

**Государственное автономное Профессиональное
Образовательное Учреждение «Казанский медицинский колледж»**

**Дисциплина: Органическая
химия**

Специальность: Фармация

Раздел: Углеводороды

**Тема: Ароматические
углеводороды**

**Составитель: преподаватель ГАПОУ «Казанский
медицинский колледж»**

Галимуллина Лилия Наилевна

Казань, 2017

Аренами (ароматическими углеводородами) называют углеводороды, содержащие в молекуле циклогексатриеновый, бензольный цикл.

Общая формула $C_n H_{2n-6}$

План:

- 1. Актуализация знаний**
- 2. Строение бензола. Ароматичность**
- 3. Номенклатура и изомерия**
- 4. Физические свойства**
- 5. Способы получения**
- 6. Химические свойства**
- 7. Отдельные представители**
- 8. Контрольные вопросы**

УГЛЕВОДОРОДЫ

C_xH_y

Незамкнутая цепь

Ациклические
(алифатические)

Насыщенные
(предельные)

Алканы
 C_nH_{2n+2}

Ненасыщенные
(непредельные)

Алкены
 C_nH_{2n}
Алкадиены
 C_nH_{2n-2}
Алкины
 C_nH_{2n-2}

Замкнутая цепь

Циклические

Алициклические

Циклоалканы
 C_nH_{2n}
Циклоалкены
 C_nH_{2n-2}
Циклоалкины
 C_nH_{2n-4}

Ароматические

Арены
 C_nH_{2n-6}

Физические свойства аренов

- Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкие нерастворимые в воде вещества, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен (поражает почки, печень, кровь).

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

История открытия Аренов

Бензол был открыт еще в 1649 г.

**немецким химиком,
аптекарем**

**Иоганном Глаубером в
результате перегонки
каменноугольной смолы.**

**Однако, тогда еще ничего не
было известно о его
составе.**



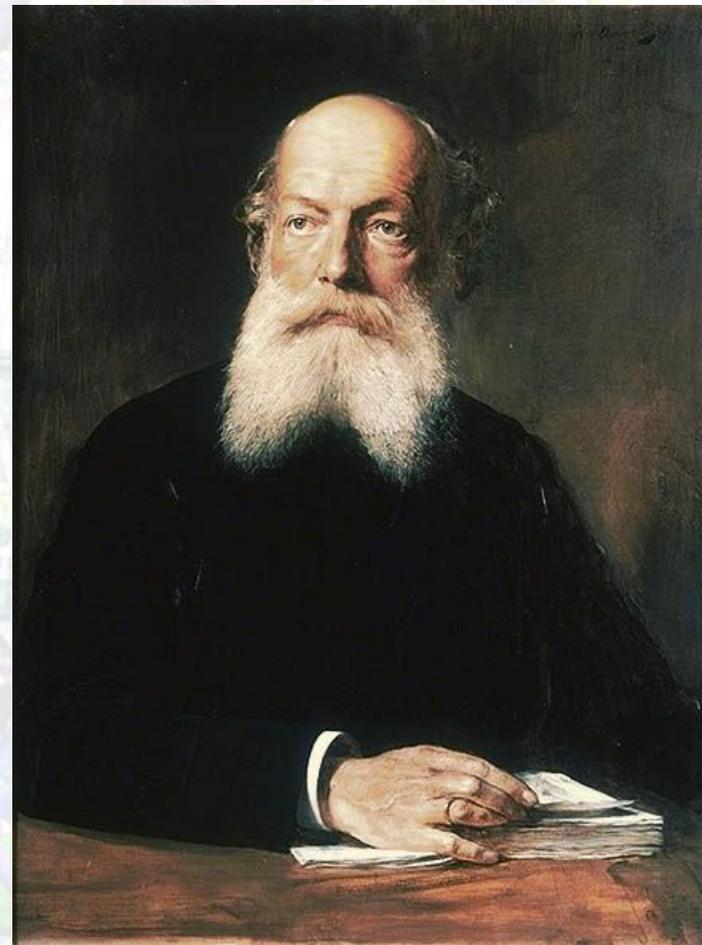
История открытия Аренов

- Во второй раз бензол был "открыт" Майклом Фарадеем. Он выделил его из жидкого конденсата светильного газа в 1825 году, назвал «карбюрированным водородом» и тогда же был установлен его состав - C_6H_6 .



