



Ароматические углеводороды (Арены)

Доцент кафедры общей химии ФГБОУ ВО «ПИМУ»
Минздрава России, к.х.н.

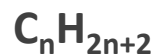
Жданович Ирина Владимировна



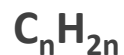
Углеводороды

предельные

алканы
 sp^3

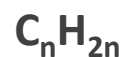


циклоалканы
 sp^3

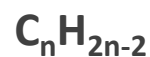


непредельные

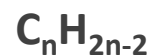
алкены
 sp^2



алкины
 sp

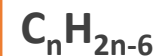


алкадиены
 sp^2



ароматические

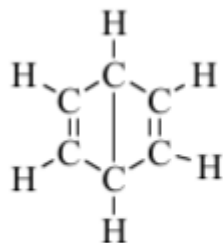
арены
 sp^2



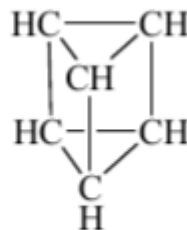


История открытия бензола и установления его строения

- 1825 г. – М. Фарадей открыл бензол в конденсате светильного газа
- 1834 г. – Э. Митчерлих установил эмпирическую формулу бензола C_nH_n
- 1845 г. – А. Гофман выделил бензол из каменноугольной смолы
- 1860-е гг. – выдвижение гипотез о строении бензола

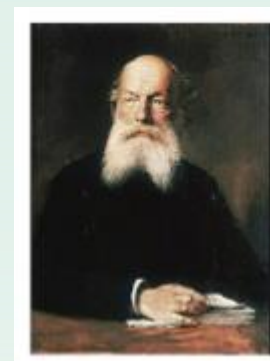
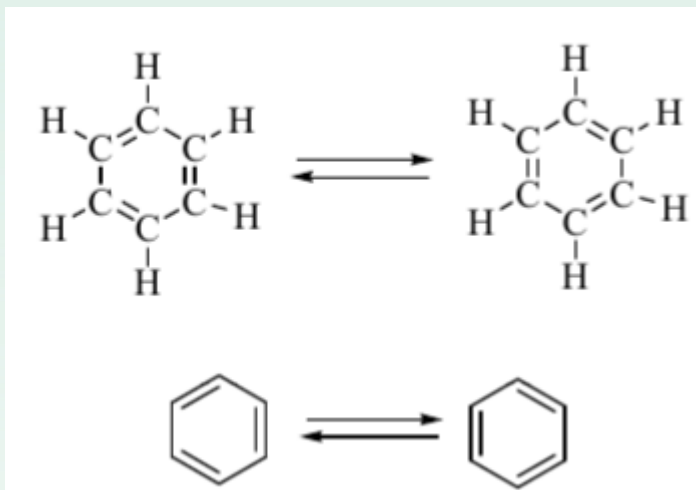


Дьюар (1867 г.)



Ладенбург (1869 г.)

Структура бензола Кекуле (1865 г.)



Фридрих Август Кекуле
(1829-1896), немецкий
химик.

Бензол – правильный шестиугольник с альтернирующими простыми и двойными связями

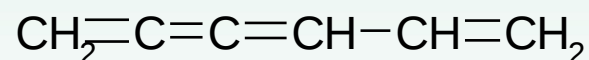
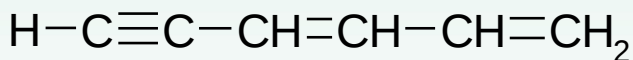
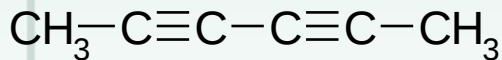
Изомерия

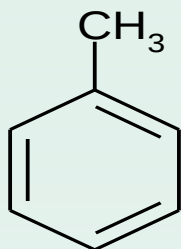
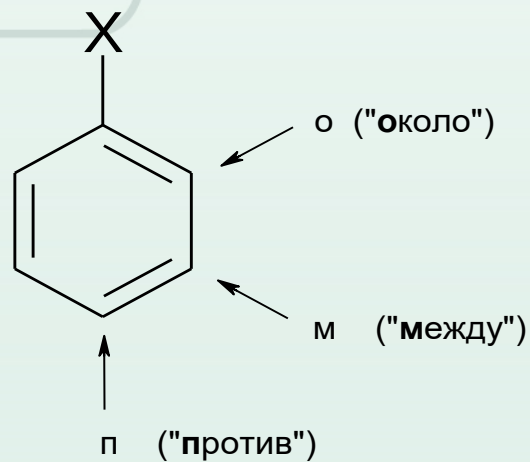
Изомерия положения заместителей (например, о-, м- и п-ксилолы)

Изомерия углеродного скелета алкильного заместителя, содержащего не менее 3-х атомов углерода. Например, пропилбензол и изопропилбензол.

