

Ароматически е углеводороды (Арены)

История открытия бензола



Впервые бензол описал немецкий химик **Иоганн Глаубер**, который получил это соединение в 1649 году в результате перегонки каменноугольной смолы.

Состав и название не были известны.

История открытия бензола



«Второе рождение» бензола
Майкл Фарадей получил бензол в начале 19в. Из светильного газа (получали из китового и трескового жира).

Назвал **«карбюрированный водород»**

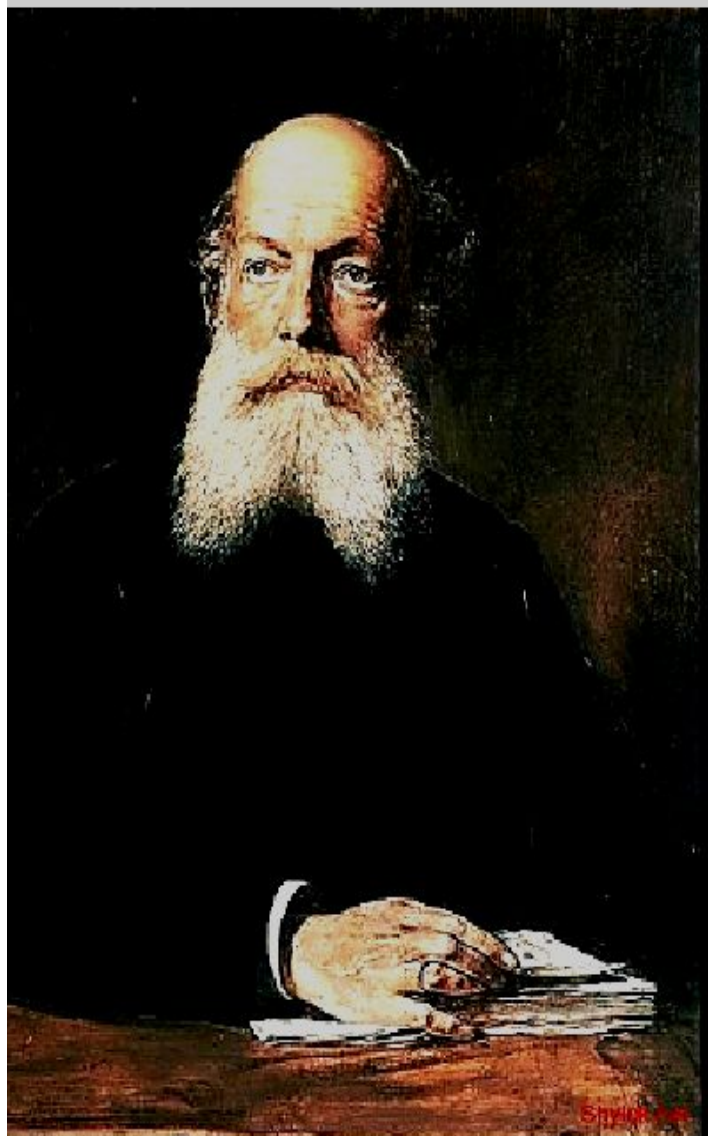
C_6H_6 – бензол

- ненасыщенный углеводород;
- раствор перманганата и бромной воды не обесцвечивается;

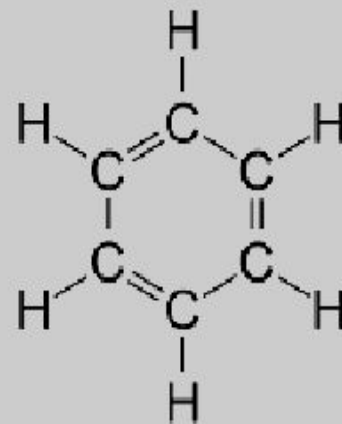
Опыт. Изучение отношения бензола к бромной воде и раствору перманганата калия

- при гидрировании бензола образуется циклогексан \Rightarrow бензол имеет циклическое строение.

Фридрих Август Кекуле



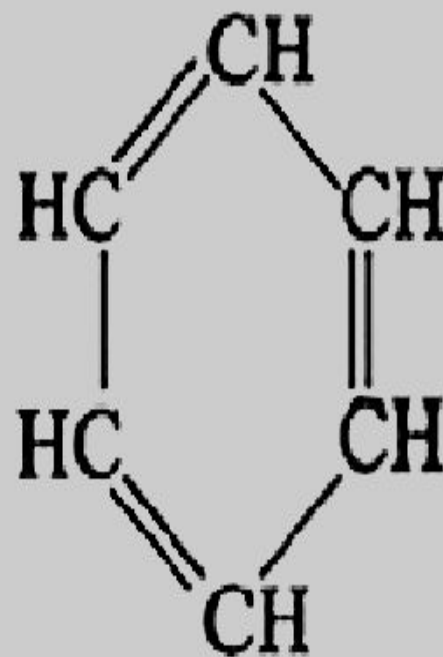
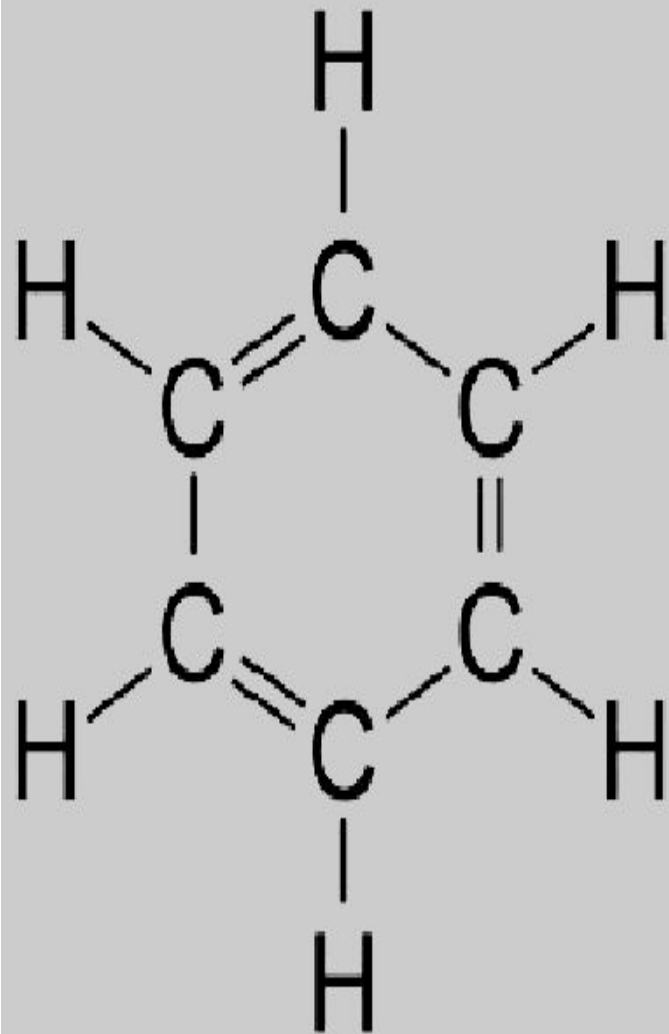
А.Кекуле предположил, что бензол имеет циклическое строение, в молекуле которого чередуются двойные и одинарные связи.



Холодной ночью 1865 года Кекуле задремал дома у камина и увидел удивительный сон, о котором впоследствии рассказывал так: *«Перед моими глазами прыгали атомы, они сливались в более крупные структуры, похожие на змей. Как замороженный, я следил за их танцем, как вдруг одна из «змей» схватила себя за хвост и дразняще затанцевала перед моими глазами. Будто пронзенный молнией, я проснулся: структура бензола представляет из себя замкнутое*

кольцо»

