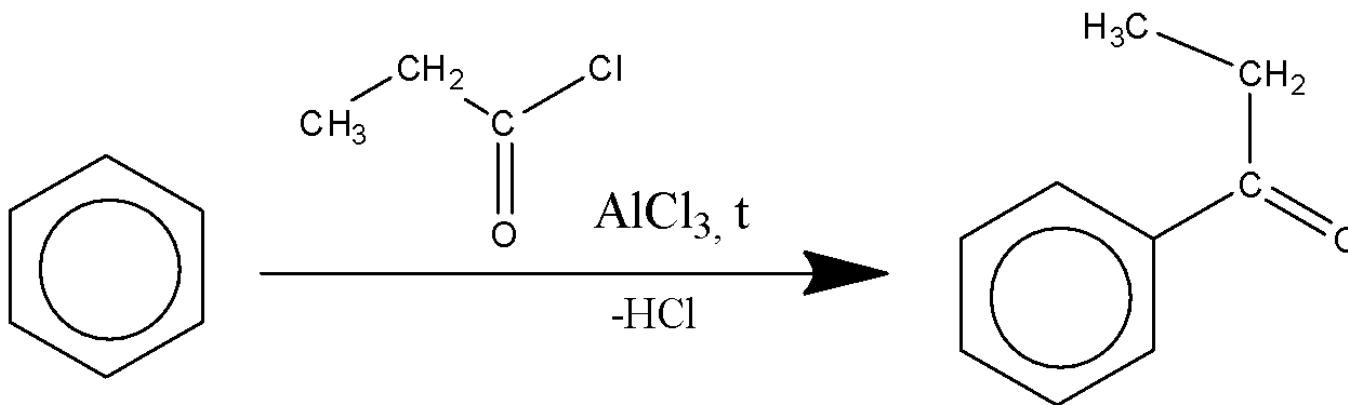
- Как избежать изомеризации – реакция с ацилгалогенидами (хлорангидридами карбоновых кислот)



# II. Реакции замещения

Реакции алкилирования  
(реакции Фриделя-Крафтса).

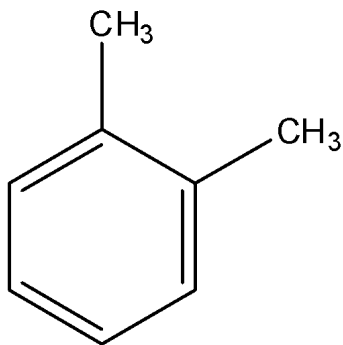
- Как избежать изомеризации – реакция с ацилгалогенидами (хлорангидридами карбоновых кислот)



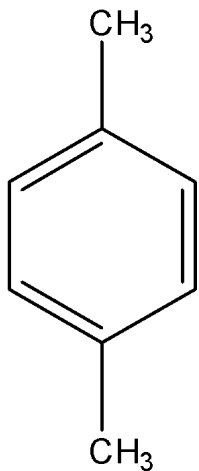
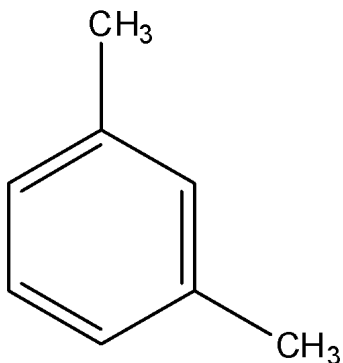
# Реакции замещения с производными бензола

## Ориентационные эффекты заместителей

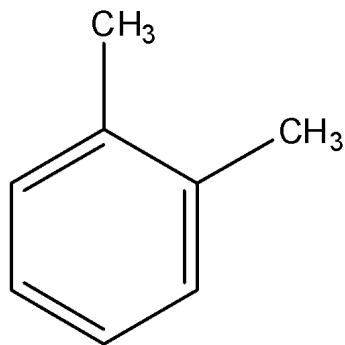
# Номенклатура производных бензола



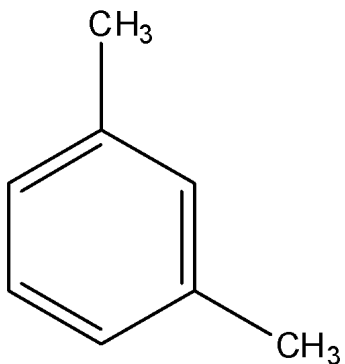
1,2-диметилбензол;  
орто-диметилбензол (о-диметилбензол)