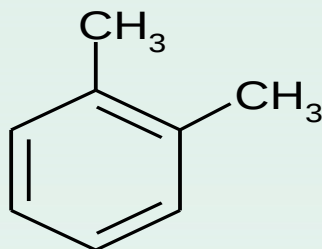
Изомерия заместителей. Этилбензол и диметилбензолы имеют одинаковую молекулярную формулу: C_8H_{10}

Межклассовая изомерия. Арены изомерны большому количеству разнообразных классов органических соединений. Бензол является изомером гексадиена, гексадиенина, гексатетраена, и т.д

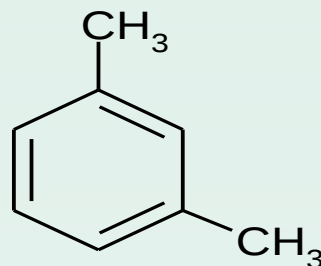




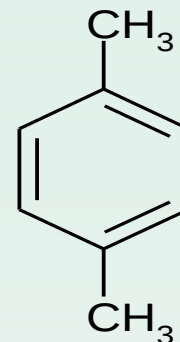
толуол



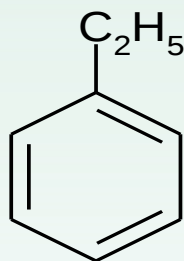
о-КСИЛОЛ



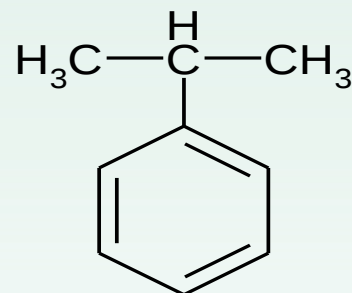
м-КСИЛОЛ



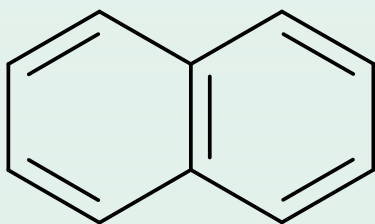
п-КСИЛОЛ



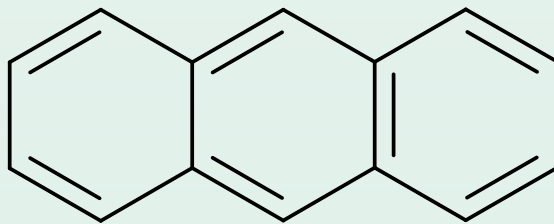
этилбензол



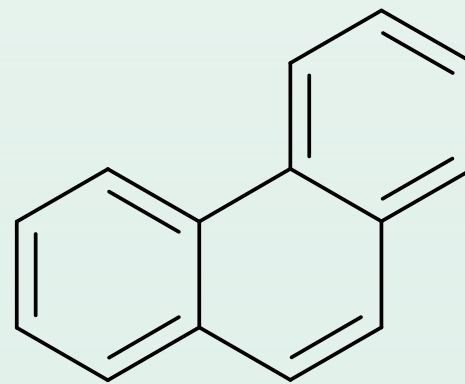
изопропилбензол (кумол)



нафталин

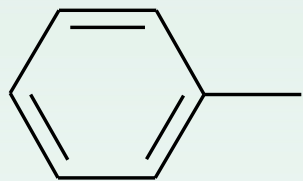


антрацен

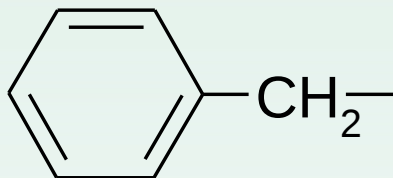


фенантрен

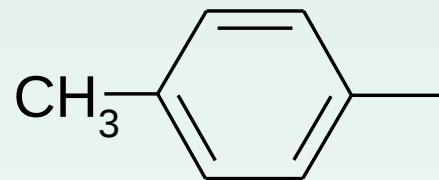
Ароматические радикалы имеют общее название "арил"



фенил



бензил



п-ТОЛИЛ



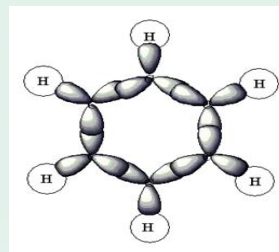
Ароматичность

Ароматичность – это

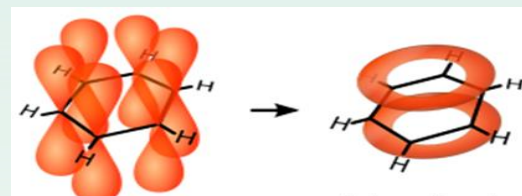
- а. определенное строение
- б. определенные свойства

Критерии ароматичности на примере строения бензола

1. Плоский σ - связанный цикл



2. π, π – сопряженная циклическая система

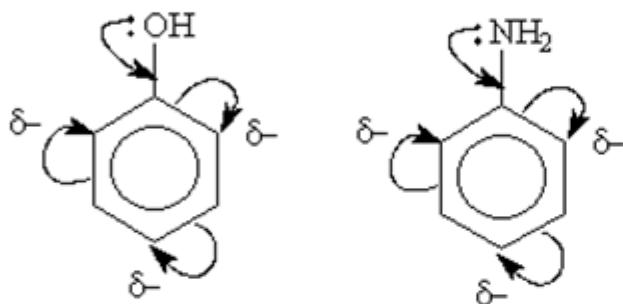


3. Правило Хюккеля $4n + 2$; где $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