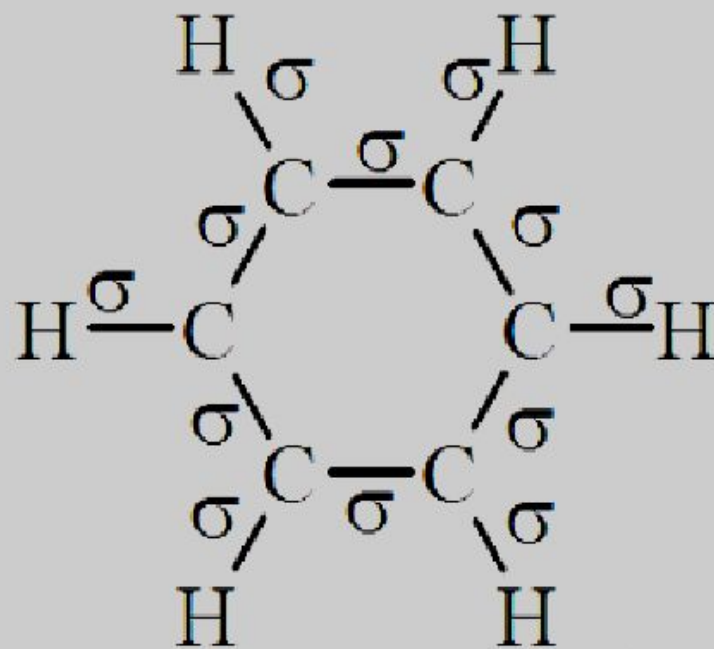
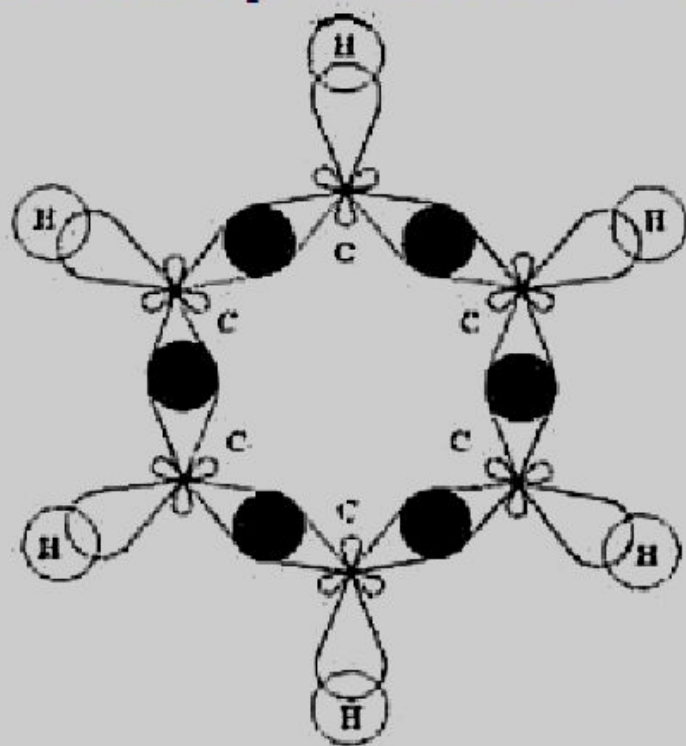
Формула Кекуле



или



Электронное строение бензола

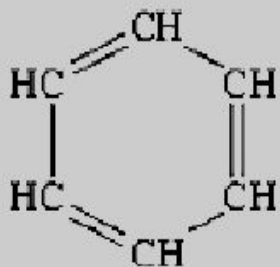


Атом С в молекуле бензола находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Т.е. каждый атом углерода имеет 3 гибридных облака, которые лежат в одной плоскости по углом 120° . Т.е. шесть атомов углерода образуют правильный шестиугольник.

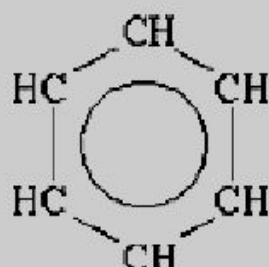
Строение бензола

π -электронное облако способствует выравниванию связей в молекуле бензола: 0,139 нм.

Значит, в молекуле бензола нет чередования простых и двойных связей, а существует особая связь – **“полуторная”** или **ароматическая связь**.



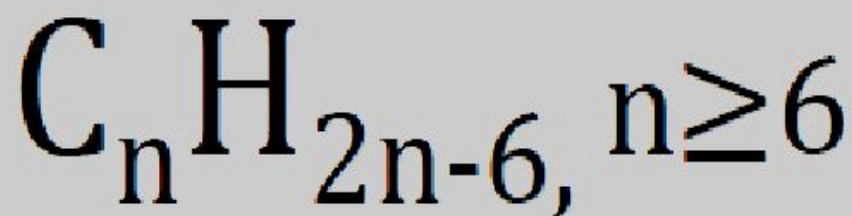
Формула Кекуле



Формула Полинга

Бензольное кольцо (ядро) – циклическая группа атомов углерода с особым характером связей.

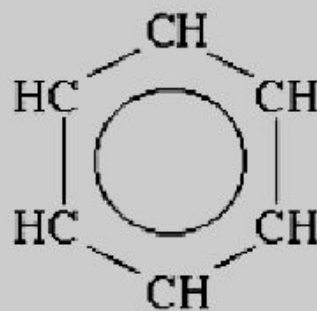
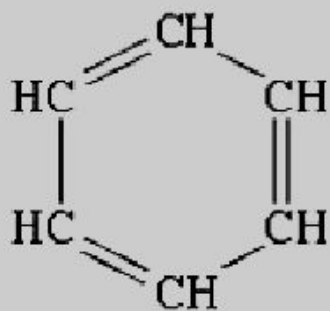
Ароматические углеводороды (арены) – это органические соединения, в молекулах которых имеется одно или несколько бензольных колец.



Моноядерные арены

Моноядерные арены – имеют одно бензольное кольцо.

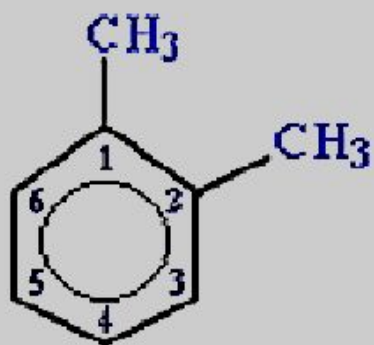
C_6H_6 – бензол, родоначальник гомологического ряда аренов.



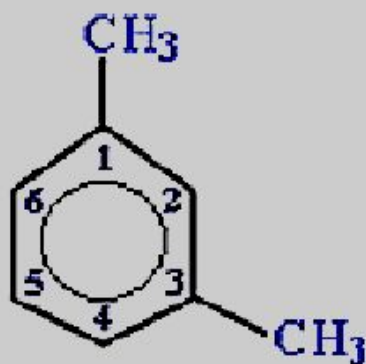
Изомерия гомологов бензола

I. Структурная изомерия

1. Изомерия положения заместителей.



1,2-диметилбензол
орто-ксилол
(*о*-ксилол)



1,3-диметилбензол
мета-ксилол
(*м*-ксилол)



1,4-диметилбензол
пара-ксилол
(*п*-ксилол)

Физические свойства бензола

C_6H_6 – легкокипящая ($t_{кип} = 80,1^{\circ}C$), бесцветная жидкость, не растворяется в воде, с резким характерным запахом. Токсичен!

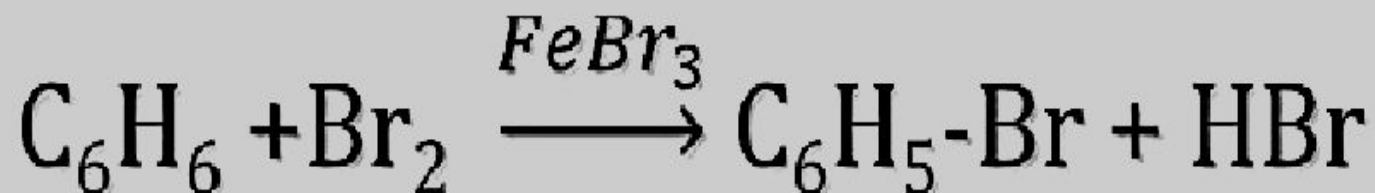
Бензол – яд, действует на почки, изменяет формулу крови (при длительном воздействии), может нарушать структуру хромосом.

Большинство ароматических углеводородов опасны для жизни, токсичны.

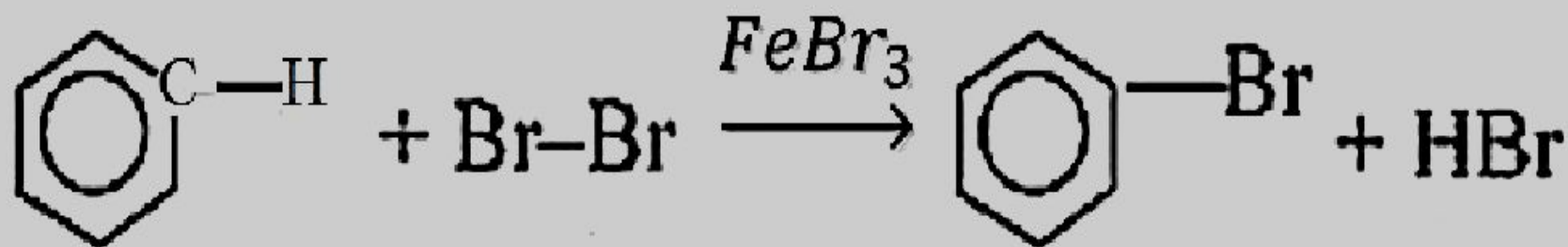
Химические свойства бензола

I. Реакции замещения S_E

1. Галогенирование: [Опыт. Бромирование бензола](#)