История открытия Аренов

- В 1865 г. немецкий ученый Ф. А. Кекуле впервые высказал мысль о том, что атомы углерода в бензоле соединены не в виде открытой цепи, а замкнуты в цикл.
- Но эта формула не объясняет, почему бензол не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

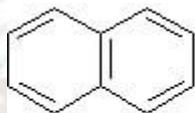


Ароматичность. Правило Э. Хюккеля

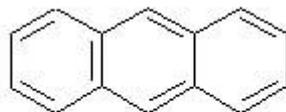
Ароматичность – это совокупность структурных, энергетических и химических особенностей, характерных для циклических сопряженных систем. Явление ароматичности было сформулировано немецким физиком Э. Хюккелем.

Правило Хюккеля (критерии ароматичности):

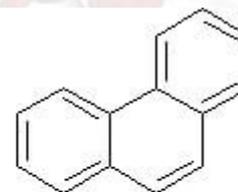
1. Наличие плоского цикла, состоящего из sp^2 - гибридизованных атомов углерода, образующих б-скелет (молекула копланарна).
2. Делокализация электронов, приводящая к образованию единого электронного облака (π -секстет).
3. Подчинение правилу Э. Хюккеля – электронное облако должно насчитывать $(4n+2)$ π -электронов.
4. Высокая степень термодинамической устойчивости.



нафталин
 $4n+2=10$
 $n=2$



антрацен
 $4n+2=14$
 $n=3$



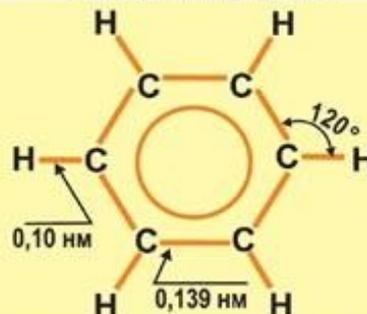
фенантрен
 $4n+2=14$
 $n=3$

Строение бензола.

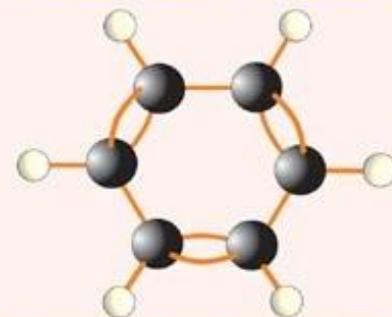
Ароматичности

- 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 нм**
- Угол равен **120°**
- Длина C-H связей – **0,109 нм**.