Для бензола $E(\text{сопряжения}) \approx 150 \text{ кДж/моль}$

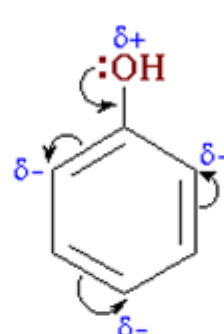
Заместители I рода

- ▶ - CH₃, - C₂H₅ (- Alk)
- ▶ - OH, - OR, - NH₂, - NHR, - NR₂
- ▶ - Hal



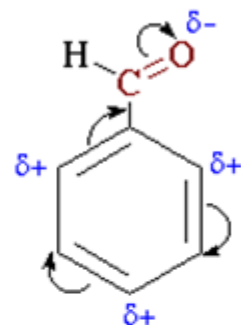
Мезомерный эффект заместителей

+M-эффект
группы -OH



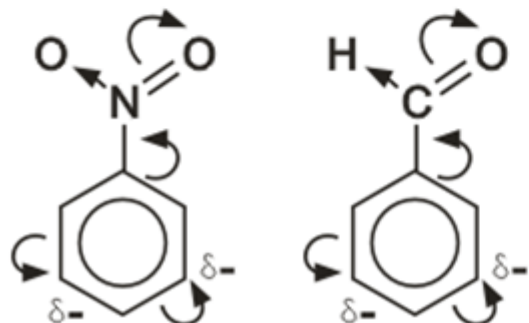
Фенол

-M-эффект
группы -C=O

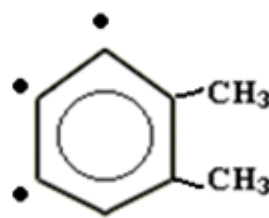


Бензальдегид

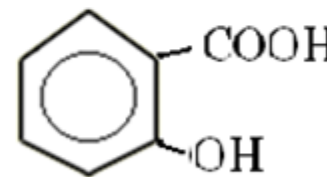
Заместители II рода



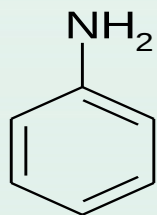