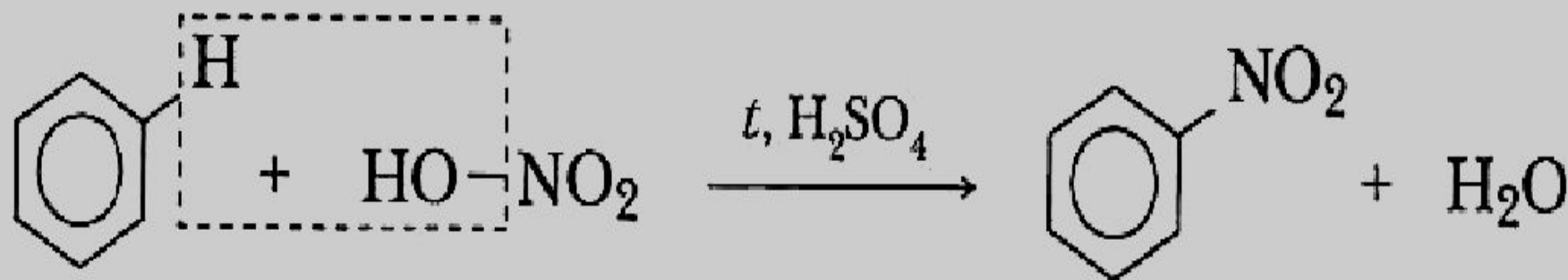
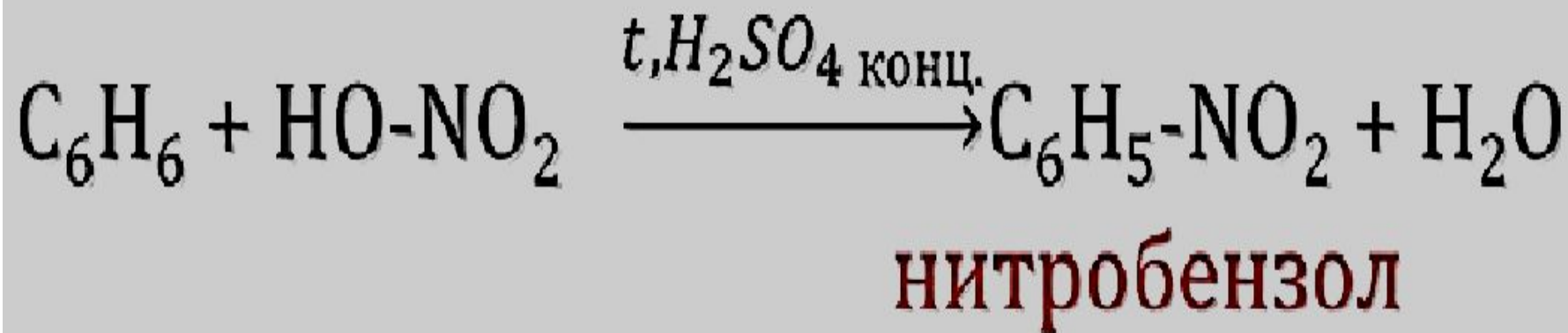


бромбензол



бромбензол

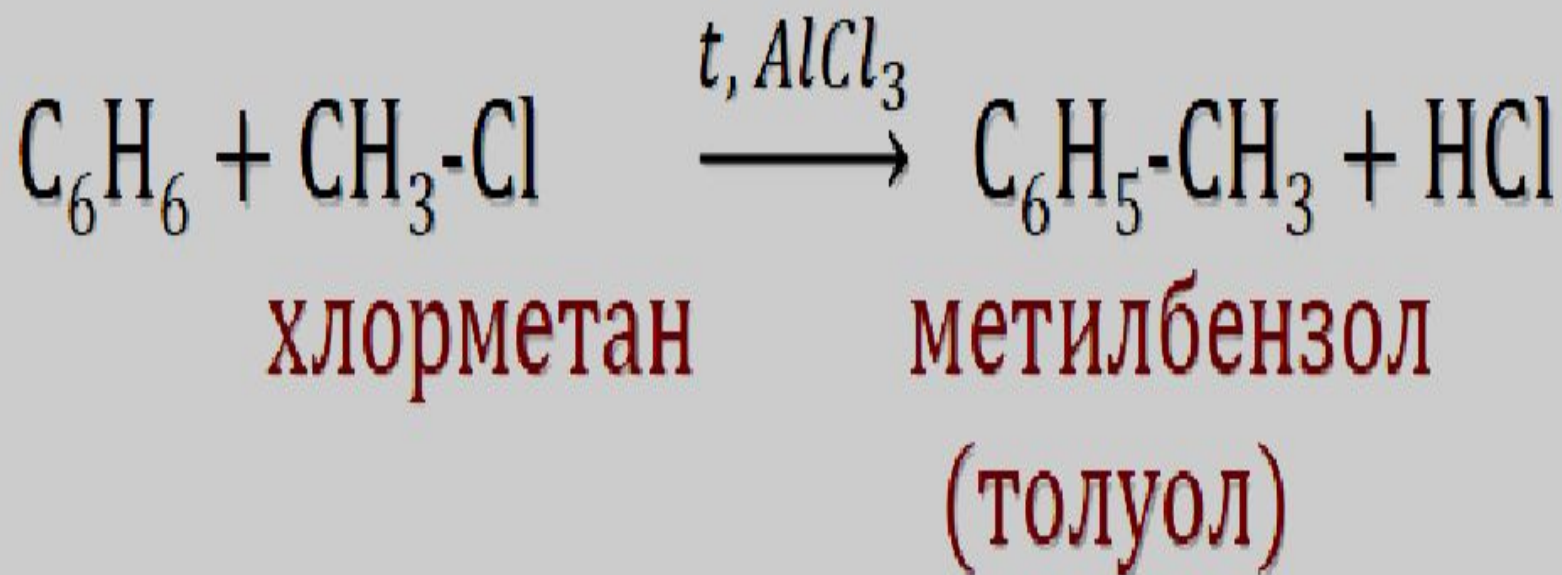
2. Нитрование (действие нитрующей смеси:
конц. H_2SO_4 и HNO_3)



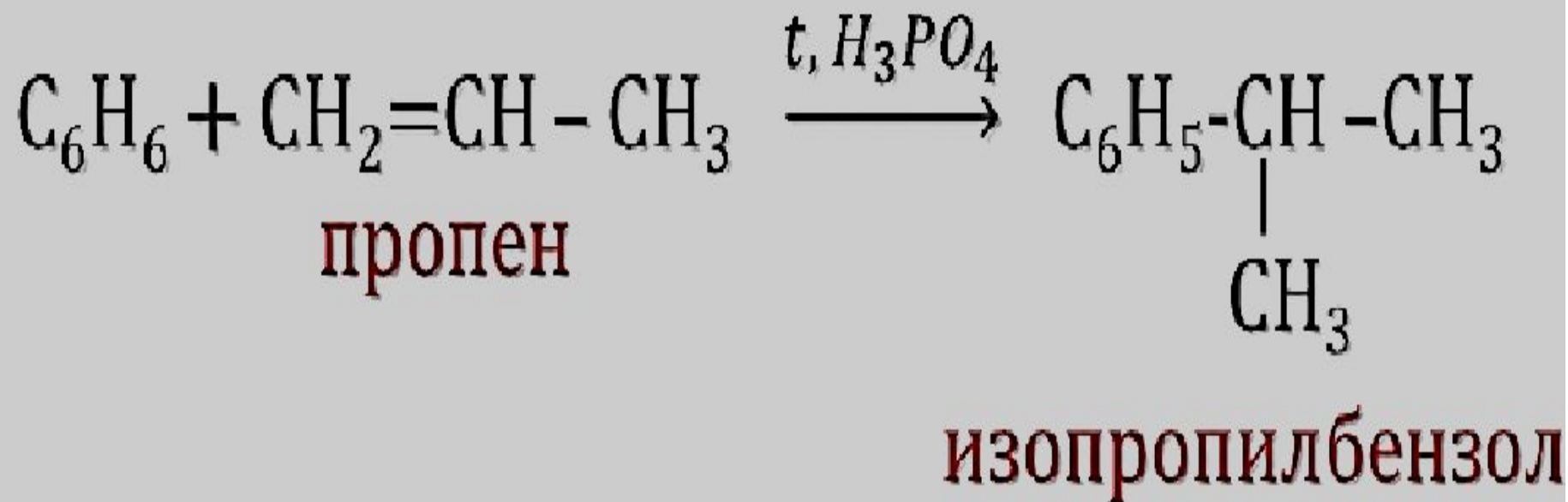
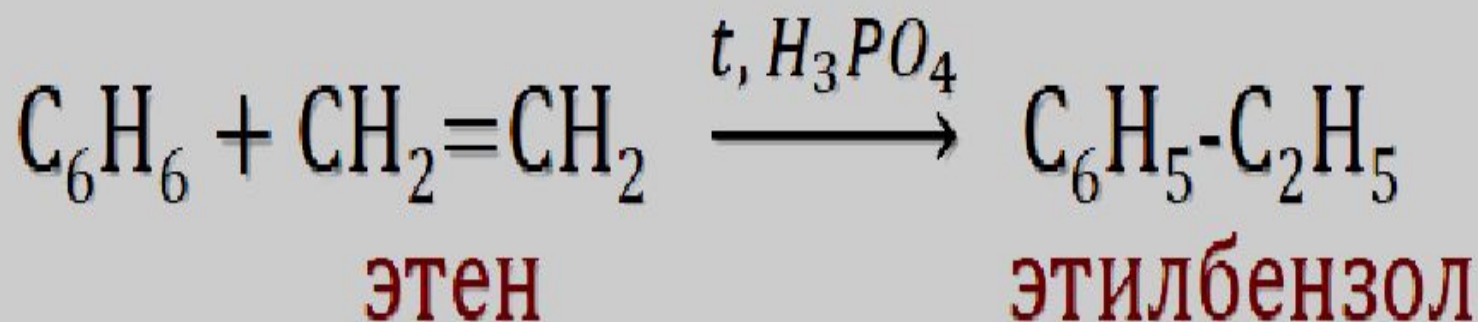
Тяжелая жидкость, запах горького миндаля

