

**АРОМАТИЧЕСК
ИЕ
УГЛЕВОДОРО
ДЫ**

Ароматические углеводороды (арены) –

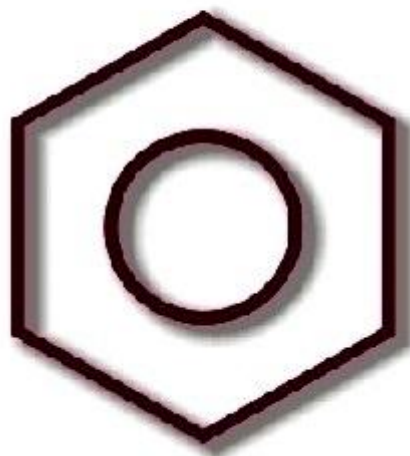
это циклические углеводороды с

общей формулой



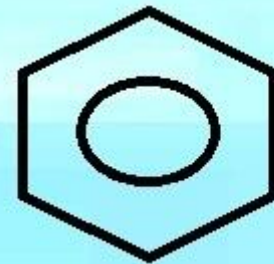
в молекулах которых имеется

ароматическая система (бензольное кольцо)



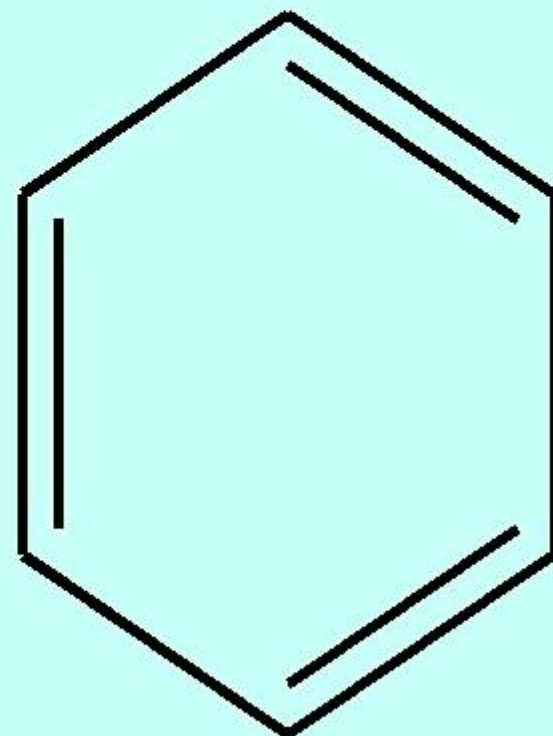
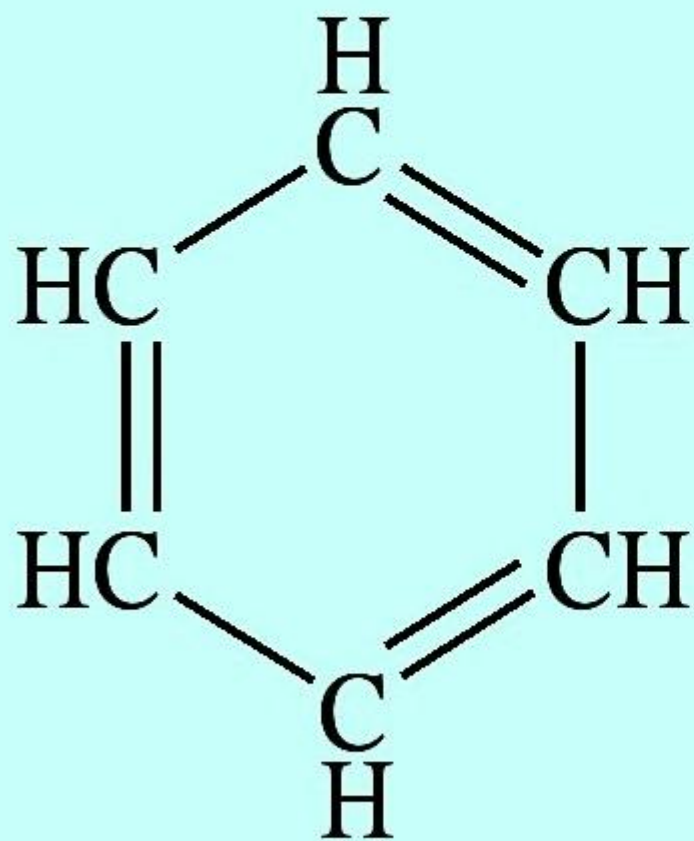
Простейшим представителем аренов является

БЕНЗОЛ C_6H_6

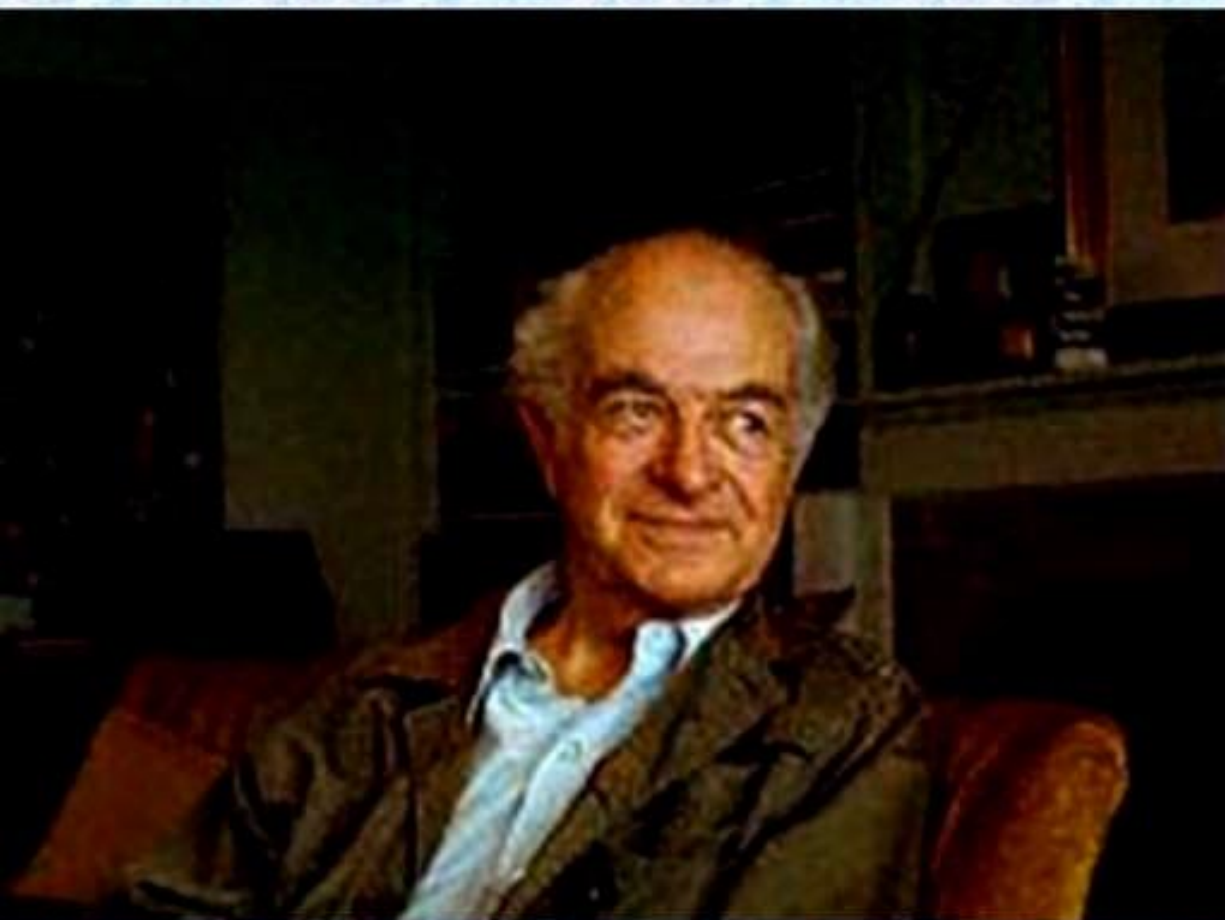


Атомы углерода в молекуле бензола образуют правильный плоский шестиугольник

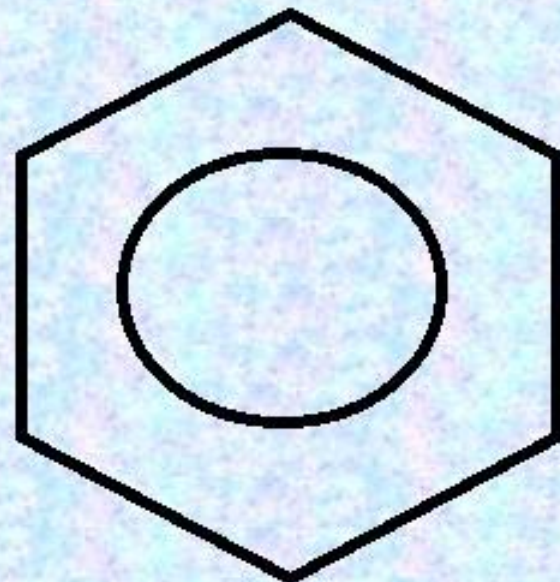
Формула строения бензола Ф.Кекуле(1865 г.)