- ▶ - SO₃H
- ▶ - COOH, - COOR
- ▶ - CN



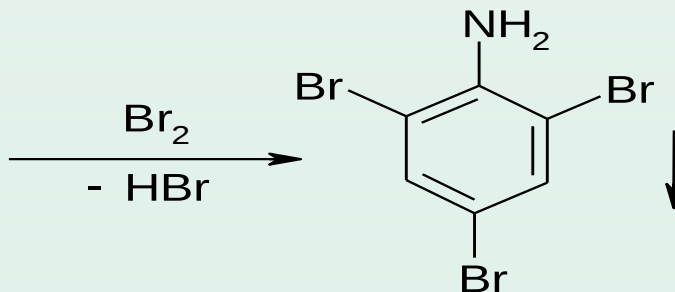
не согласовано



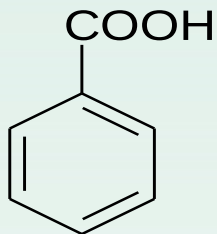
согласовано



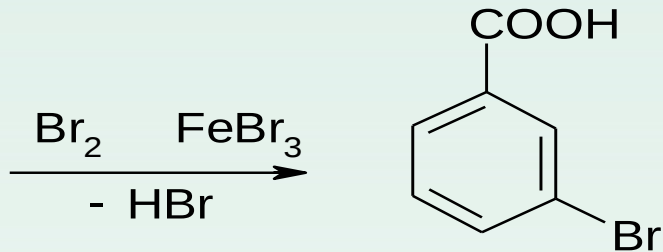
анилин



2,4,6,-триброманилин



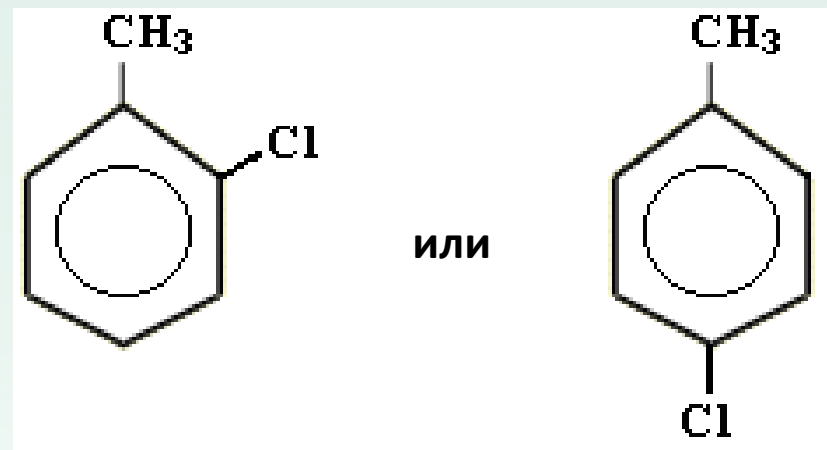
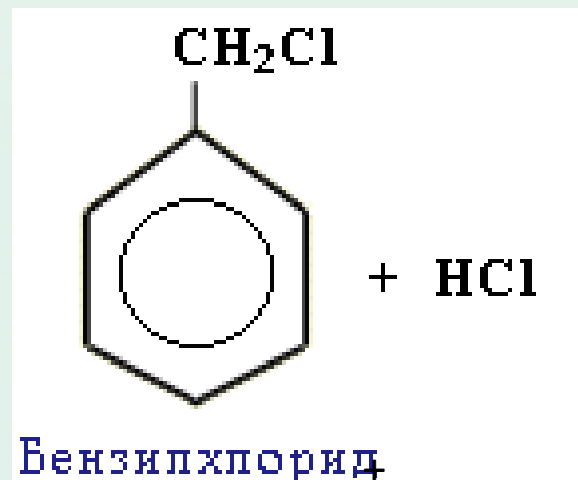
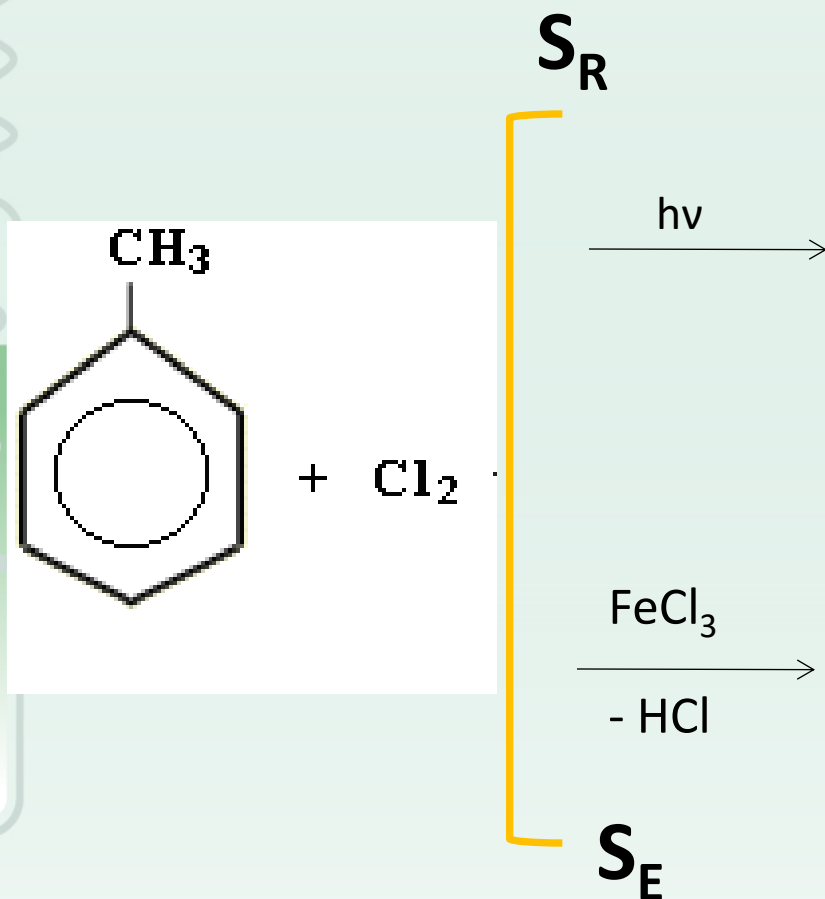
бензойная кислота

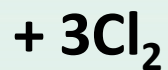


м-бромбензойная кислота

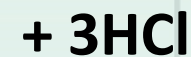
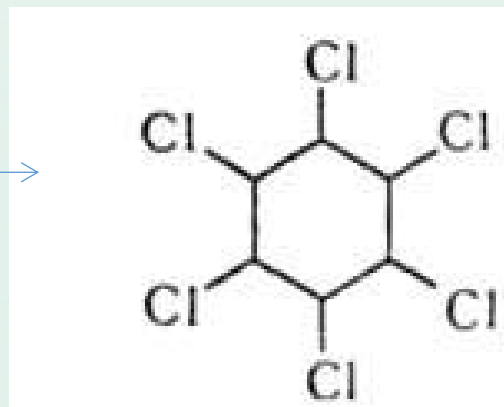