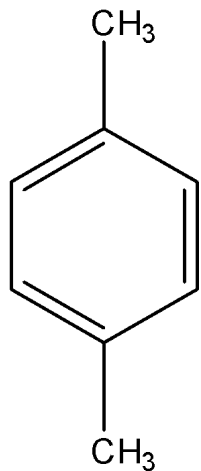
# Номенклатура производных бензола



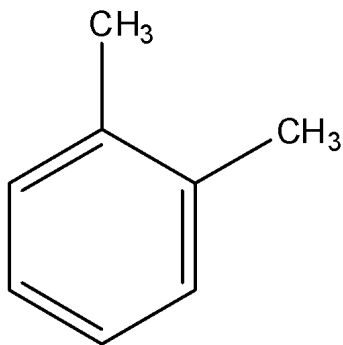
1,2-диметилбензол;  
орто-диметилбензол (о-диметилбензол)



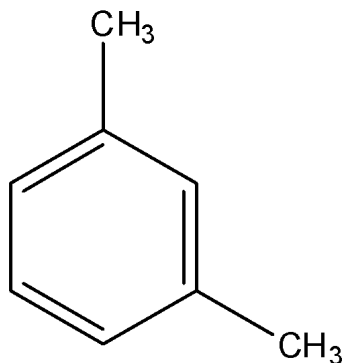
1,3-диметилбензол;  
мета-диметилбензол (м-диметилбензол)



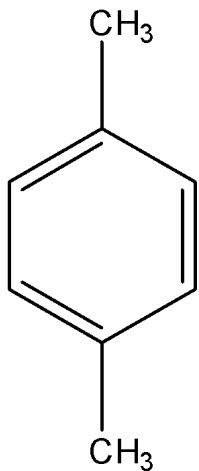
# Номенклатура производных бензола



1,2-диметилбензол;  
орто-диметилбензол (о-диметилбензол)



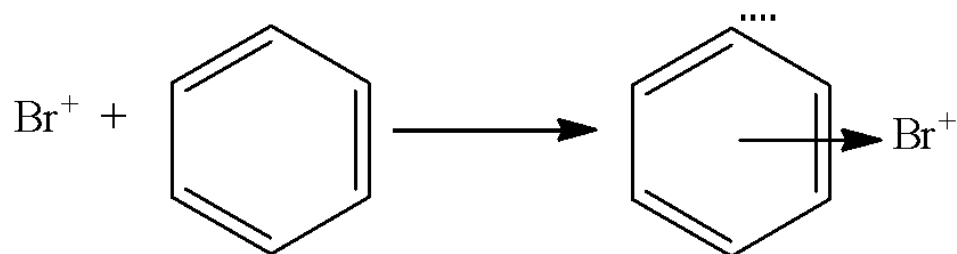
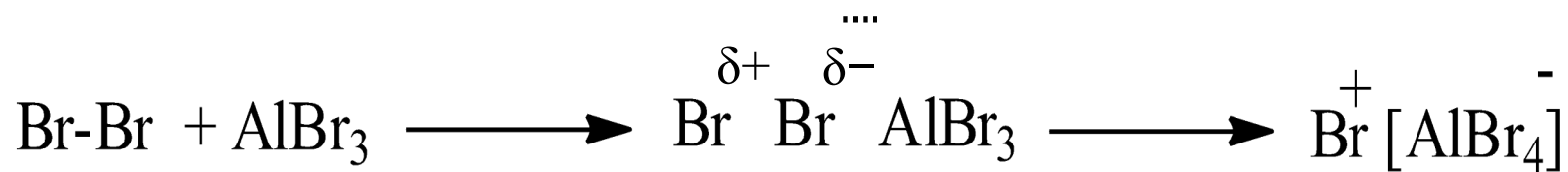
1,3-диметилбензол;  
мета-диметилбензол (м-диметилбензол)



1,4-диметилбензол;  
пара-диметилбензол (п-диметилбензол)

# Химические свойства бензола

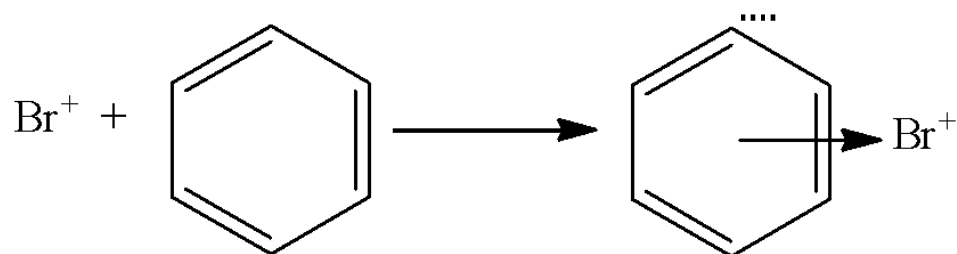
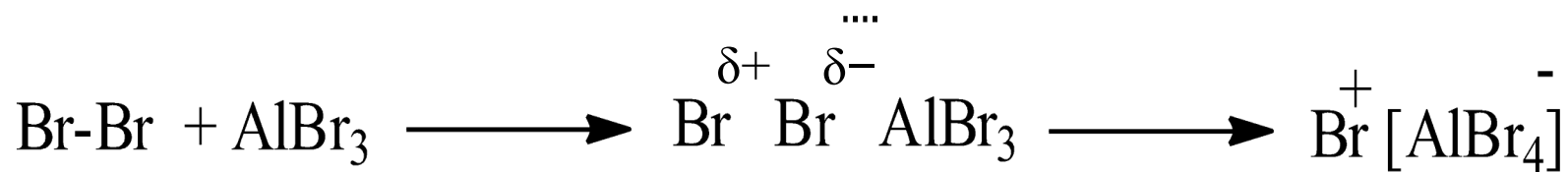
Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения  $S_E$ .