Лайнус Карл Полинг (1901-1994)

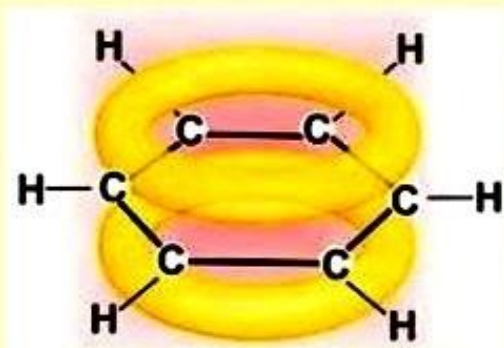
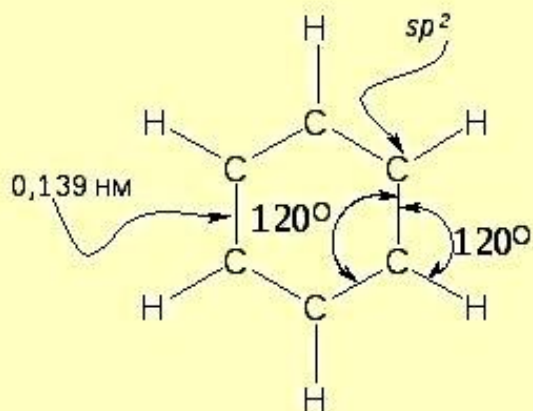


Формула
бензола по
Полингу



АРЕНЫ

Строение молекулы бензола



Молекула бензола –
правильный плоский
шестиугольник

Все шесть атомов углерода в
состоянии sp^2 -гибридизации

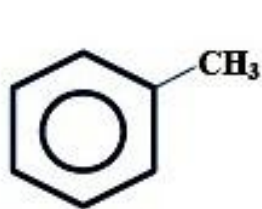
Негибридные p - π каждого из
шести атомов образуют
единое электронное облако,
которое находится над и под
плоскостью углеводородного
скелета

Длины $C-C$ связей одинаковы
и равны **$0,139 \text{ нм}$**

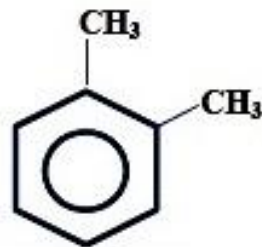
Угол равен **120°**

Длина $C-H$ связей – **$0,109 \text{ нм}$**

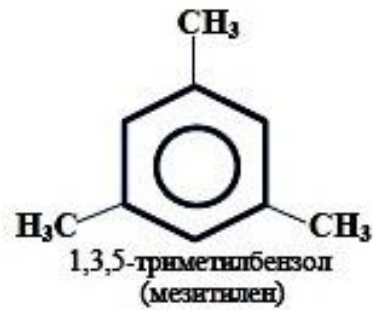
Важнейшие ароматические соединения:



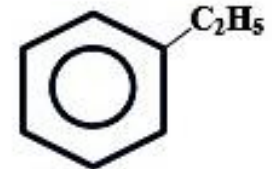
метилбензол
(толуол)



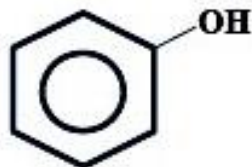
диметилбензол
(ксилол)



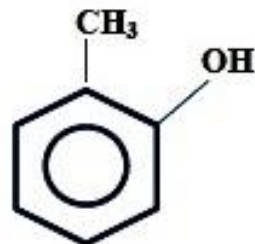
1,3,5-триметилбензол
(мезитилен)



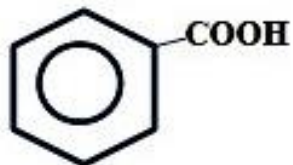
этилбензол



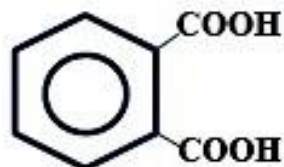
фенол



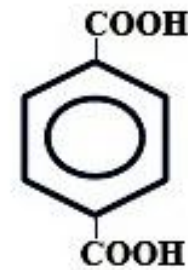
метилфенол
(крезол)



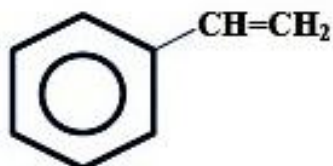
бензойная к-та



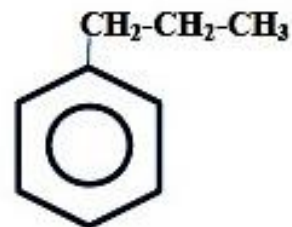
фталевая к-та



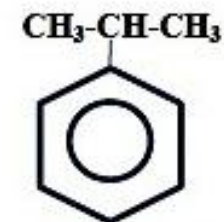
терефталевая к-та



винилбензол
(стирол)

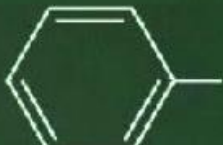



пропилбензол



изопропилбензол
(кумол)

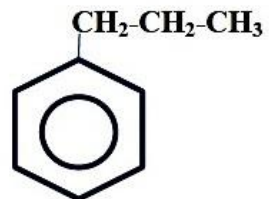
Ароматические радикалы

✓ фенил  или $-\text{C}_6\text{H}_5$

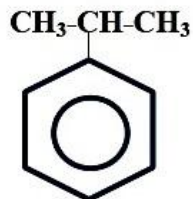
✓ бензил  или $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$

ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

1. Изомерия углеродного скелета боковой цепи (изомерия стр-я УВ R).

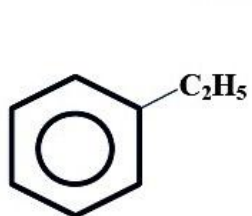


пропилбензол

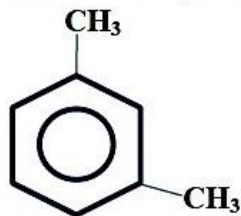


изопропилбензол
(кумол)

2. Изомерия числа заместителей в цикле.

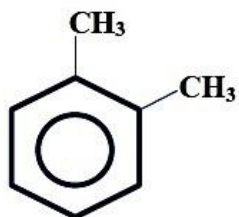


этилбензол

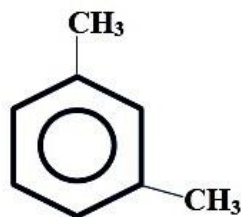


1,3-диметилбензол
(*мета*-ксилол)

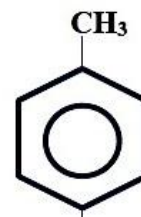
3. Изомерия положения заместителей.



1,2-диметилбензол
(*орто*-ксилол)



1,3-диметилбензол
(*мета*-ксилол)



CH_3

1,4-диметилбензол
(*пара*-ксилол)

Физические свойства аренов


Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны, токсичны

Название	Формула	Т.пл., °С	Т.кип., °С
Бензол	C_6H_6	5,5	80
Толуол	$C_6H_5CH_3$	-95	111
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	-95	136
Изопропилбензол (кумол)	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	-96	152
Стирол	$C_6H_5CH=CH_2$	-31	145

ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

ИСТОЧНИКИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ АРЕНОВ:

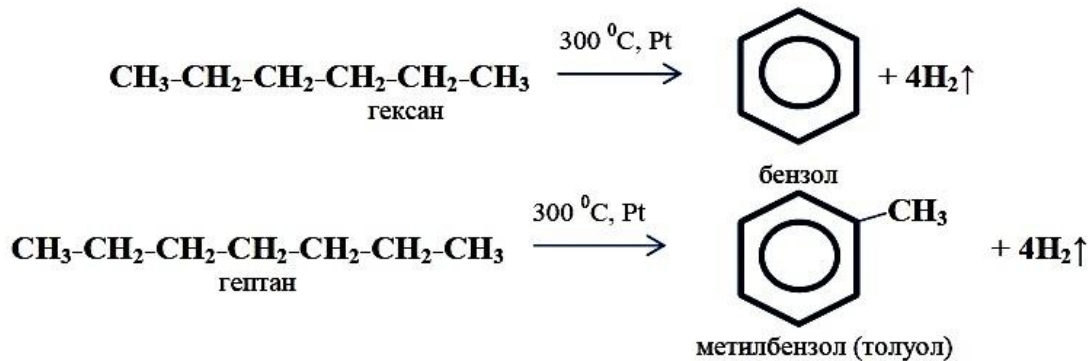
Нефть



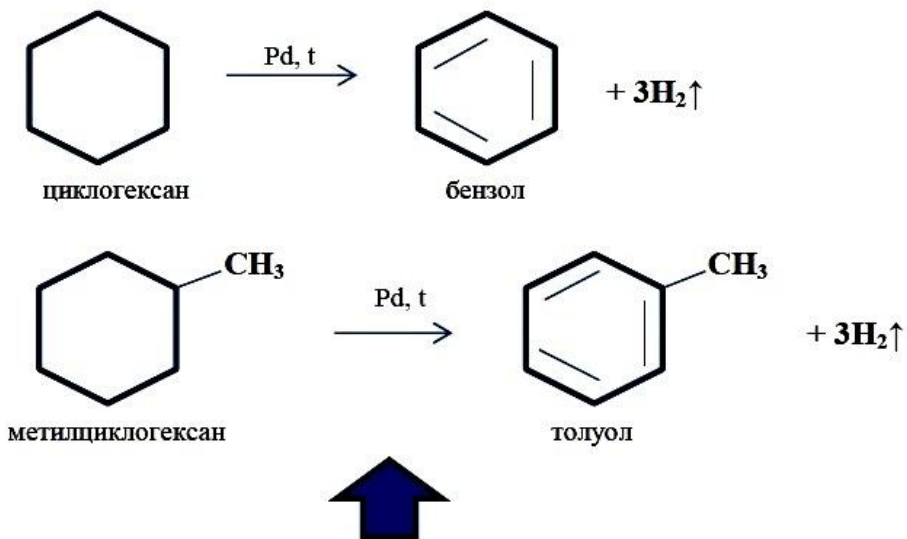
Каменноугольная смола - смесь УВ, в состав к-рой входят бензол и его гомологи - толуол и ксилол. Их выделяют с помощью фракционной перегонки. Образуется вместе с коксом при **коксовании** - нагревании каменного угля без доступа кислорода с целью получения **кокса** (твёрдый пористый продукт серого цвета, содержащий 98% С и 2% Н, S, N, O). Кокс применяется как бездымное топливо, восстановитель, разрыхлитель при выплавке чугуна, в литейном производстве, быту, хим. и ферросплавной отраслях промышленности

СПОСОБЫ ХИМ. СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Дегидроциклизация (ароматизация) алканов от C₆.

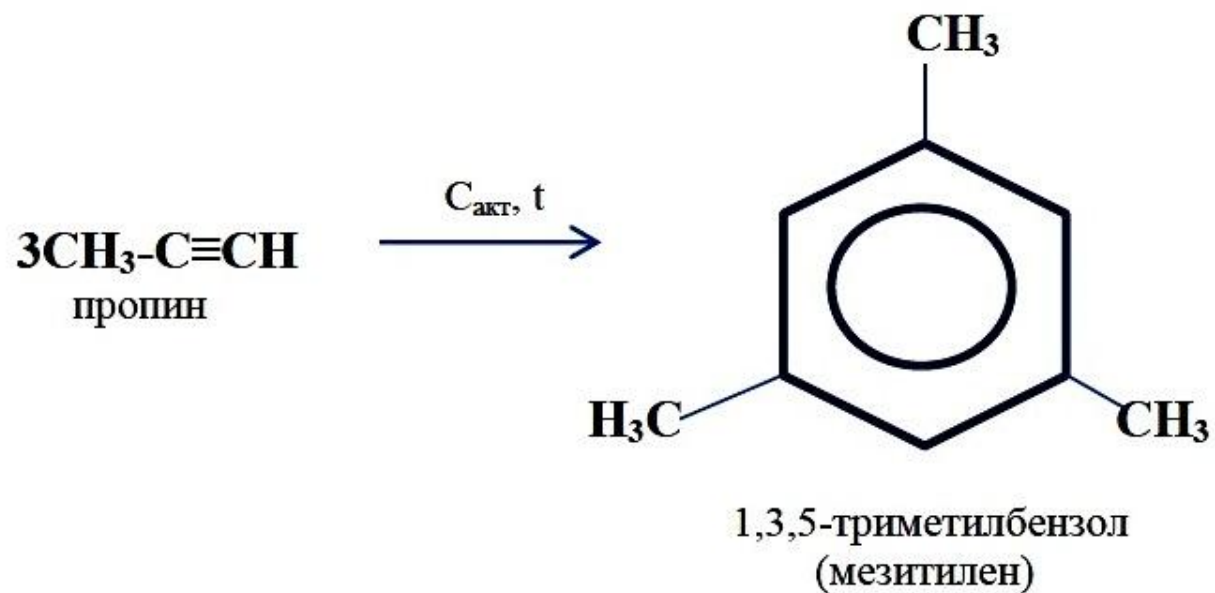
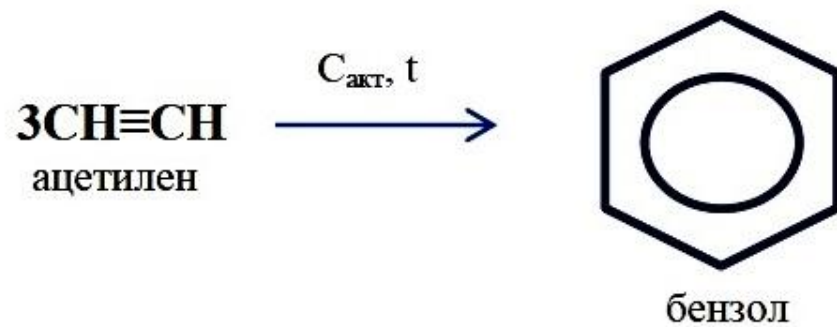