Химические свойства

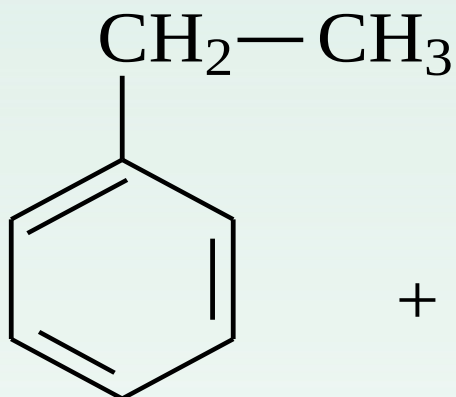




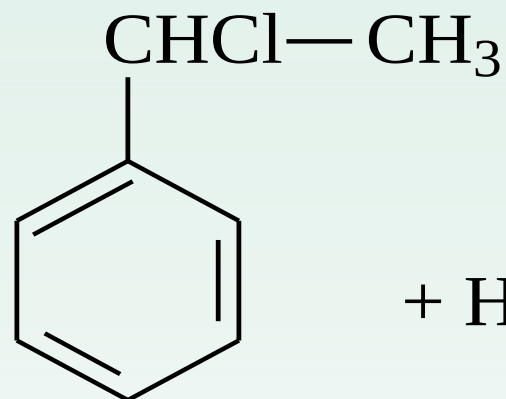
hν



гексахлорциклогексан

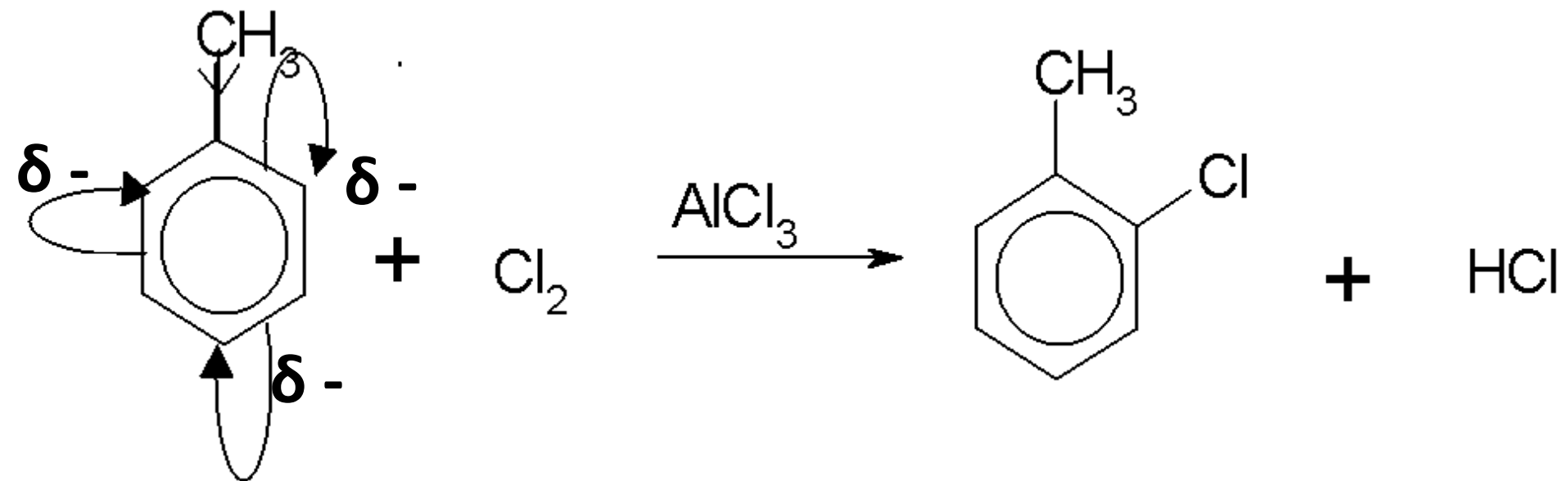


hν

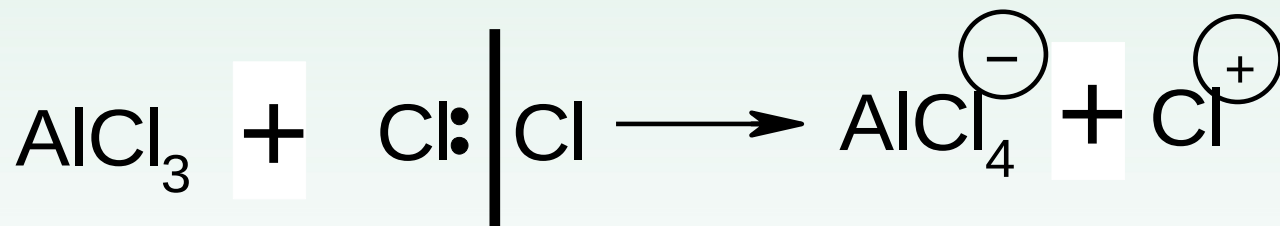


Электрофильное замещение (S_E)