3. Алкилирование - получение гомологов бензола. Реакция Фриделя -Крафтса.

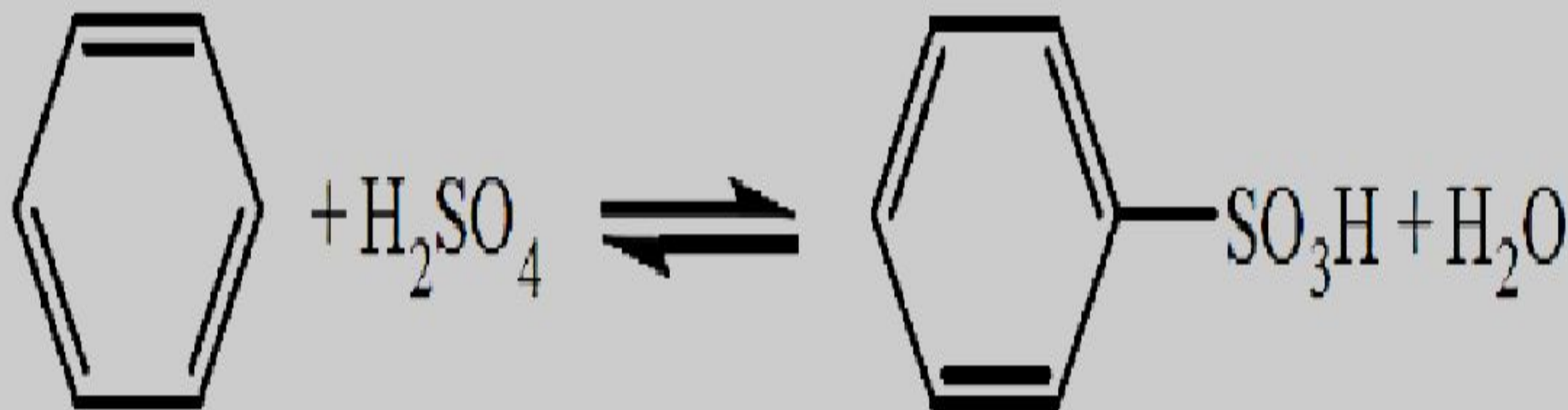
- галогеналканами:



- алкенами:



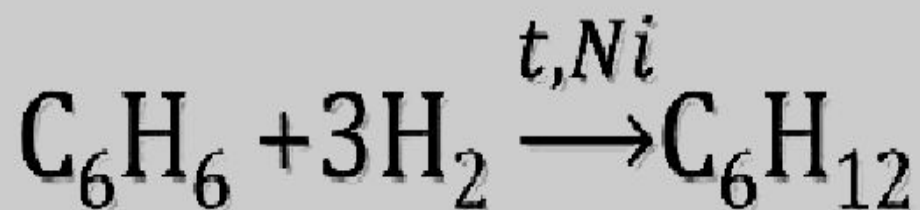
4. Сульфирование - взаимодействие с серной кислотой.



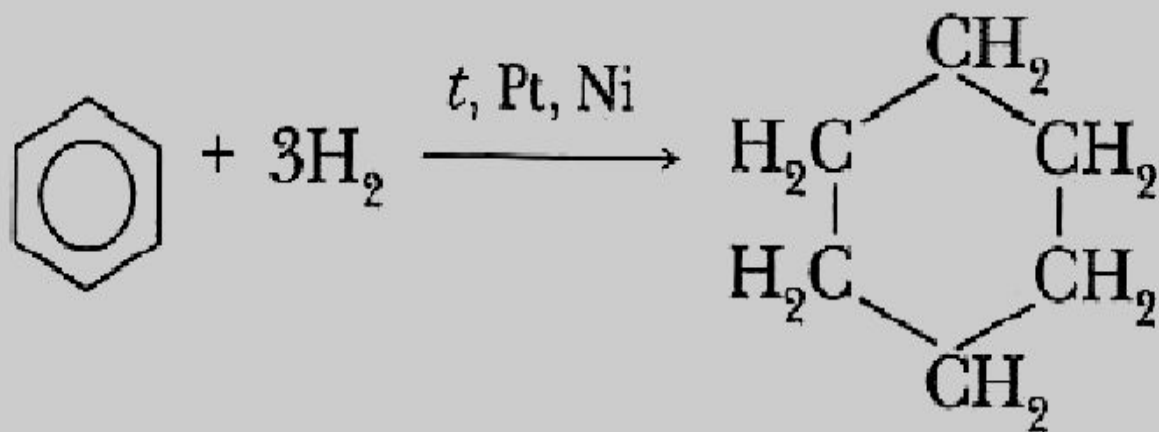
бензолсульфо кислота

II. Реакции присоединения (в жестких условиях).

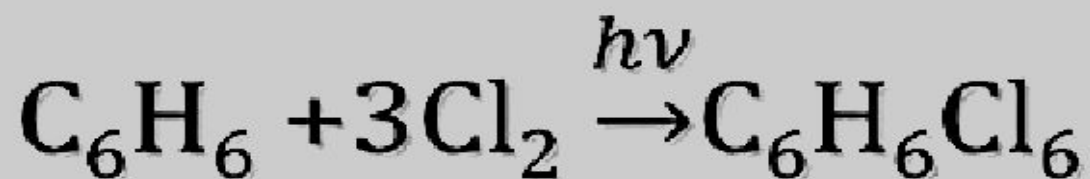
1. Гидрирование



циклогексан

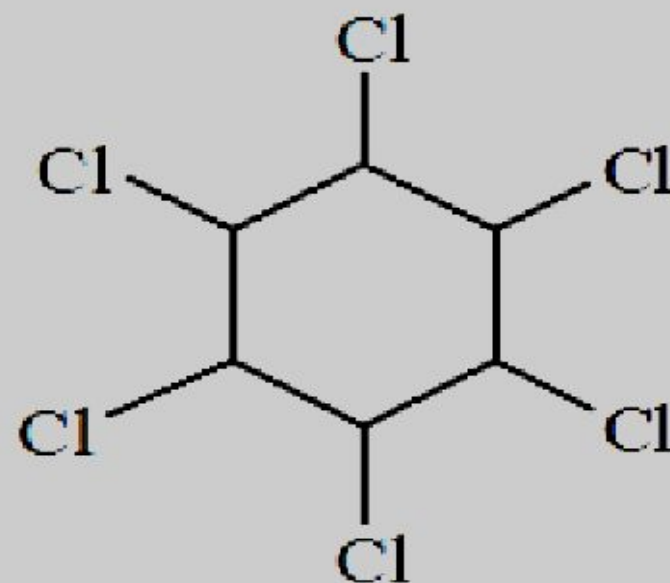
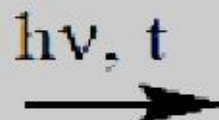
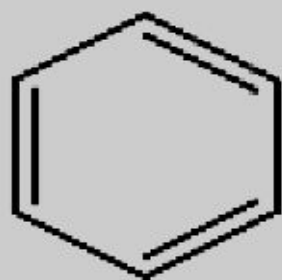


2. Галогенирование Опыт. Хлорирование бензола (получение гексахлорана)



гексахлорциклогексан

гексахлоран



III. Реакции окисления

1. Горение (копящее пламя):