2. Дегидрирование циклоалканов от C₆.

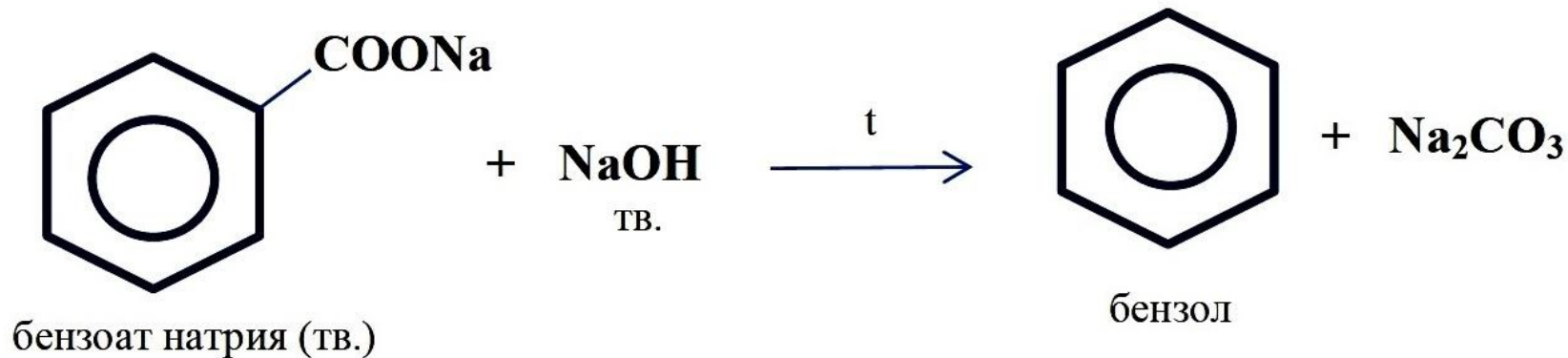


Каталитический риформинг - превращение предельных углеводородов в ароматические с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов

3. Тримеризация.

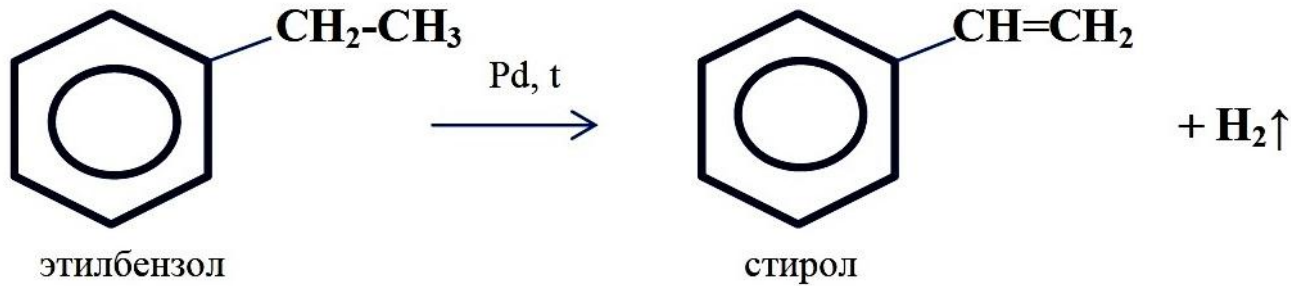


4. Декарбоксилирование солей бензойной к-ты - сплавление твёрдых солей бензойной к-ты (бензоатов) с твёрдой щёлочью.

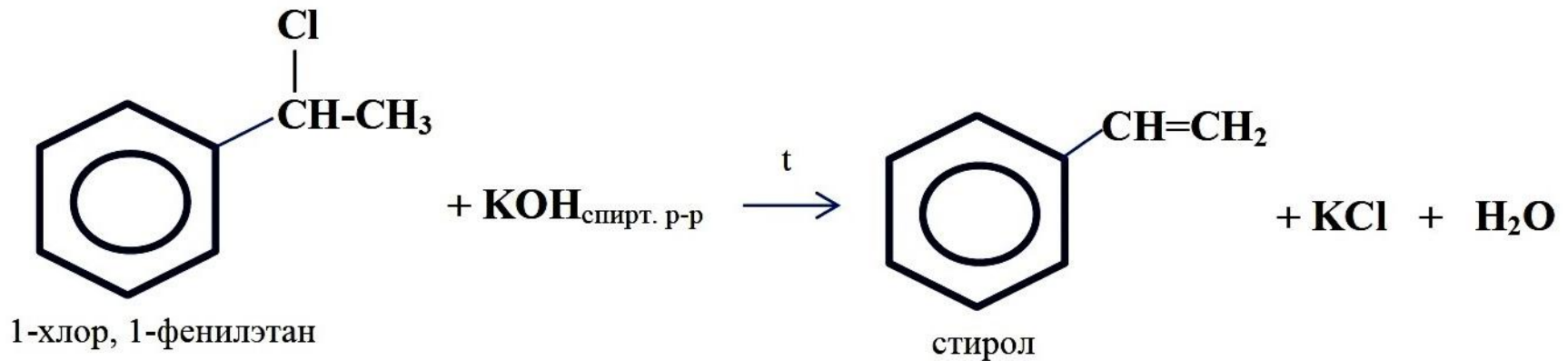


5. Получение стирола (винилбензола).

а) дегидрирование этилбензола:



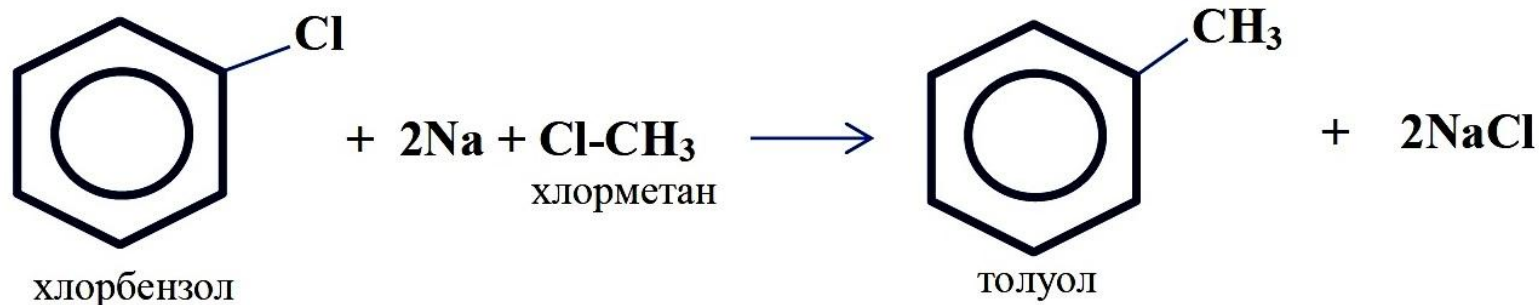
б) дегидрогалогенирование 1-хлор, 1-фенилэтана:



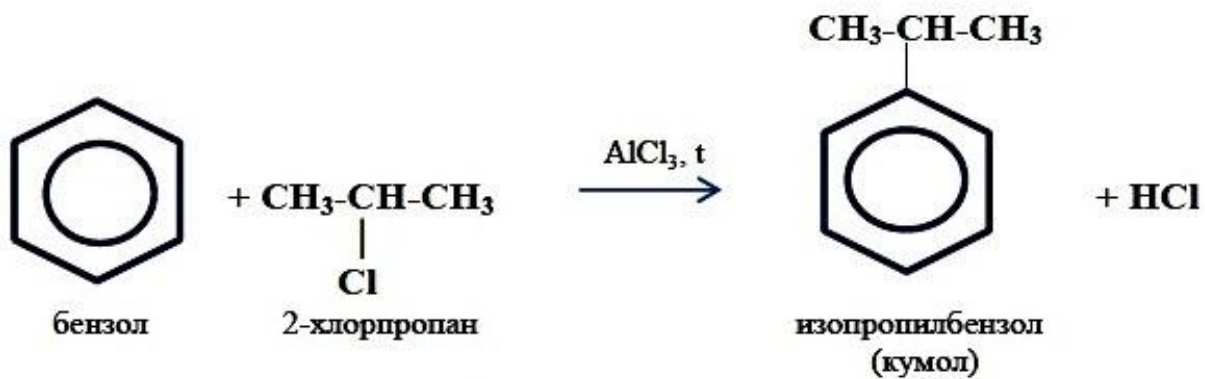
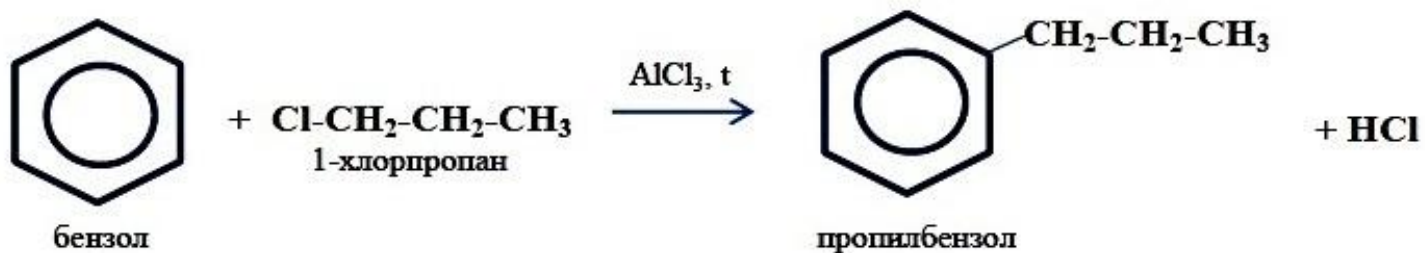
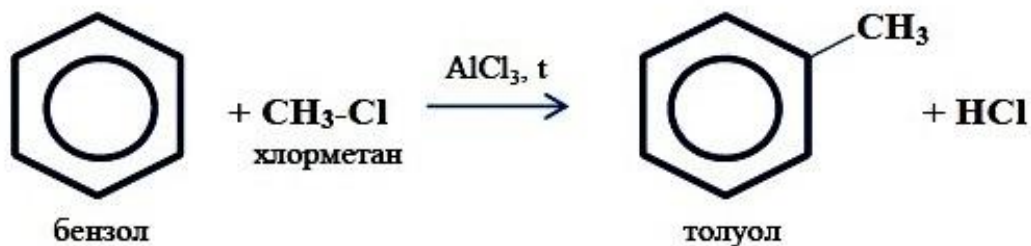
6. **Алкилирование** - введение насыщенного УВ R в бензольное кольцо.