• Галогенирование

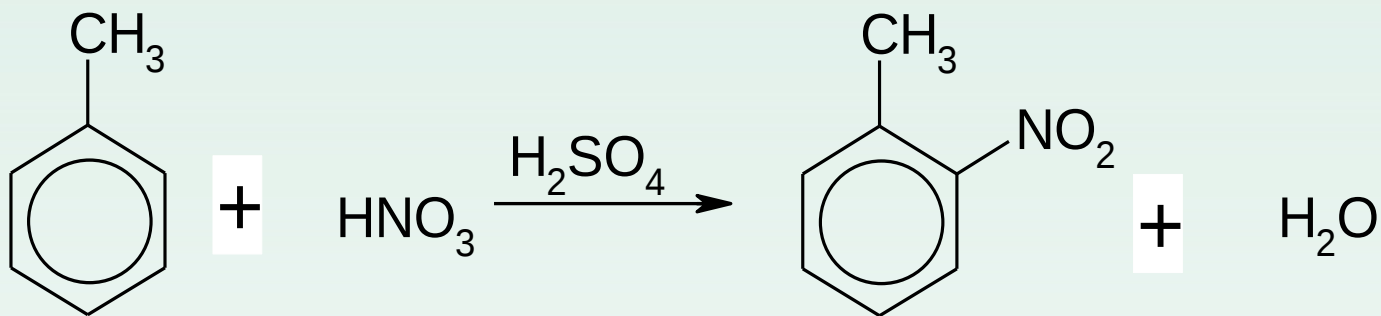


иницирование

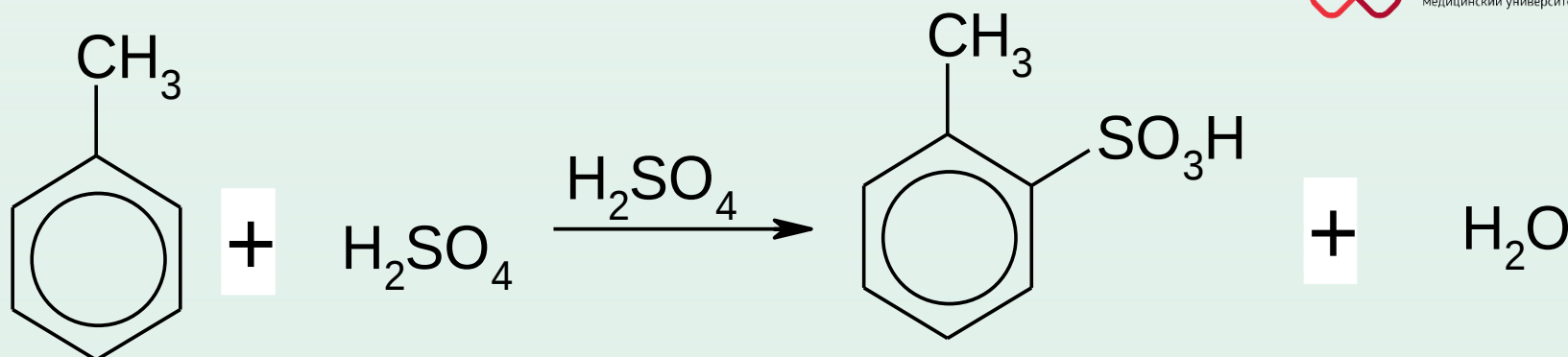




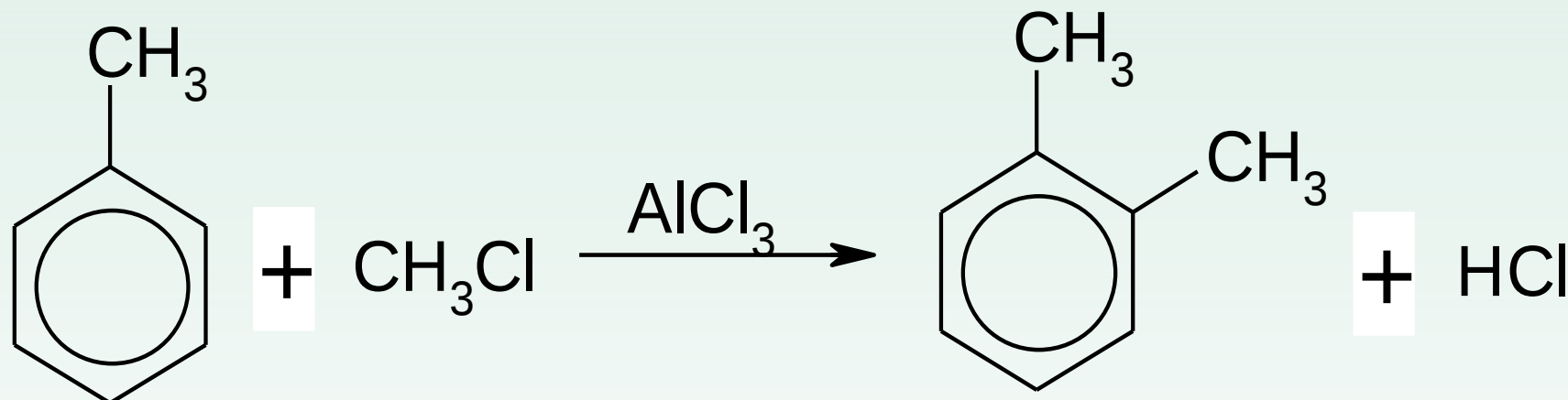
• Нитрование



• Сульфирование

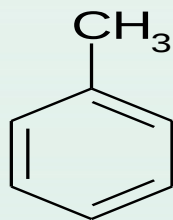


• Алкилирование (Фридель-Крафтс)