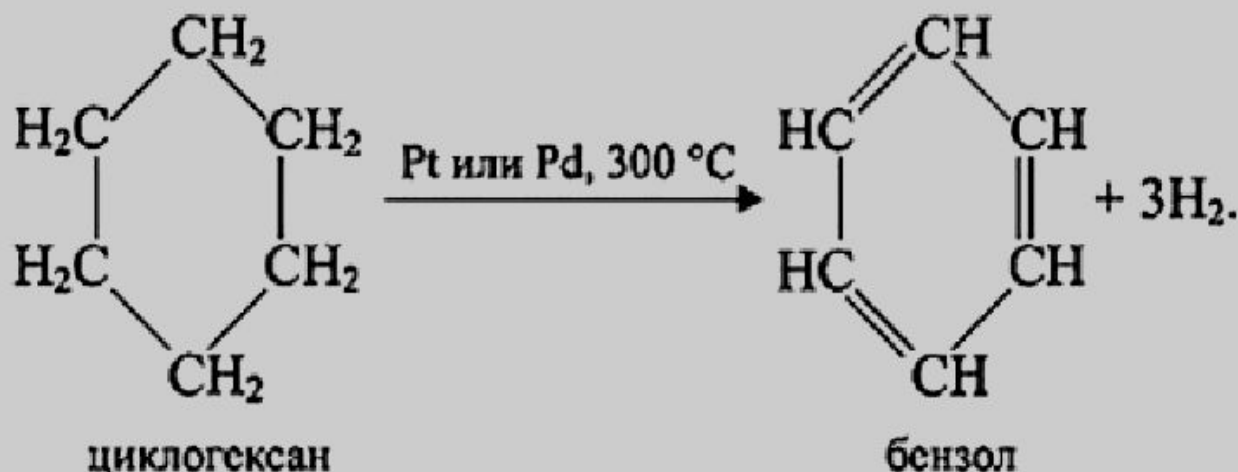
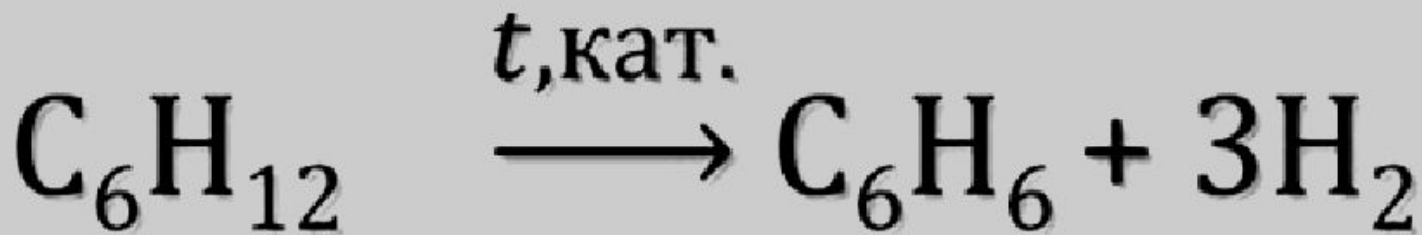
Опыт. Горение бензола

2. Бензол при обычных условиях **не** обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.

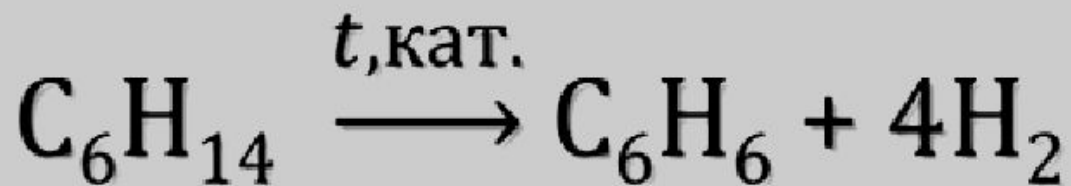
Получение бензола и его гомологов

1. Фракционная перегонка нефти и каменного угля.

2. Дегидрирование циклоалканов.

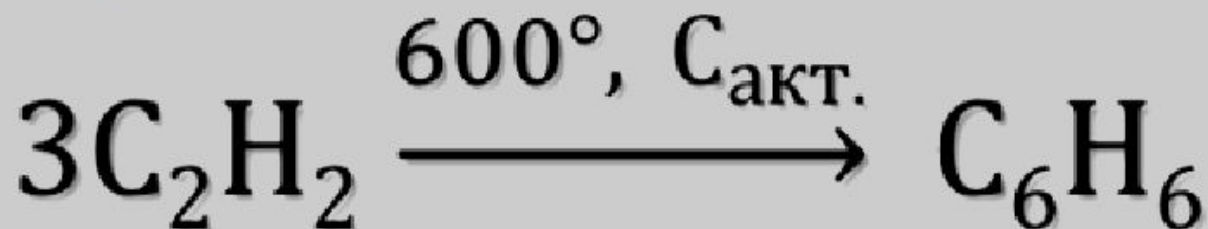


3. Риформинг (ароматизация) алканов.



4. Алкилирование бензола.

5. Тримеризация ацетилена.



6. Сплавление солей бензойной кислоты с твёрдыми щелочами.

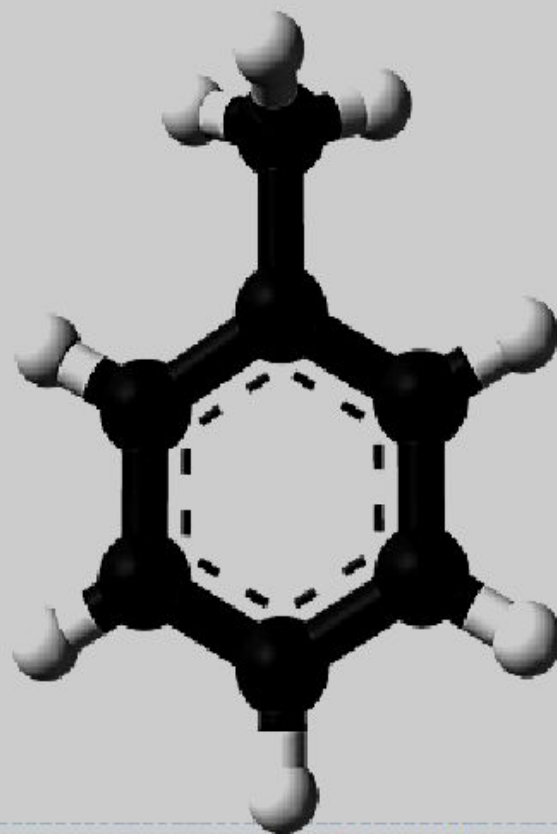


Применение

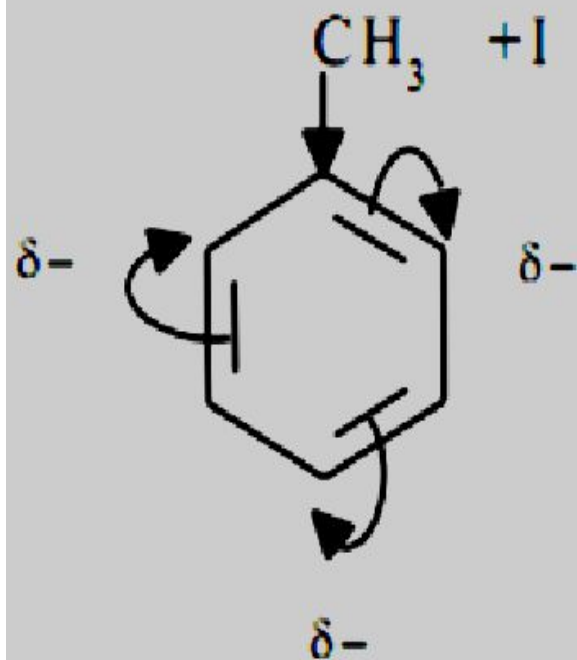
Бензол C_6H_6 хороший растворитель. Бензол в качестве добавки улучшает качество моторного топлива. Служит сырьем для получения многих ароматических органических соединений – нитробензола $C_6H_5NO_2$ (растворитель, из него получают анилин), хлорбензола C_6H_5Cl , фенола C_6H_5OH , стирола и т.д.

Толуол

Физические свойства: бесцветная жидкость со специфическим запахом.



Взаимное влияние атомов в молекуле толуола



Метильная группа (+ I) смещает электронную плотность в сторону бензольного кольца в положения 2,4,6.

Т.о. атомы Н в этих положениях становятся более подвижными и легко замещаются.