Это способ получения гомологов бензола.

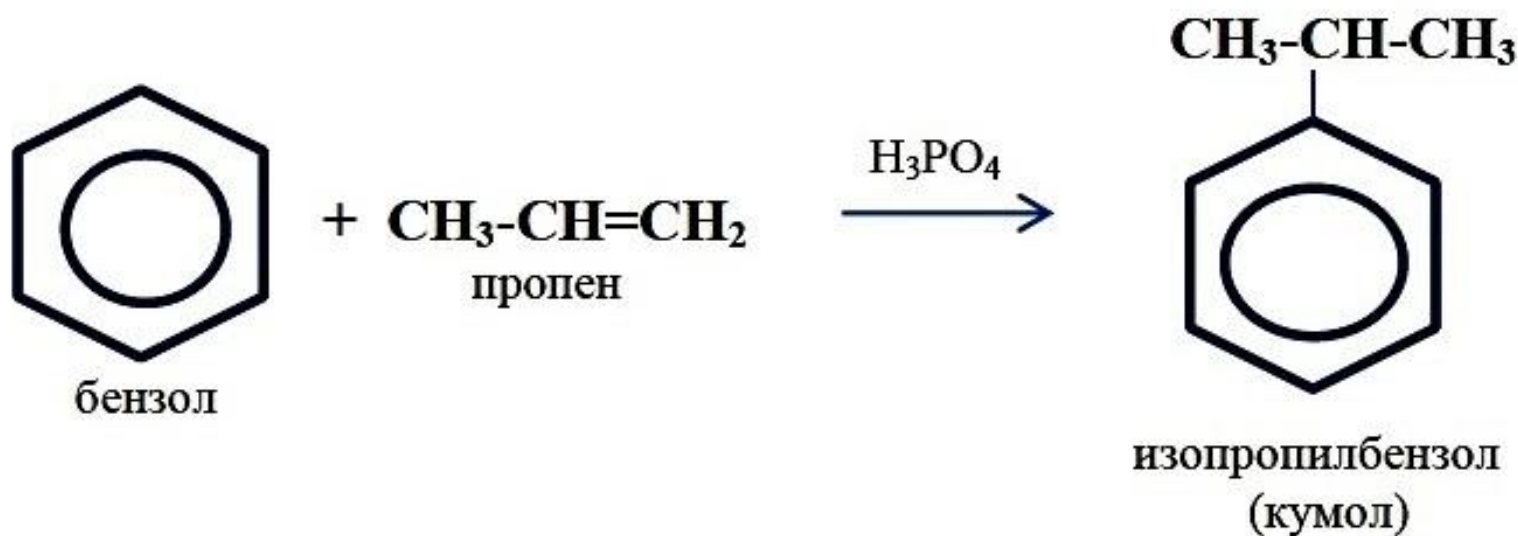
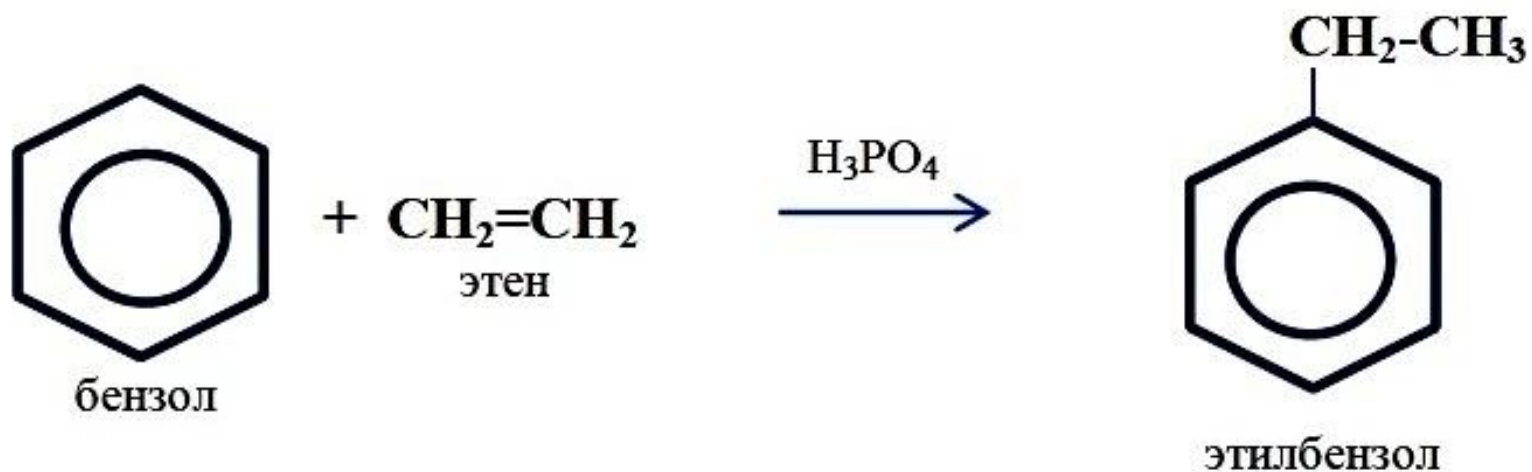
а) **р-ция Вюрца-Фиттига** - вз-е металлического Na с хлоралканом и хлорбензолом.



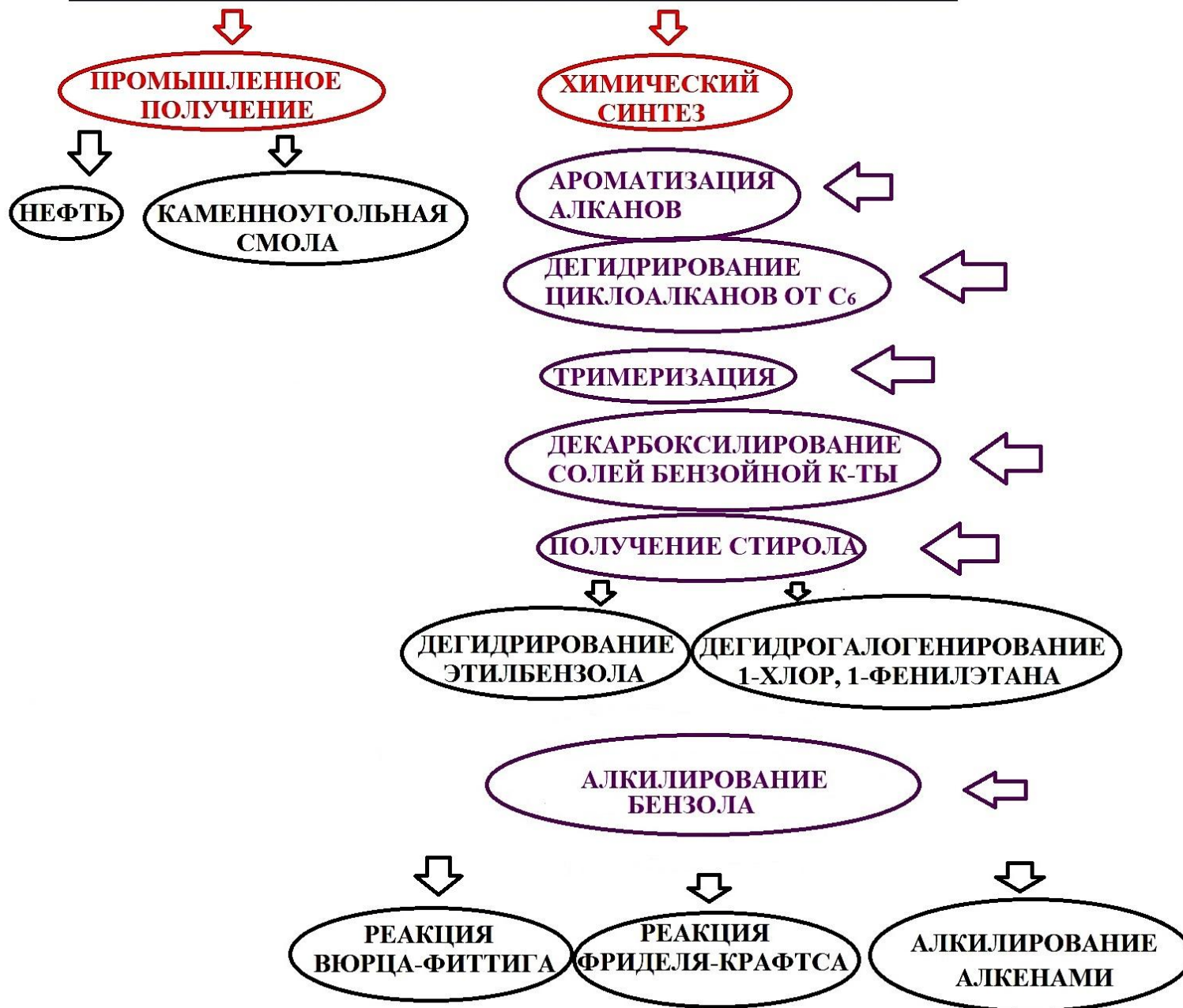
б) р-ция Фриделя-Крафтса - алкилирование бензола галогеналканами.



в) алкилирование бензола алкенами.



ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

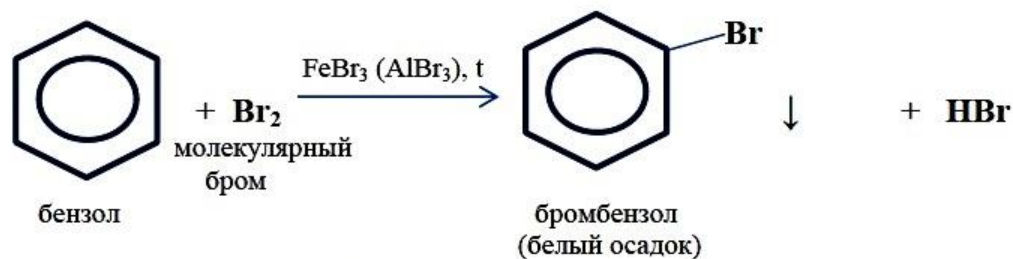
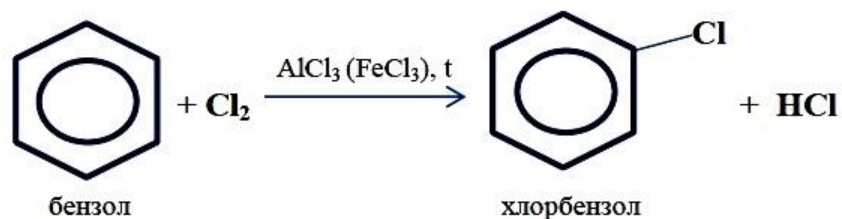


ХИМ. СВ-ВА АРОМАТИЧЕСКИХ УВ

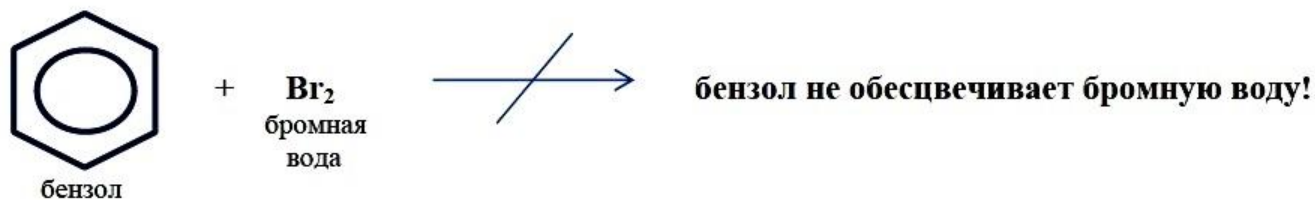
Р-ЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

1. Галогенирование.

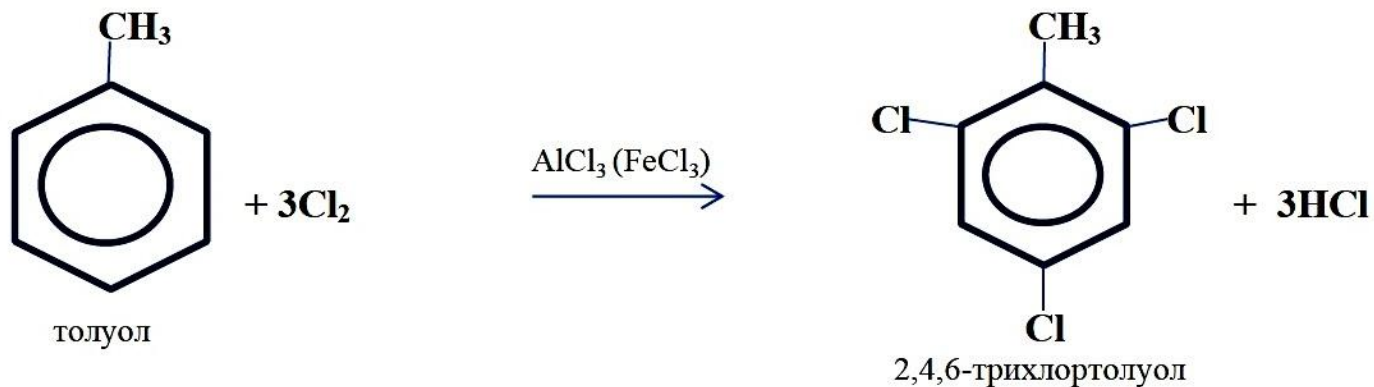
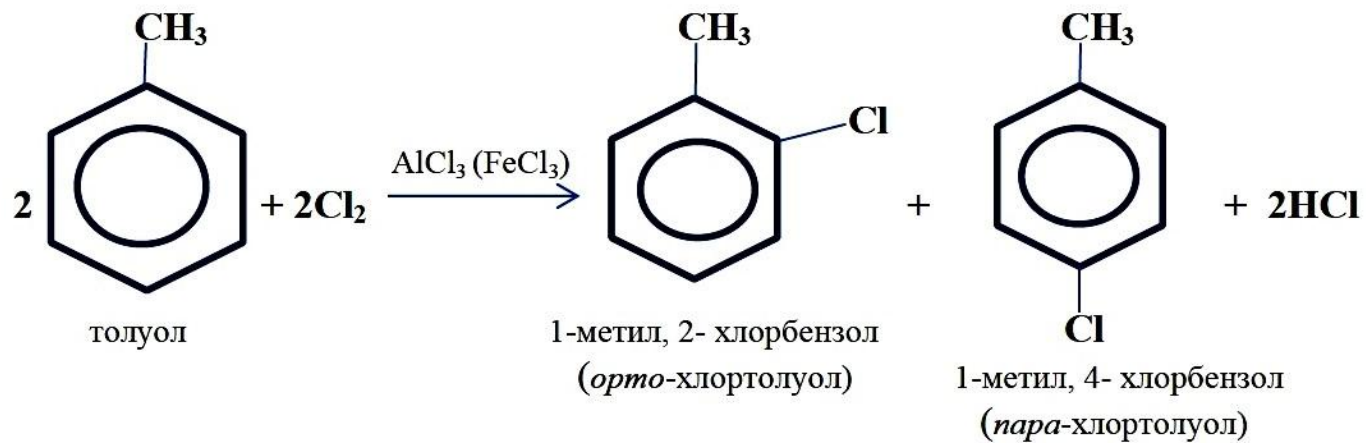
$\text{Cl} \begin{array}{|c} \text{Cl} \\ \hline \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{kat}} \text{Cl}^+ + \text{:Cl}^-$ ← гетеролитический разрыв связи, образование ионов
Образовавшийся положительный ион Cl^+ вступает в р-цию с бензолом:



↑
качественная р-ция на бензол



В молекуле толуола метильная группа облегчает замещение в кольце. Реакционная способность повышается и р-ция идёт уже при комнатной t . Замещение всегда происходит в *орто*- и *пара*-положение, образуется смесь изомеров:

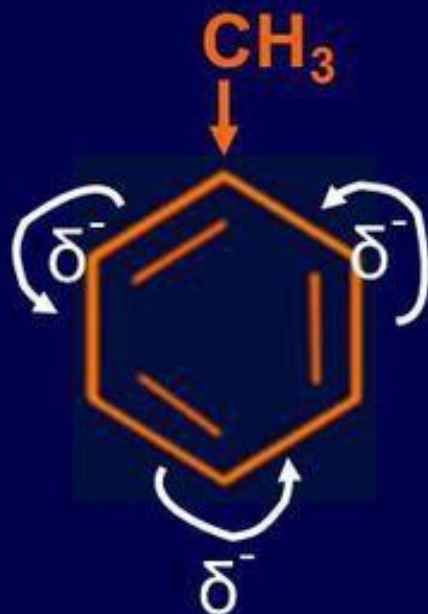


Ориентанты

I рода

(орто- и пара-ориентанты)

- OH
- NH₂
- NR₂
- NHR
- CH₃
- SH
- Hal



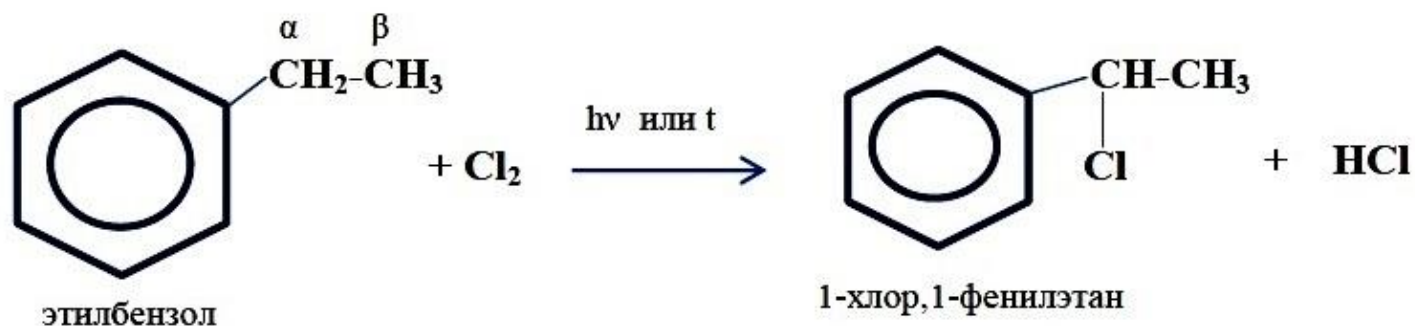
II рода

(мета-ориентанты)

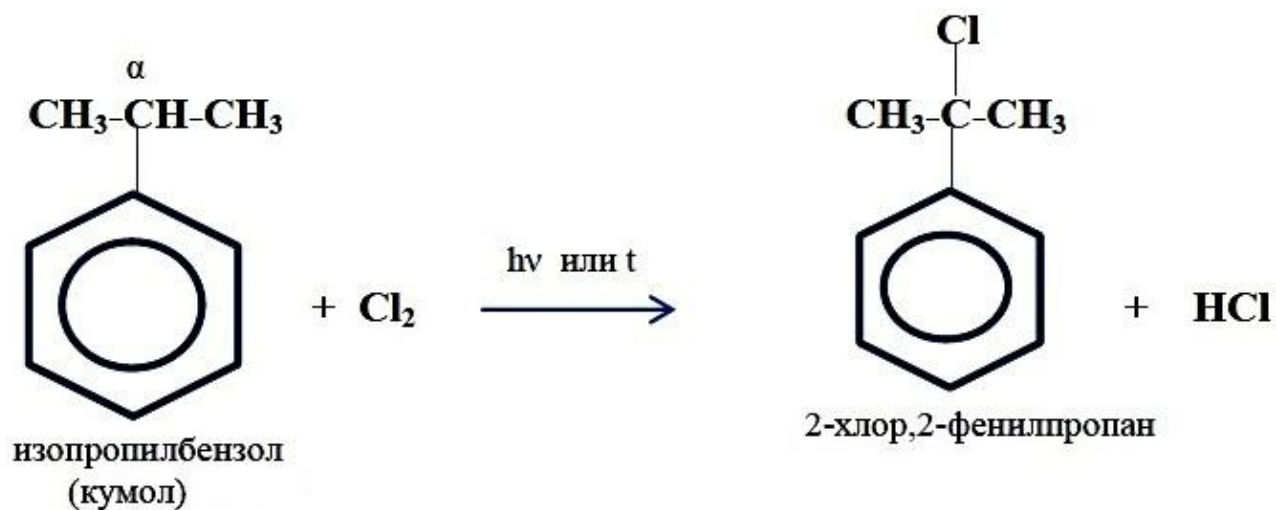
- N^+H_3
- NO_2
- SO_3H
- COH
- COOH
- COOR
- CN



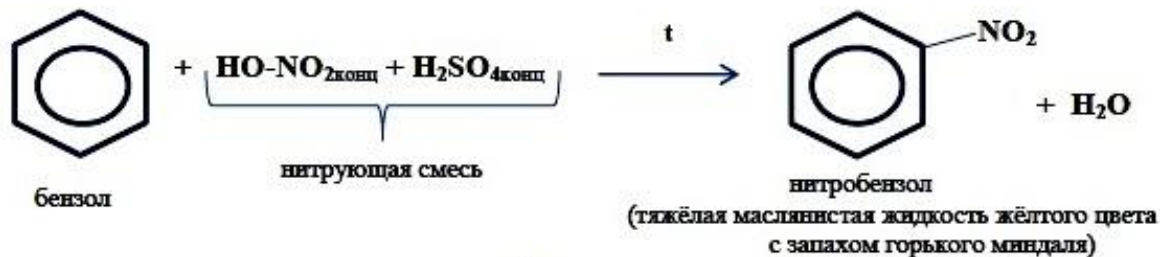
2. Галогенирование по α -атому С в боковой цепи (для гомологов бензола).