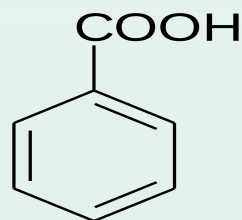
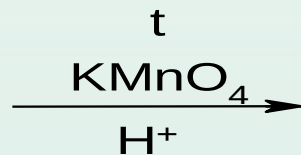


Реакции окисления аренов

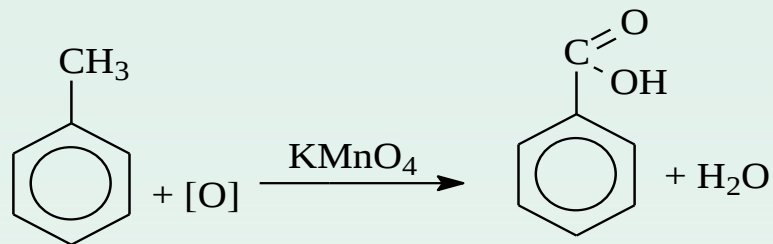
Окисление алкильных заместителей.



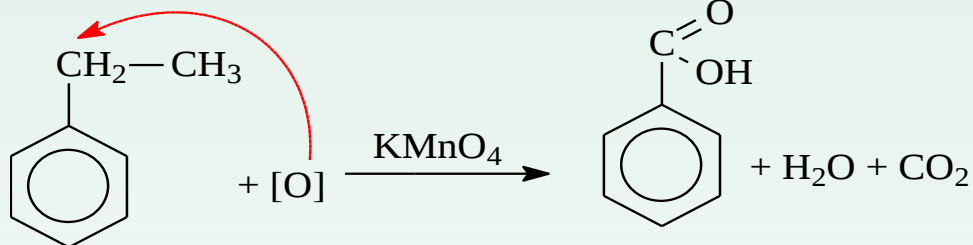
толуол

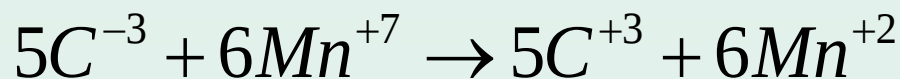
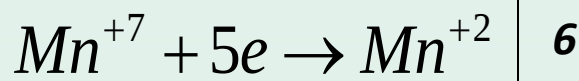
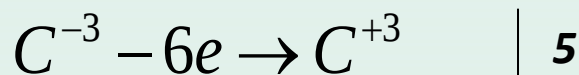
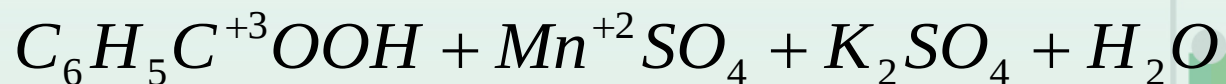


бензойная кислота



бензойная кислота



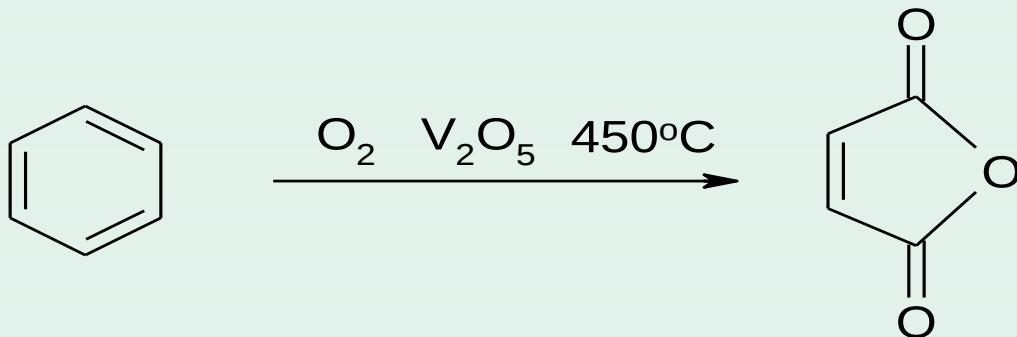


Окисление $KMnO_4$ в нейтральной среде. Кислота нейтрализуется щелочью.