Химические свойства толуола

I. Реакции замещения

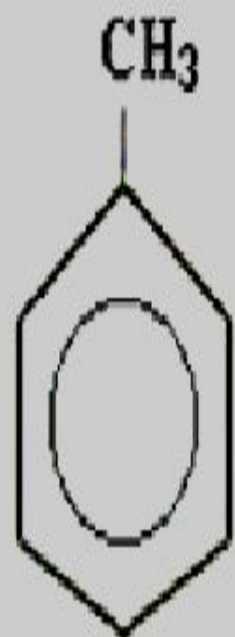
1. Нитрование: S_E

Гомолог бензола + азотная кислота (конц.)

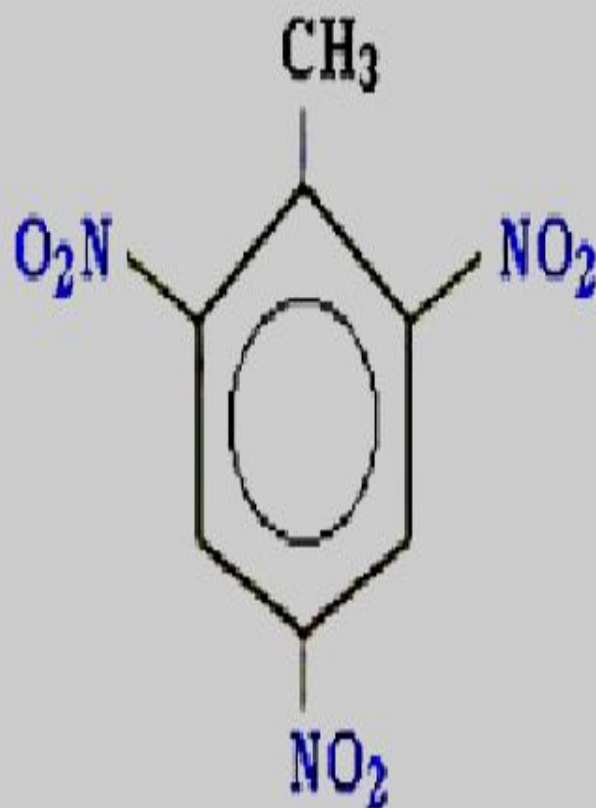
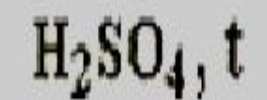
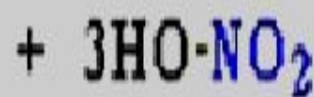
$\xrightarrow{H_2SO_4 \text{ конц.}}$ нитроарен + вода

- с образованием смеси орто- и пара-замещенных по отношению к радикалу продуктов;