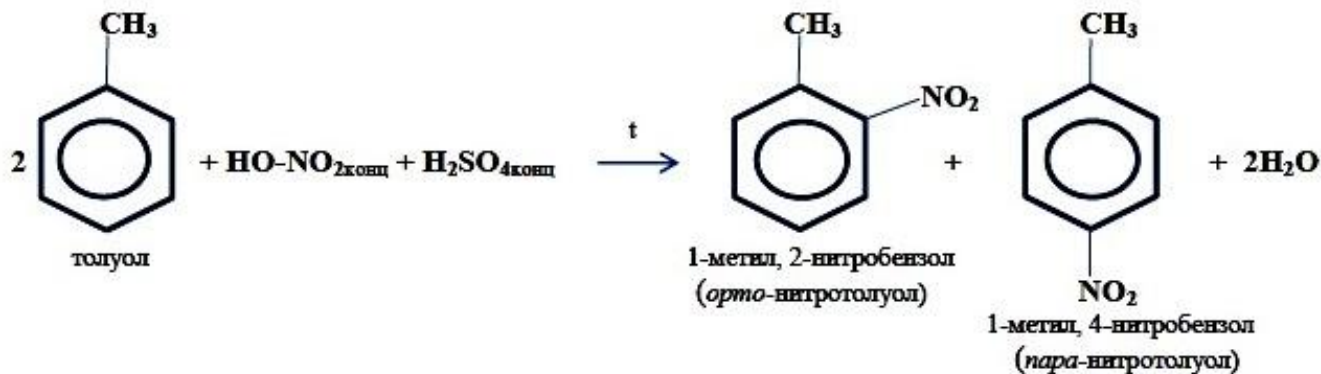
При продолжении галогенирования второй атом галогена снова встанет в α -положение.



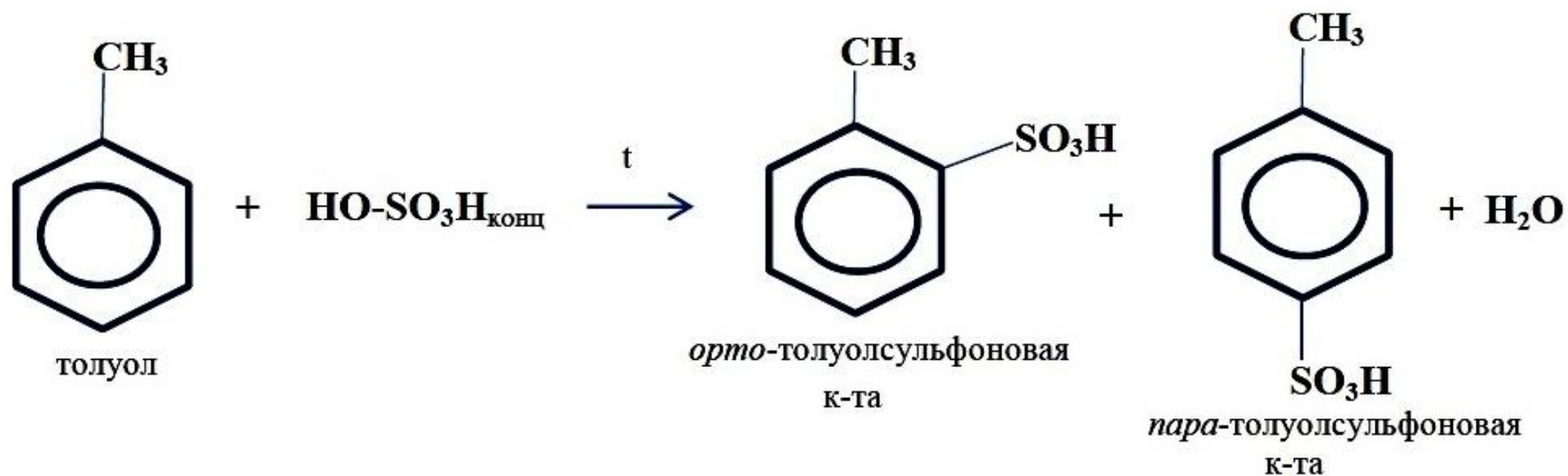
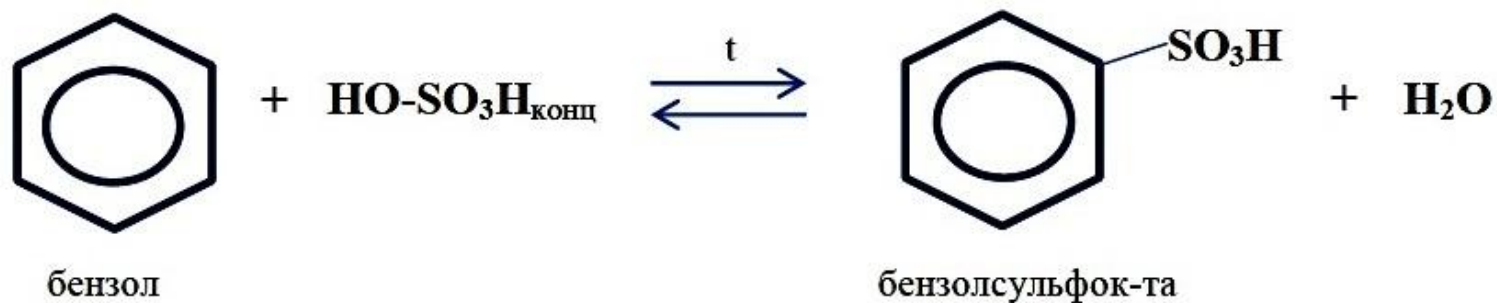
3. Нитрование.



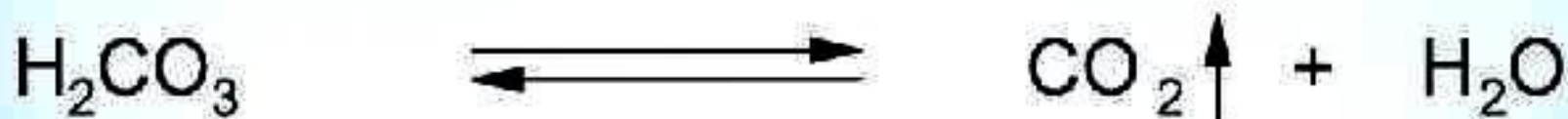
качественная р-ция на бензол



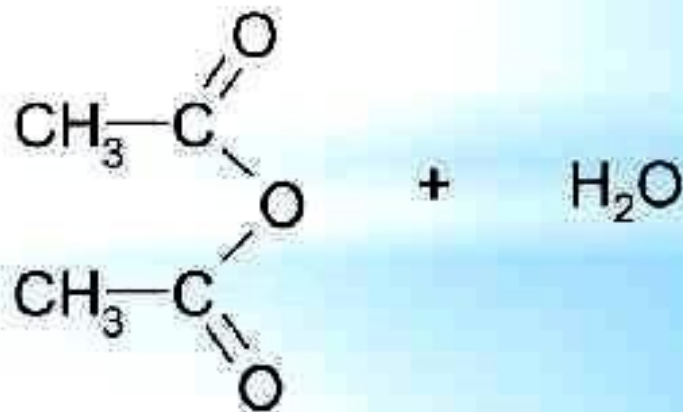
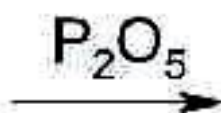
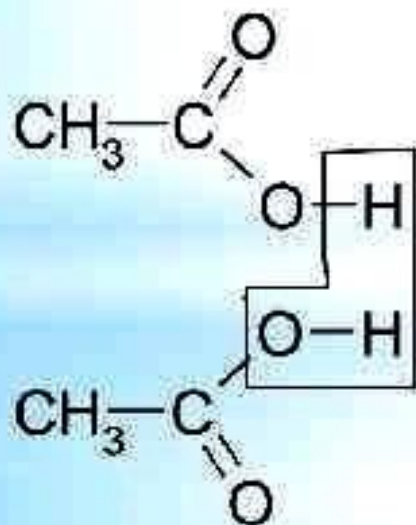
4. Сульфирование.



Ангидриды - соединения, образующиеся при отщеплении воды от кислот.

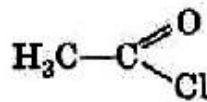


*угольный
ангидрид*



уксусный ангидрид

Галогенангидриды — продукт замещения гидроксильной группы в кислоте на атом галогена.