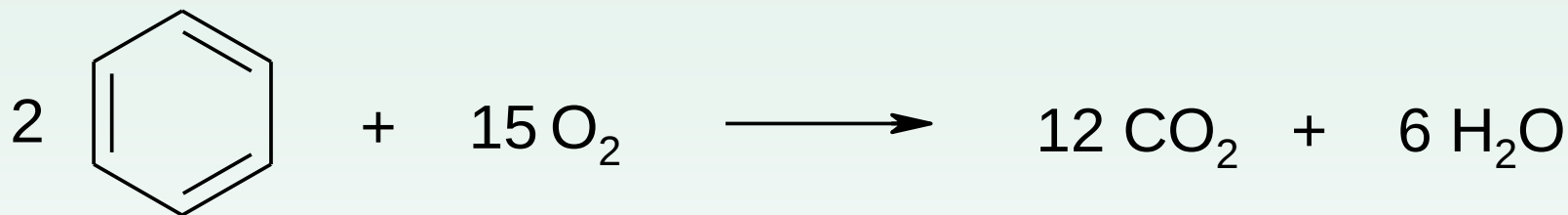




Окисление ароматического кольца



Реакция горения бензола





ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ.

Бензол - бесцветная жидкость со своеобразным резким запахом. Температура плавления = $5,5^{\circ}\text{C}$, температура кипения = $80,1^{\circ}\text{C}$, плотность = $0,879\text{ г/см}^3$, молярная масса = $78,11\text{ г/моль}$. Подобно ненасыщенным углеводородам бензол горит сильно коптящим пламенем. С воздухом образует взрывоопасные смеси, хорошо смешивается с эфиром, бензином и другими органическими растворителями.



Получение бензола из ацетилена связывают с именем М. Бертло, работы которого были начаты в 1851 году. Однако продуктом реакции по методу Бертло, протекавшей при высокой температуре, являлась, кроме бензола, сложная смесь компонентов. Лишь в 1948 году В. Реппе удалось найти подходящий катализатор - никель — для снижения температуры реакции.



На сегодняшний день существует несколько принципиально различных способов производства бензола.

1. Коксование каменного угля.

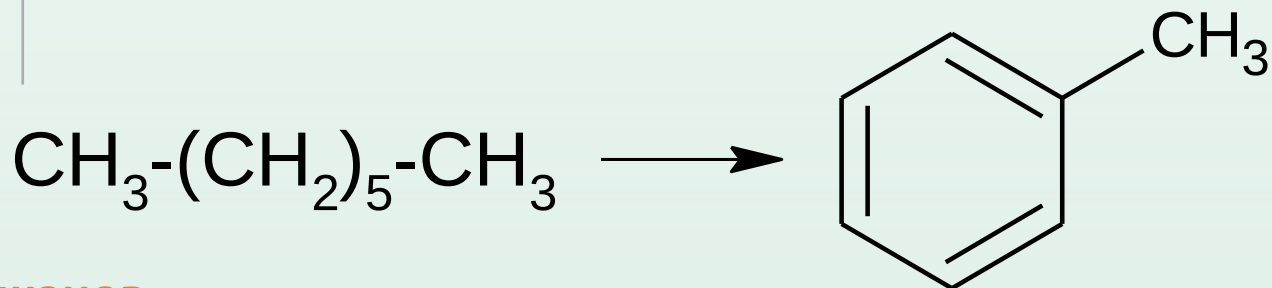
Этот процесс исторически был первым и служил основным источником бензола до Второй мировой войны. В настоящее время доля бензола, получаемого этим способом, составляет менее 10 %. Следует добавить, что бензол, получаемый из каменноугольной смолы, содержит значительное количество тιοфена, что делает такой бензол сырьем, непригодным для ряда технологичных процессов.

2. Каталитический риформинг бензиновых фракций нефти.

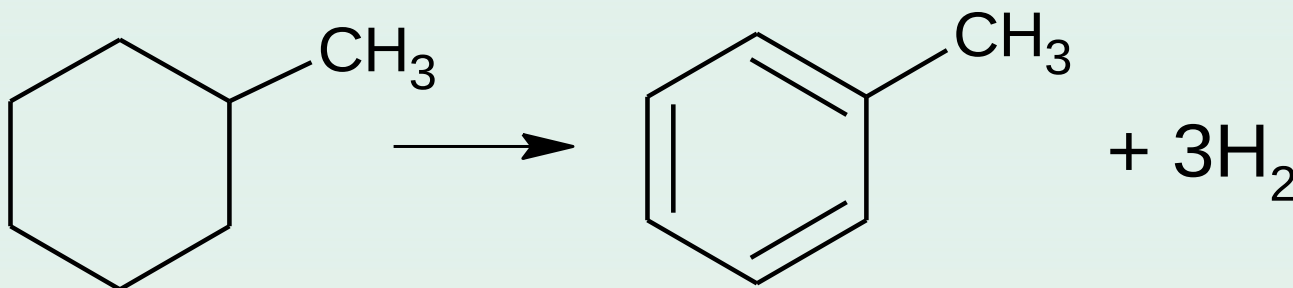
Этот процесс является основным источником бензола в США. В Западной Европе, России и Японии этим способом получают 40—60 % от общего количества вещества. В данном процессе кроме бензола образуются толуол и ксилолы.



Образование ароматических соединений из алканов



из циклоалканов



3. Циклотримеризация ацетилена

— при пропускании ацетилена при 400 °С над активированным углем с хорошим выходом образуется бензол и другие ароматические



**Спасибо
за
внимание!**