- при избытке азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитроарен



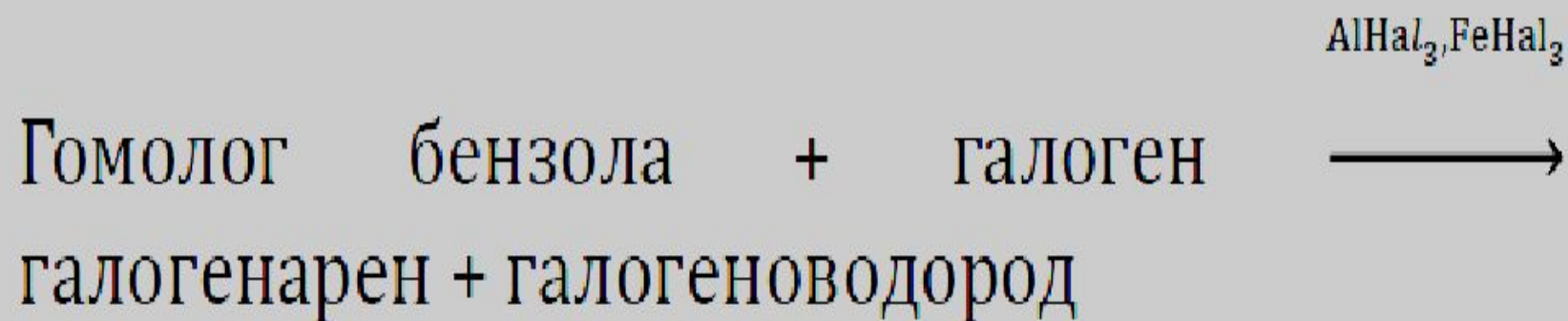
ТОЛУОЛ



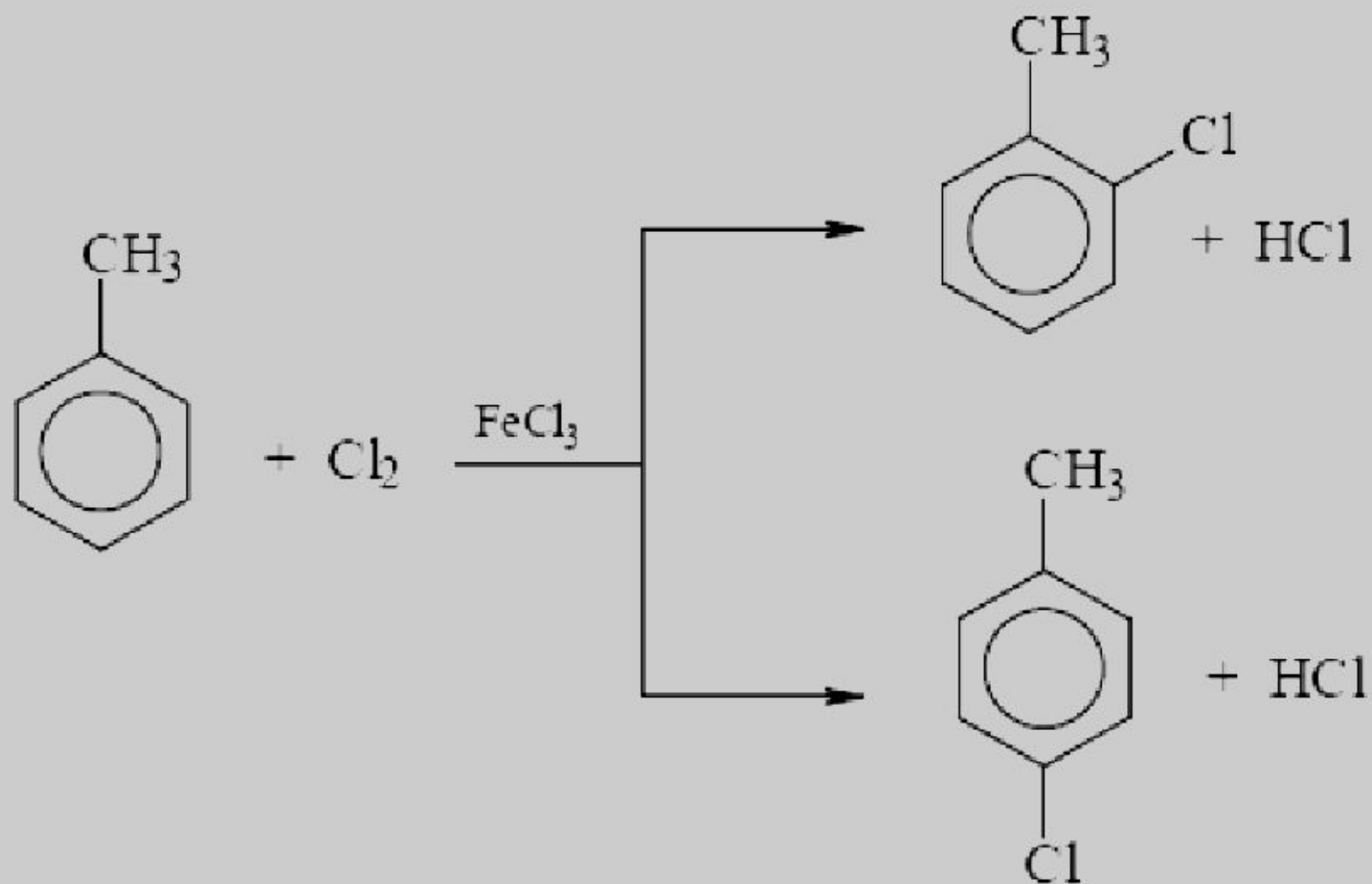
2,4,6-тринитротолуол

тротил, тол

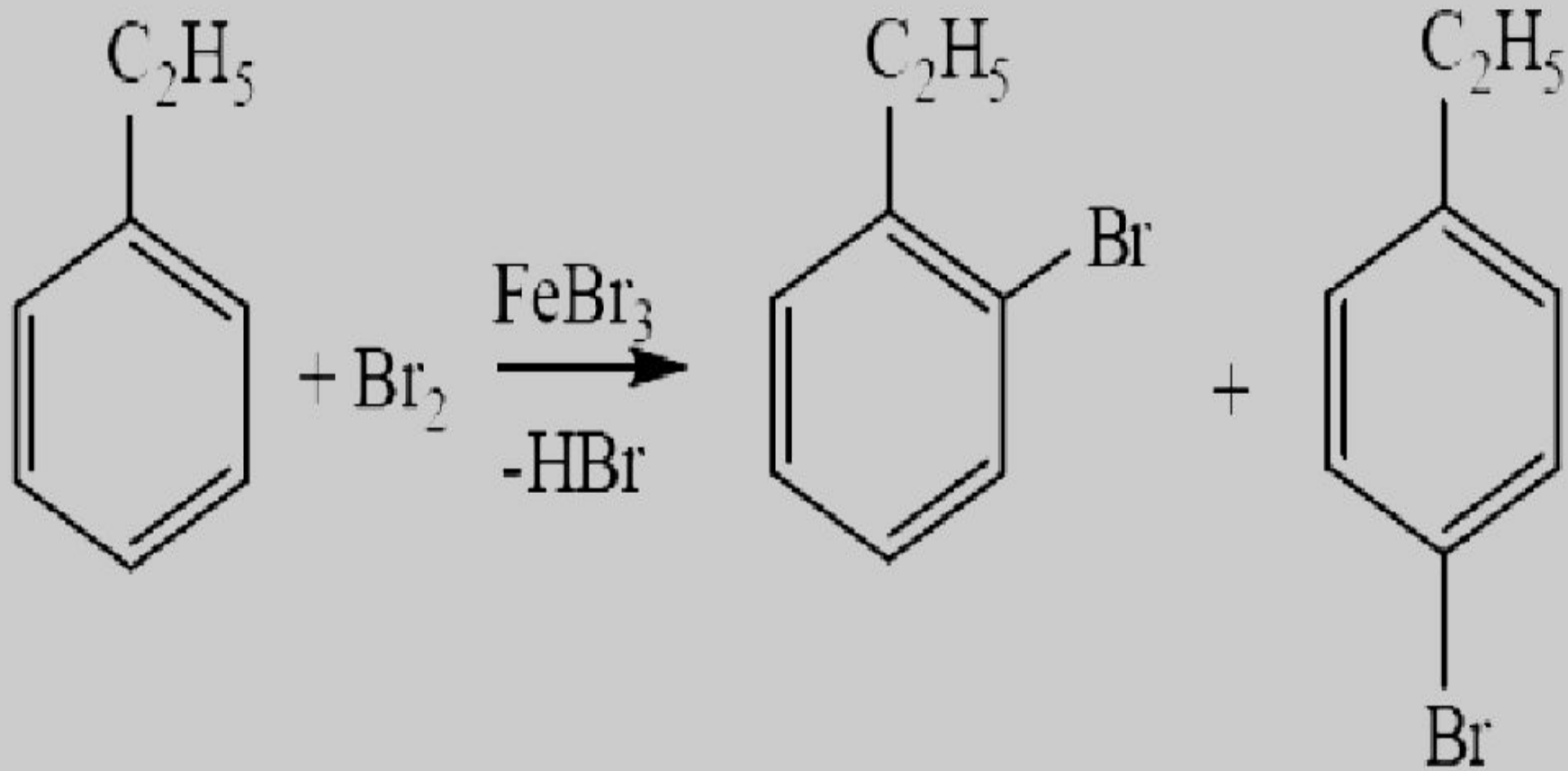
2. Галогенирование (в присутствии катализатора): S_E



- с образованием смеси орто- и пара-замещенных по отношению к радикалу продуктов;
- при избытке Hal образуется 2,4,6-тригалогенарен