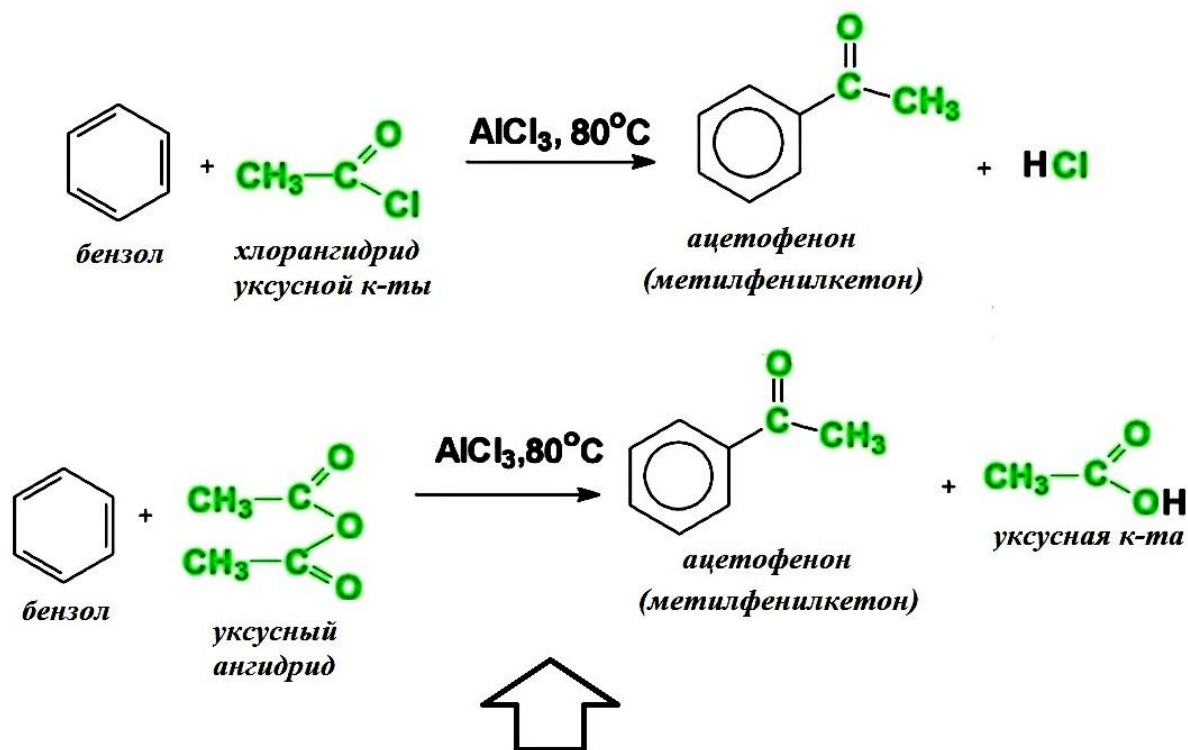
хлорангидрид
уксусной кислоты
(ацетилхлорид)



бромангидрид
бензойной кислоты
(бромистый бензоил
или бензоилбромид)

5. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу - введение в бензольное кольцо ацильной

группы $R-C(=O)-$:



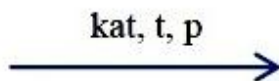
способ получения ароматических кетонов

Р-ЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ - проходят в жёстких условиях с полным разрушением ароматического кольца.

1. Гидрирование.



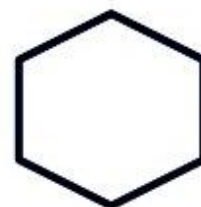
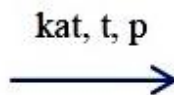
бензол



циклогексан



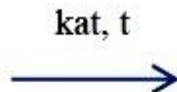
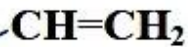
метилбензол (толуол)



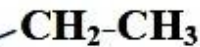
метилциклогексан



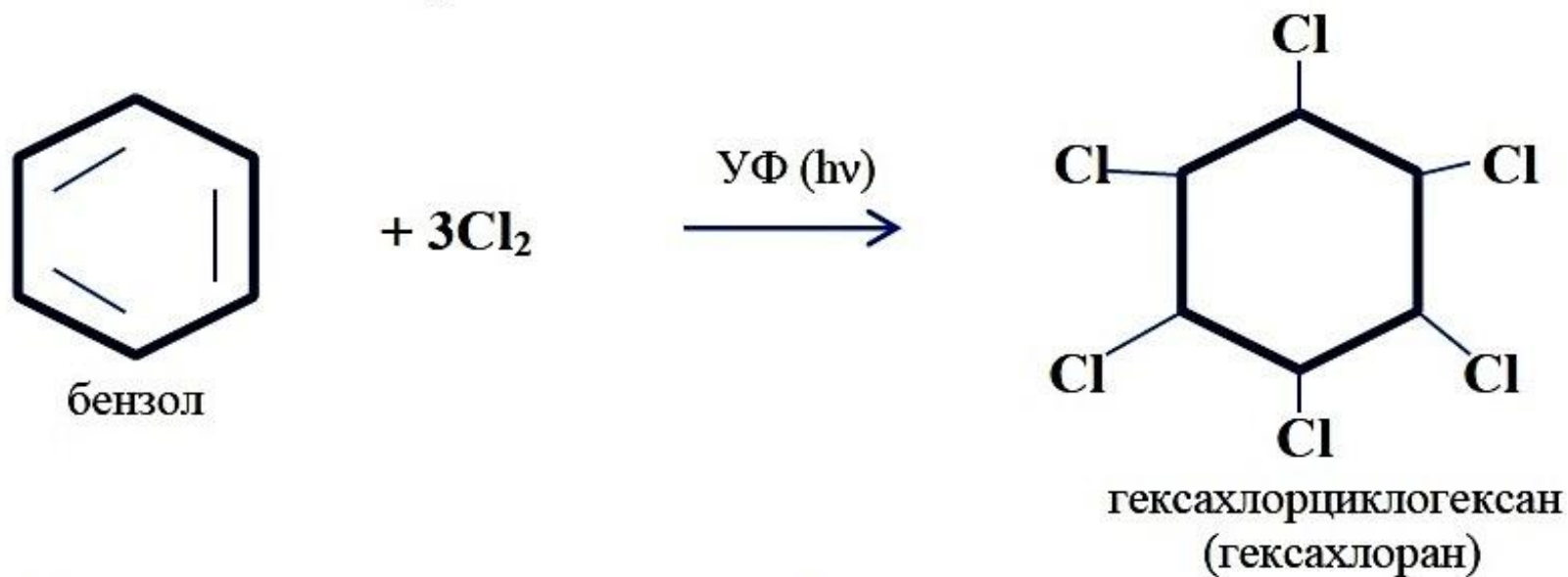
винилбензол (стирол)



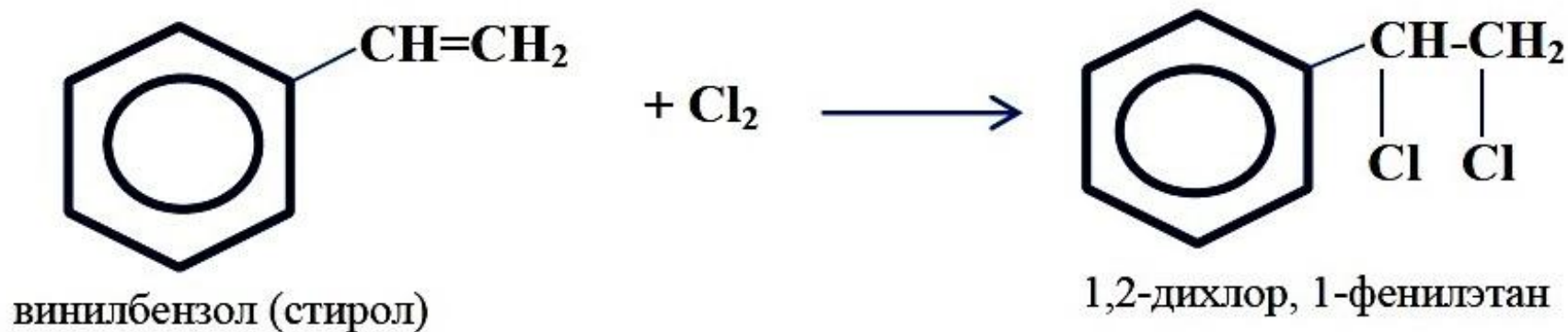
этилбензол



2. Галогенирование.

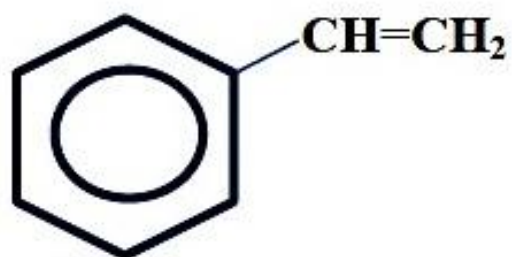


Бензол не присоединяет бром!

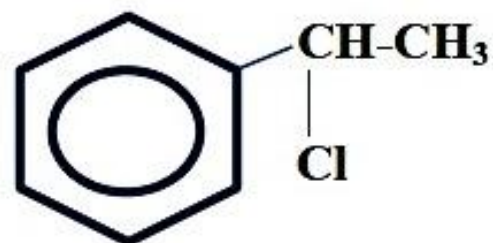


3. Гидрогалогенирование.

Бензол не присоединяет галогеноводороды!



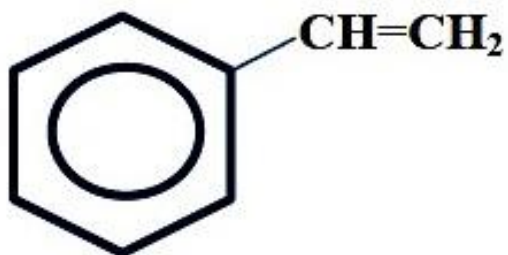
винилбензол (стирол)



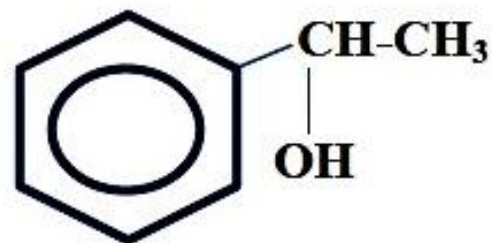
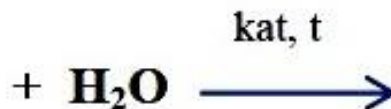
1-хлор,1-фенилэтан

4. Гидратация.

Бензол не присоединяет воду!