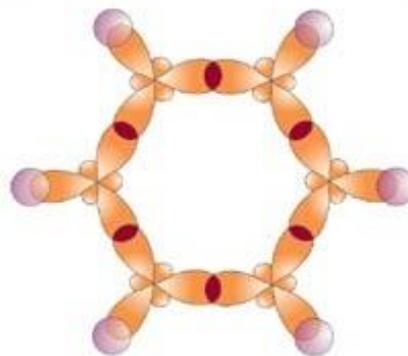
СТРОЕНИЕ БЕНЗОЛА



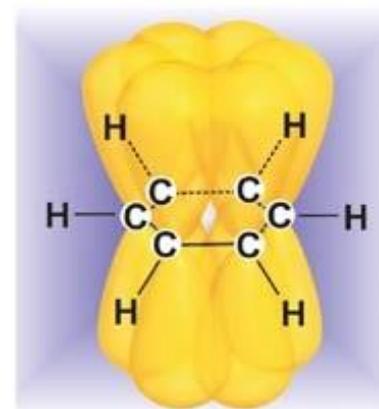
ШАРОСТЕРЖНЕВАЯ МОДЕЛЬ



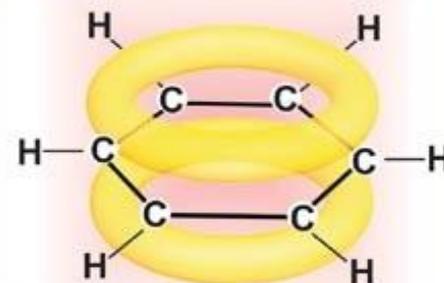
ОБРАЗОВАНИЕ σ -СВЯЗЕЙ



ОБРАЗОВАНИЕ π -ОБЛАКА



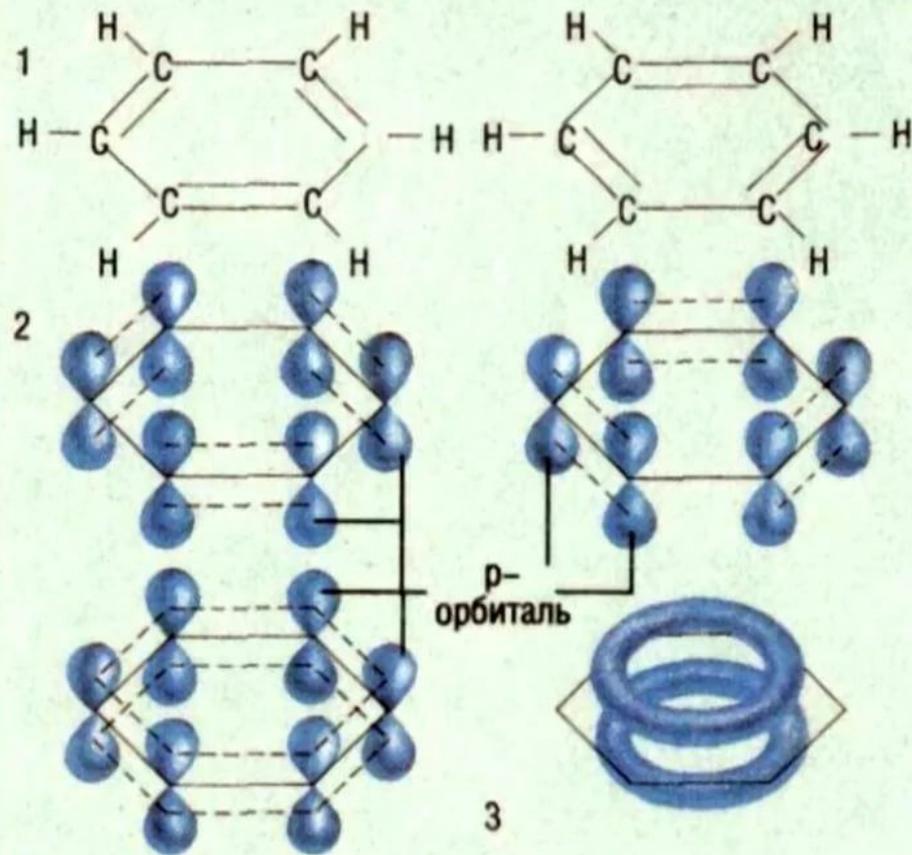
МАСШТАБНАЯ МОДЕЛЬ



Строение бензола.

Ароматичность

- Выигрыш в энергии за счет образования единого электронного облака – **энергия стабилизации** - составляет 150 кДж/моль. Эта величина составляет **энергию сопряжения**, или **энергию делокализации**. Именно такое количество энергии нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую систему бензола.

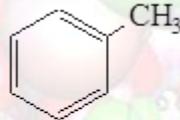


Классификация

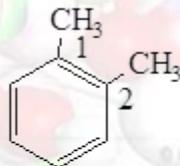
- Моноядерные:



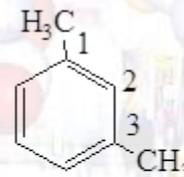
бензол



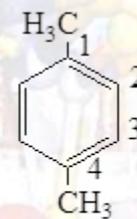
метилбензол
толуол



1,2-диметилбензол
орто-ксилол



1,3-диметилбензол
мета-ксилол

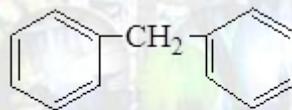


1,4-диметилбензол
пара-ксилол

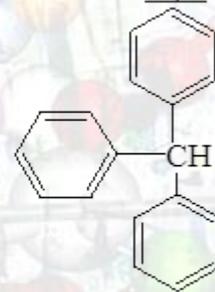
- Полиядерные:



бифенил

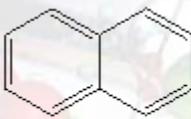


дифенилметан

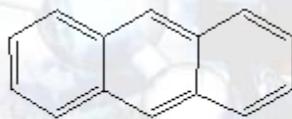


трифенилметан

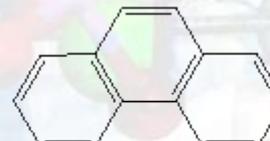
- Конденсированные арены:



нафталин



антрацен



фенантрен

Изомерия

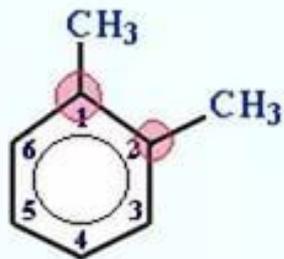
- 1) положения заместителей для замещенных бензолов (например, *о*-, *м*- и *п*-ксилолы);
- 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода:
- 3) изомерия заместителей R, начиная с $R = C_2H_5$.