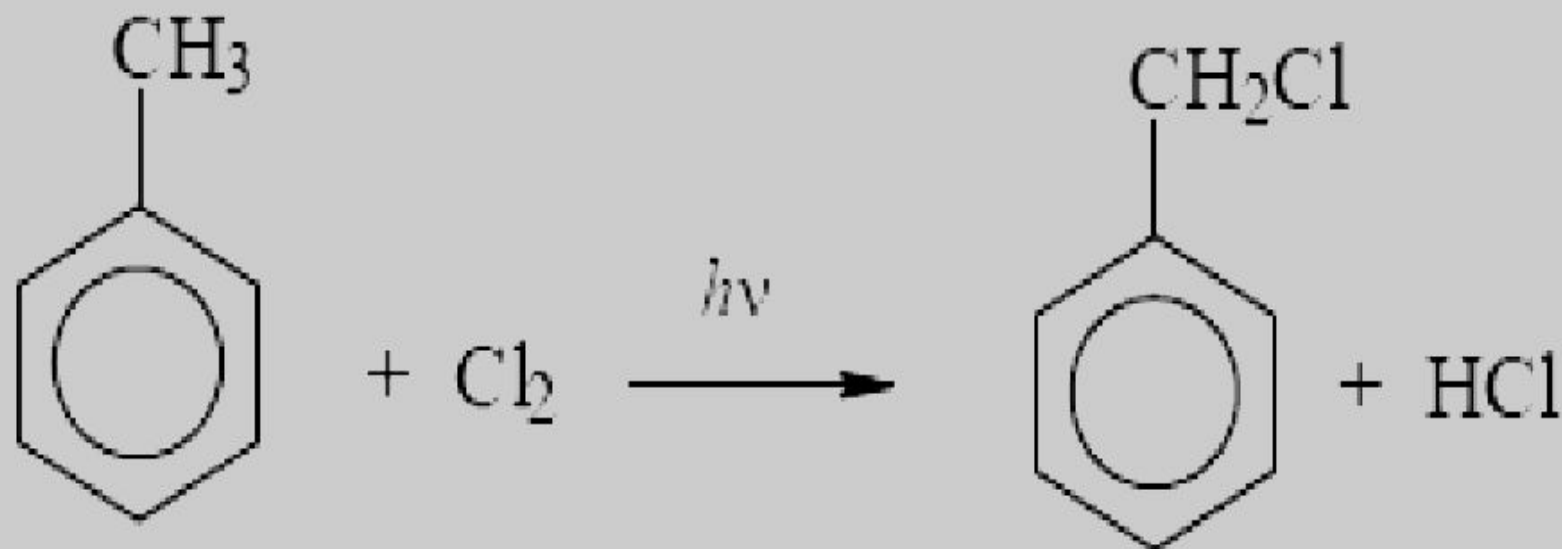


Образуется смесь орта, пара монохлорпроизводных

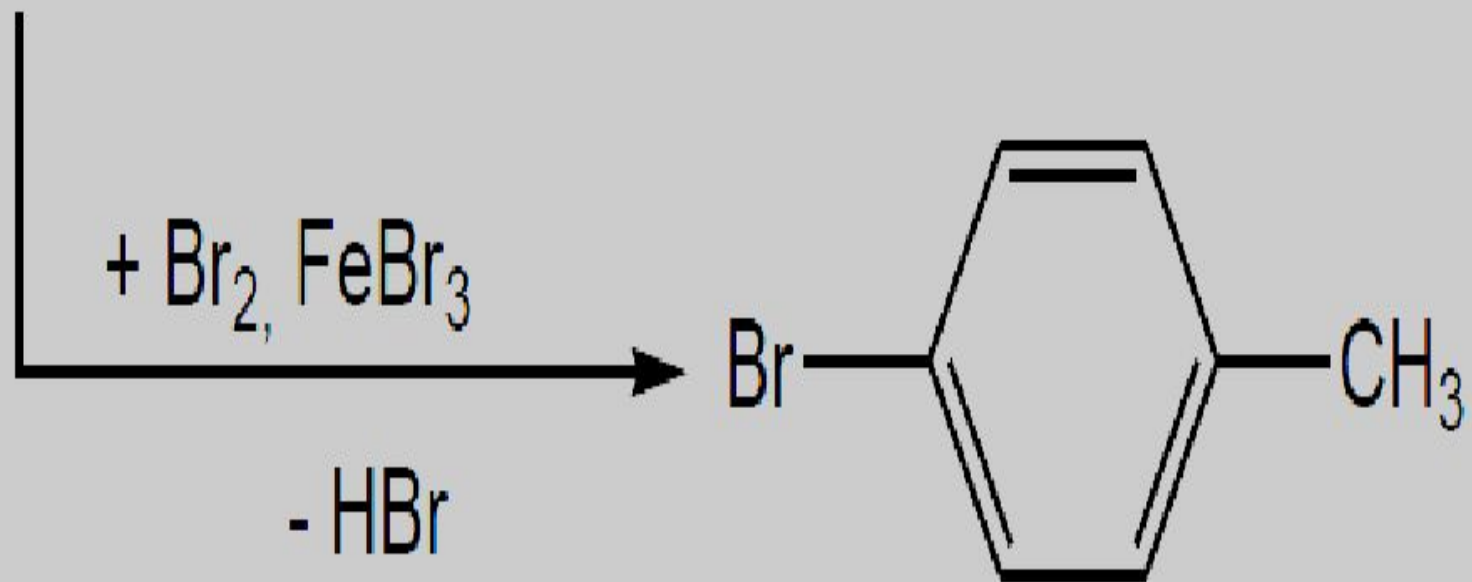
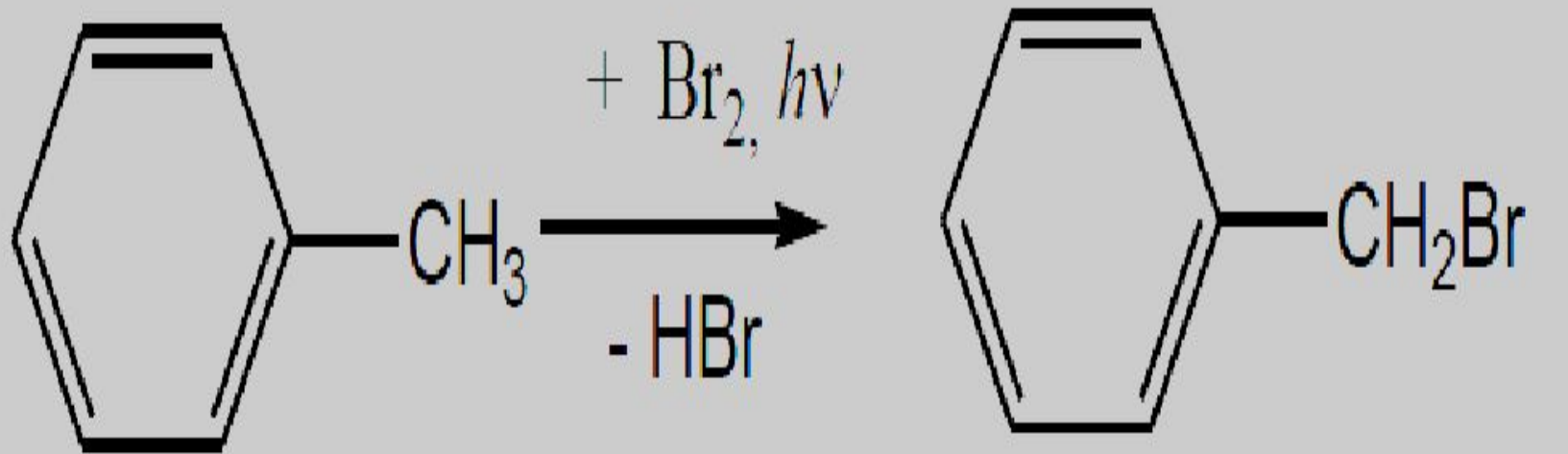


Бромирование бромом, а не бромной водой

3. Галогенирование (на свету): S_R

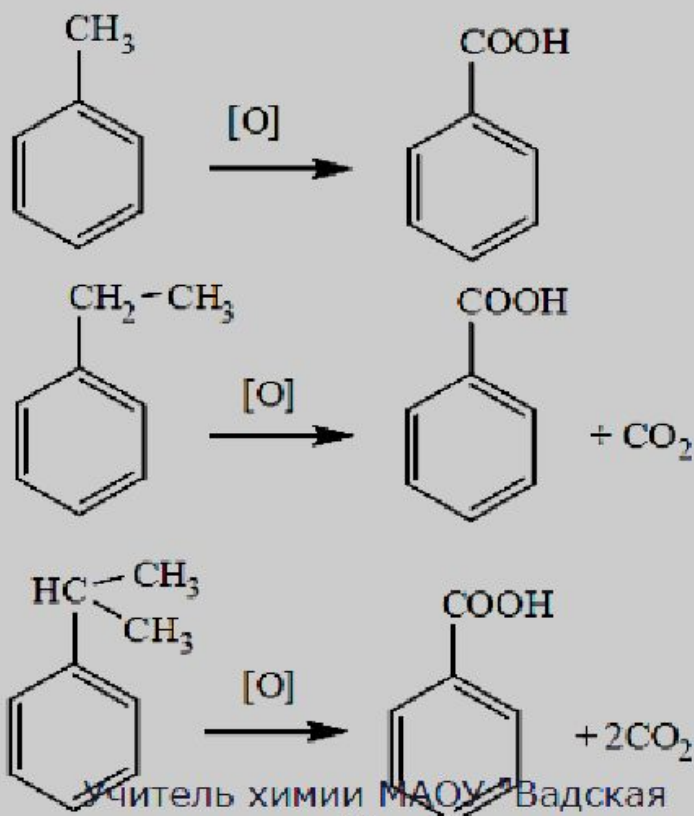


Радикальное замещение на свету атома Н на галоген у того атома С, который непосредственно связан с бензольным кольцом)



II. Реакции окисления:

Все гомологи бензола окисляются независимо от длины углеводородного радикала до бензойной кислоты (в кислой среде):

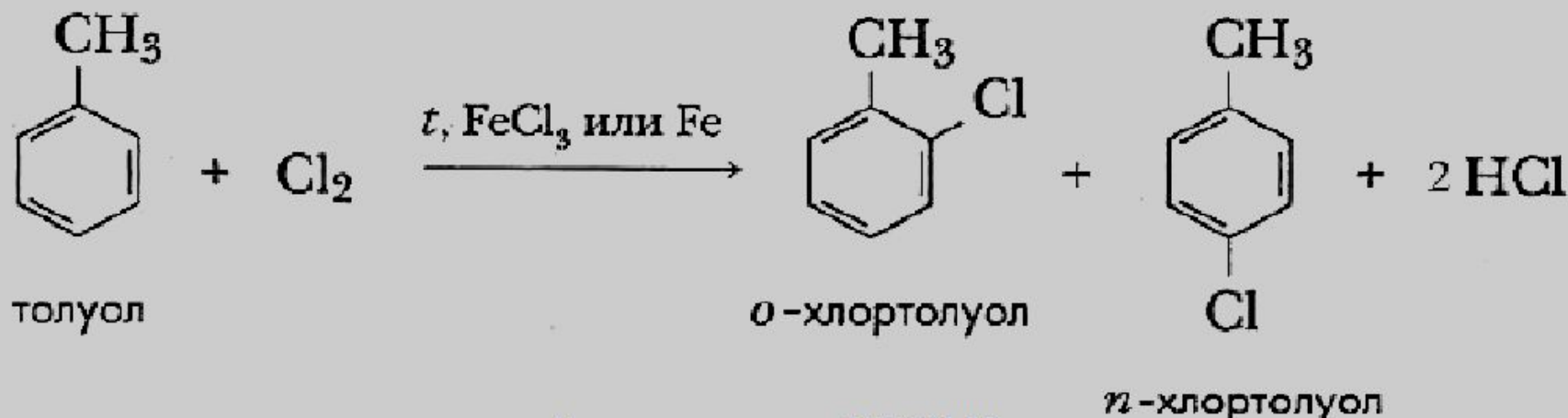


Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце

1. Электронодонорные заместители (ориентиры первого рода) - проявляют +M и +I-эффект и повышают электронную плотность в бензольном кольце в положениях 2,4,6.

-OH (+M), -NH₂ (+M), -CH₃ (+I), -Cl (+M)

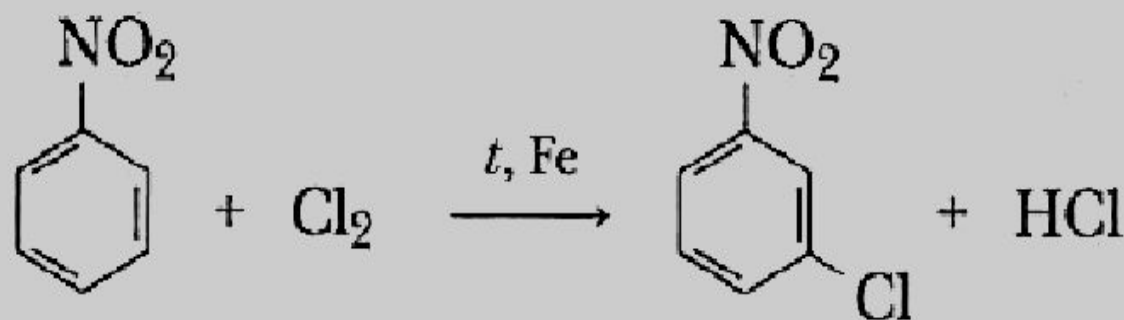
Образуется смесь орто- и пара- изомеров.



2. Электроноакцепторные заместители (ориентиры второго рода) - проявляют -M, -I эффект и снижают электронную плотность в бензольном кольце:

-NO₂, -CHO, -COOH группы.

Электрофильное замещение в мета-положении бензольного кольца:



нитробензол

м-хлорнитробензол