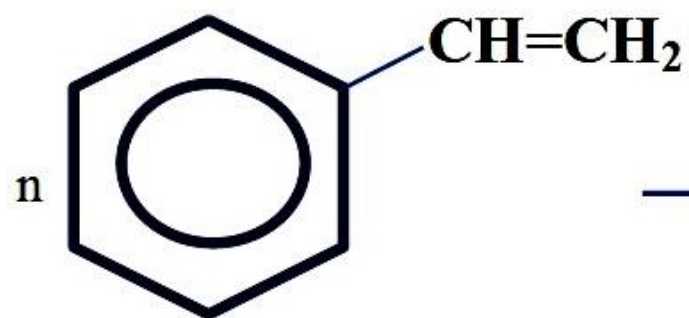


винилбензол (стирол)

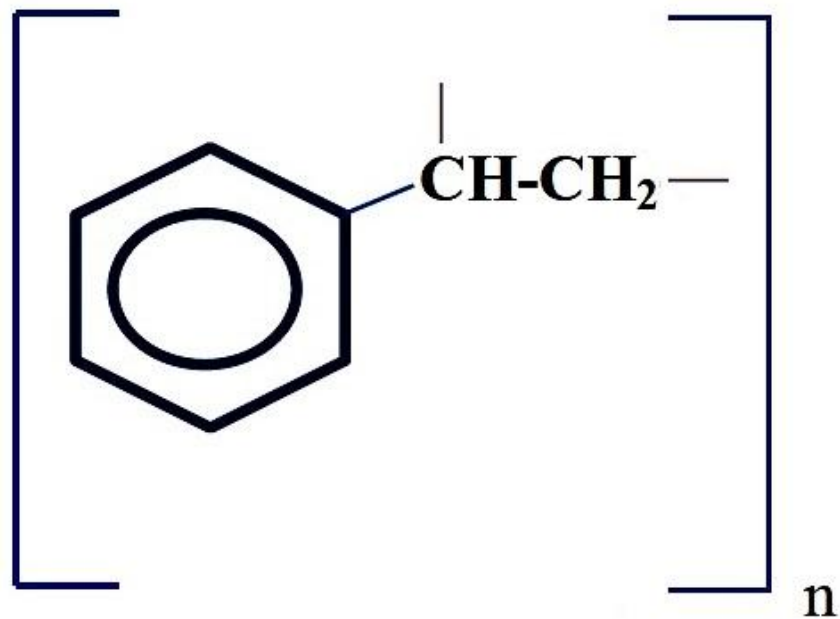


1-фенилэтан, ол-1

5. Полимеризация.



винилбензол (стирол)



полистирол

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

1. Окисление KMnO_4 .

Бензол не окисляется перманганатом калия даже в довольно жестких условиях!

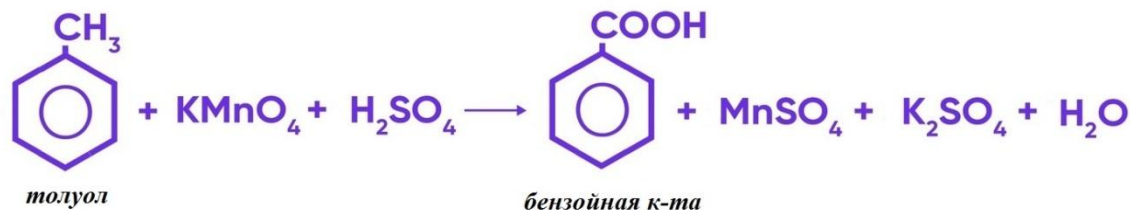
Однако гомологи бензола могут быть окислены раствором перманганата калия в нейтральной среде до бензоата калия:



Какой бы длинной ни была углеродная цепь заместителя, всегда происходит её разрыв после первого атома С и первый атом окисляется до карбоксильной группы с образованием бензойной к-ты. Оставшаяся часть молекулы окисляется до соответствующей карбоновой к-ты (если это один атом С, он окисляется до муравьиной к-ты, которая распадается на CO_2 и H_2O):



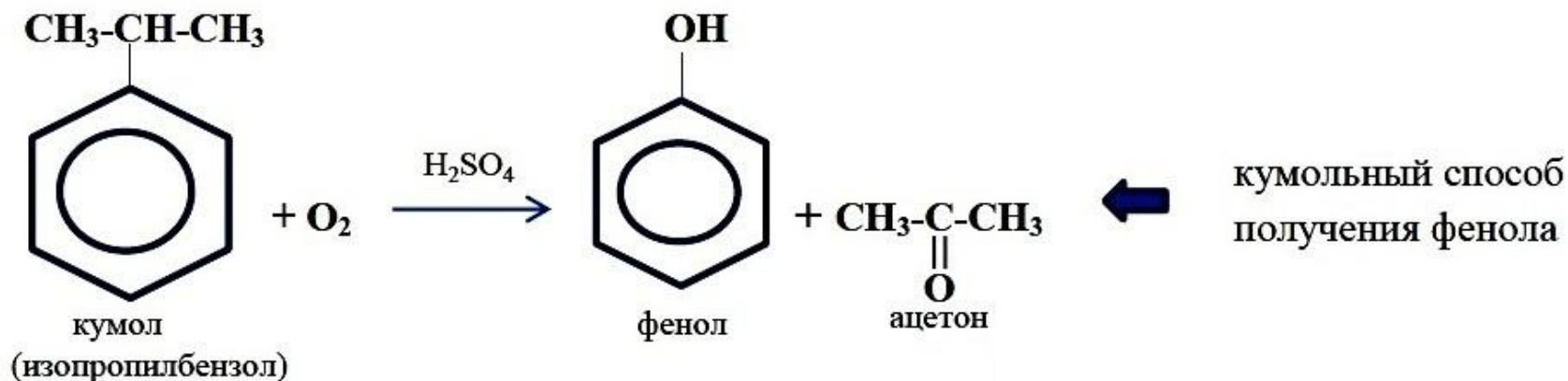
Окисление homologов бензола перманганатом или дихроматом калия в кислой среде приводит к образованию бензойной кислоты:



Окисление гомологов бензола перманганатом калия в щелочной среде приводит к образованию бензоата калия (подобно нейтральной среде):

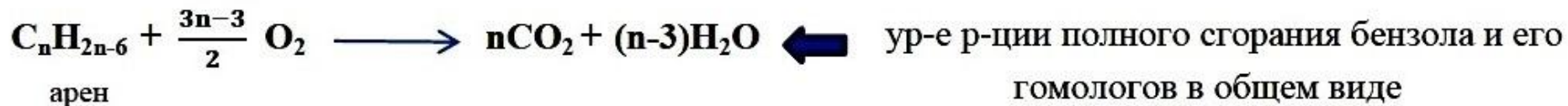


2. Окисление кумола кислородом воздуха в присутствии H_2SO_4 .



3. Горение (полное окисление).

Бензол и его гомологи, как и **все УВ**, сгорают до CO_2 и H_2O .



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

I. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

1. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ



2. НИТРОВАНИЕ

!качественная р-ция на бензол!

3. СУЛЬФИРОВАНИЕ

4. АЦИЛИРОВАНИЕ

5. АЛКИЛИРОВАНИЕ



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

II. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

(t, kat, p, полное разрушение ароматического кольца)

1. ГИДРИРОВАНИЕ

2. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ **!Бензол не присоединяет бром!**

3. ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ **!Бензол не присоединяет галогеноводороды!**

4. ГИДРАТАЦИЯ **!Бензол не присоединяет воду!**

5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

III. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

1. ОКИСЛЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ !Бензол перманганатом калия не окисляется!



**ОКИСЛЕНИЕ В НЕЙТРАЛЬНОЙ
ИЛИ СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ
СОЛИ КАРБОНОВЫХ К-Т, MnO_2 , KOH**



**ОКИСЛЕНИЕ В КИСЛОЙ СРЕДЕ
КАРБОНОВЫЕ К-ТЫ, K_2SO_4 , $MnSO_4$, H_2O**



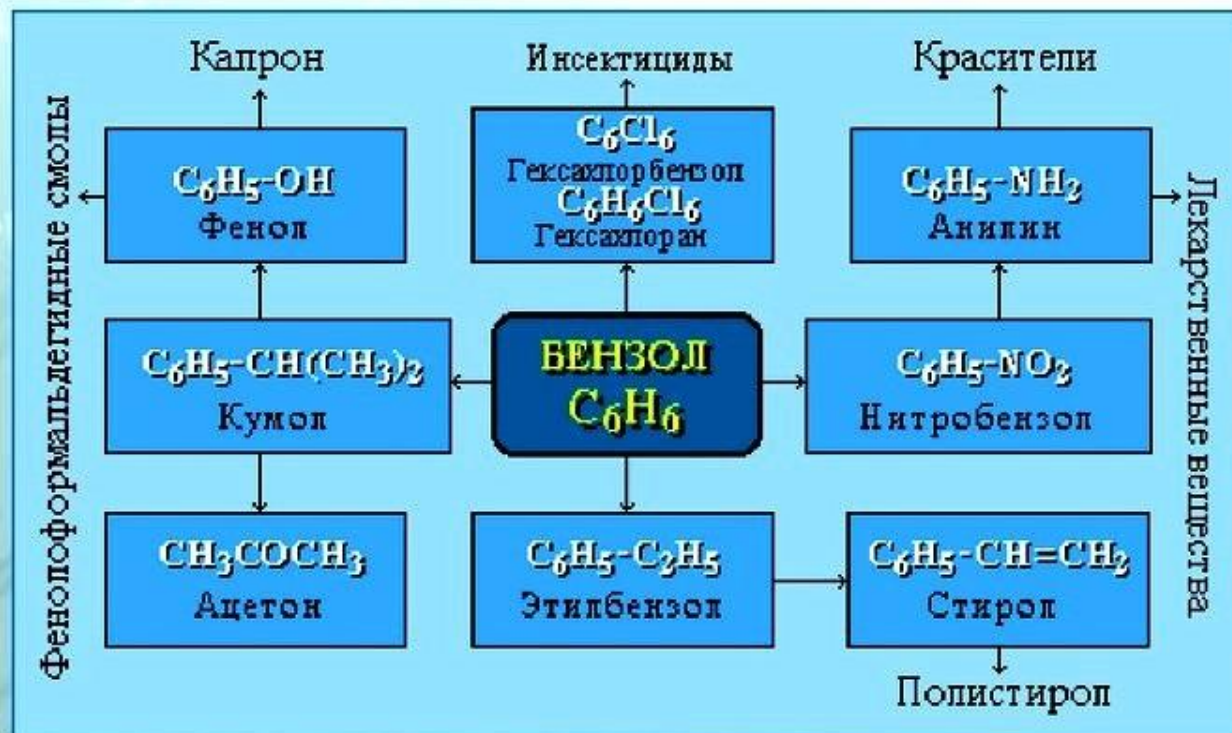
**ОКИСЛЕНИЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ
СОЛИ КАРБОНОВЫХ К-Т, K_2MnO_4 , H_2O**

2. ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ К-ТЫ

3. ПОЛНОЕ ОКИСЛЕНИЕ - ГОРЕНИЕ

Применение аренов

Наибольшее практическое значение имеет бензол:



Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое ароматические углеводороды?
2. Общая формула аренов?
3. Строение молекулы бензола.
4. Формулы и названия основных ароматических соединений?
5. Примеры ароматических радикалов?
6. Изомерия и номенклатура гомологов бензола?
7. Физические свойства аренов?
8. Источники промышленного получения аренов? Что такое каменноугольная смола? Что такое коксование? Что такое кокс?
9. Что такое каталитический риформинг?
10. Что такое ориентанты I и II рода?
11. Качественные реакции на бензол?
12. Что такое ангидриды? Что такое галогенангидриды?
13. Что такое ацилирование?