# Химические свойства бензола

Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения  $S_E$ .

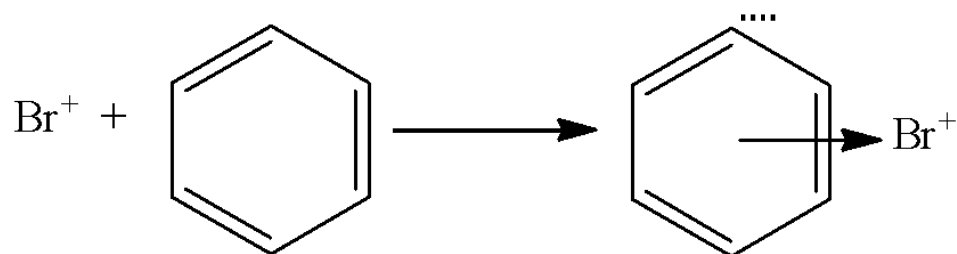
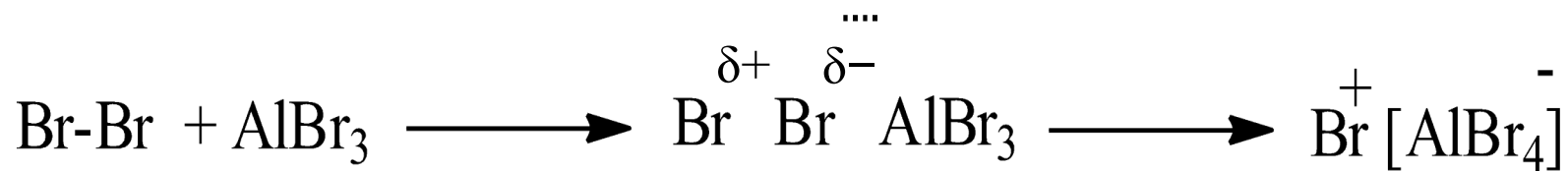


**Протекание реакции зависит от:**

- заряда атакующего катиона

# Химические свойства бензола

Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения  $S_E$ .

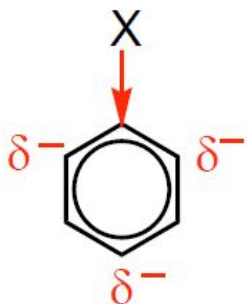


**Протекание реакции зависит от:**

- заряда атакующего катиона
- плотности электронного облака ароматического кольца – чем больше электронов, тем легче реакция

# Ориентанты I рода Донорные

орто-, пара-ориентанты



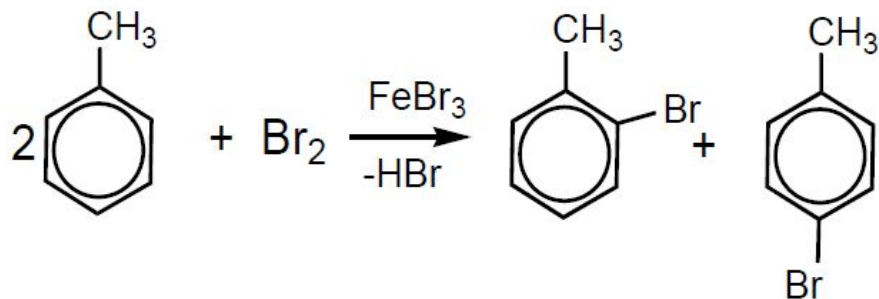
**X:**

**а)** Alk-, -OH, -OR, NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>

активируют – ускоряют реакцию

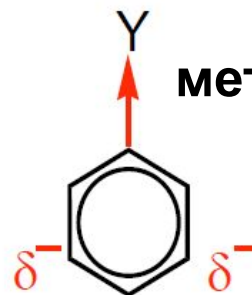
**б)** F-, Cl-, Br-, I-

Дезактивируют – замедляют реакцию



# Ориентанты II рода Акцепторные

мета-ориентанты



**Y:**

-NO<sub>2</sub>, -COOH, -C(O)H, -SO<sub>3</sub>H

сильно дезактивируют -

замедляют реакцию