Например, молекулярной формуле C_8H_{10} соответствует 4 изомера: три ксилола $CH_3-C_6H_4-CH_3$ (*о*-, *м*-, *п*-) и этилбензол $C_6H_5-C_2H_5$.

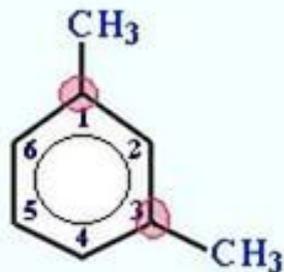
Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует.

1,3-диметилбензол

1,2-диметил бензол



орто-диметилбензол



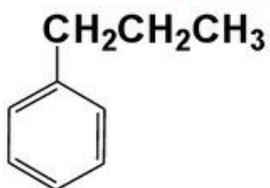
мета- диметилбензол

1,4 -диметилбензол

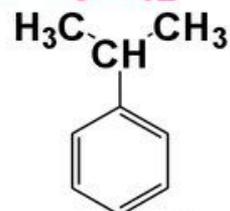


пара-диметилбензол

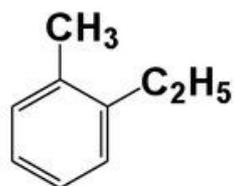
Изомеры C_9H_{12}



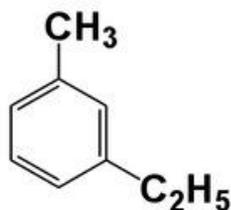
пропилбензол



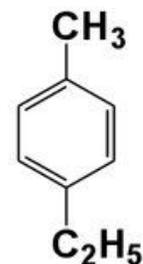
изопропилбензол
кумол



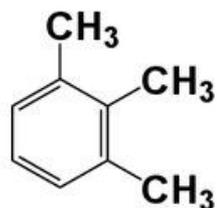
о-метилэтилбензол
2-этилтолуол



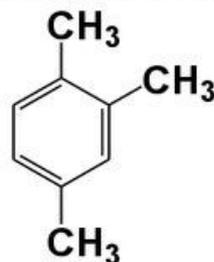
м-метилэтилбензол
3-этилтолуол



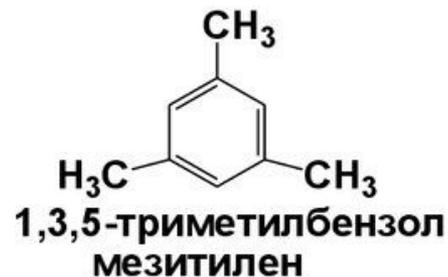
п-метилэтилбензол
4-этилтолуол



1,2,3-триметилбензол



1,2,4-триметилбензол
псевдокумол



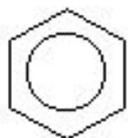
1,3,5-триметилбензол
мезитилен

Изомерия

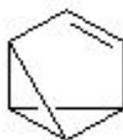
- Межклассовая изомерия, например:



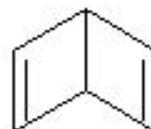
- Валентные изомеры бензола, в которые бензол переходит УФ облучении:



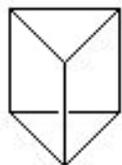
benzene



benzvalene



Dewar benzene



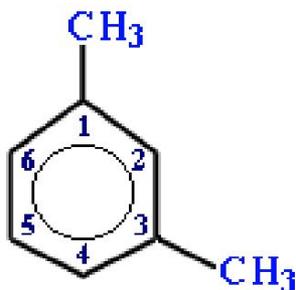
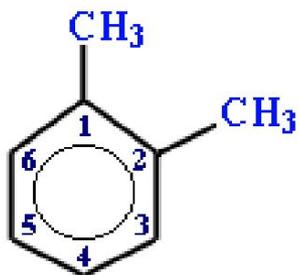
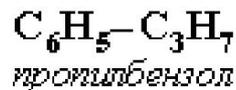
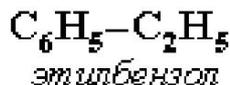
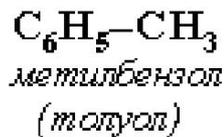
prismane



bicyclo-propenyl

Номенклатура

- Систематические названия строят из названия углеводородного радикала (приставка) и слова *бензол* (корень).
- Если радикалов два или более, их положение указывается номерами атомов углерода в кольце, с которыми они связаны. Нумерацию кольца проводят так, чтобы номера радикалов были наименьшими.
- Для дизамещенных бензолов $R-C_6H_4-R$ используется также и другой способ построения названий, при котором положение заместителей указывают перед тривиальным названием соединения приставками:



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

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

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

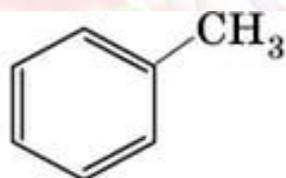
орто- (*о*-) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-;
мета- (*м*-) заместители через один атом углерода (1,3-);
пара- (*п*-) заместители на противоположных сторонах кольца (1,4-)

Ароматические радикалы :

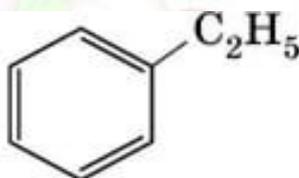
C_6H_5- (*фенил*)

$C_6H_5CH_2-$ (*бензил*)

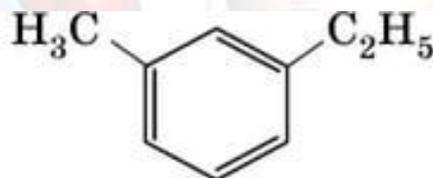
Номенклатура



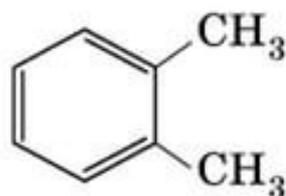
метилбензол
(толуол)



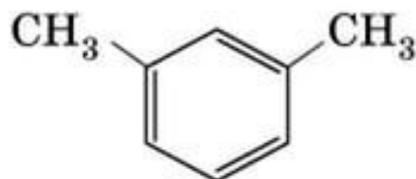
этилбензол



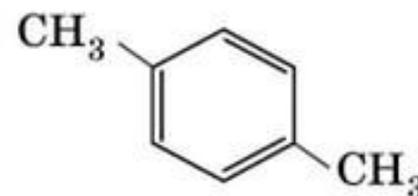
1-метил-3-этилбензол



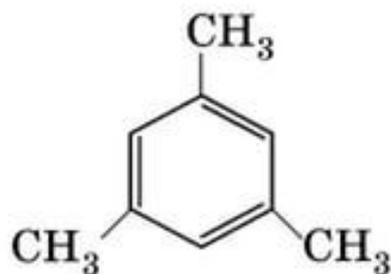
1,2-диметилбензол
(орто-ксилол)



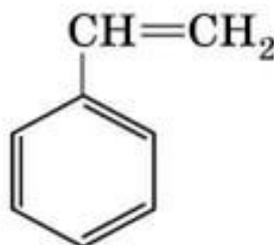
1,3-диметилбензол
(мета-ксилол)



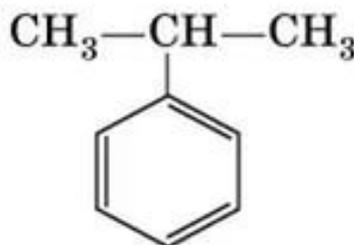
1,4-диметилбензол
(пара-ксилол)



1,3,5-триметилбензол
(мезитилен)



винилбензол
(стирол)



изопропилбензол
(кумол)

Способы получения

Продукты коксования угля



Способы получения

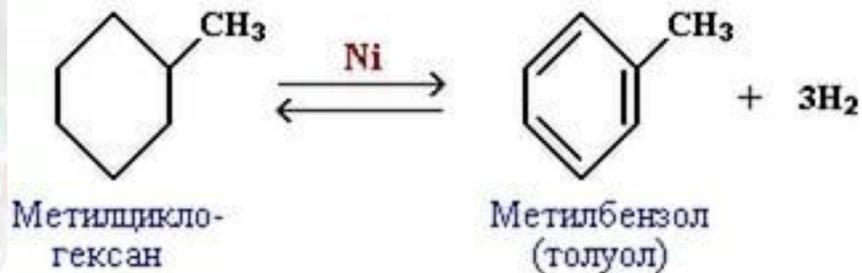
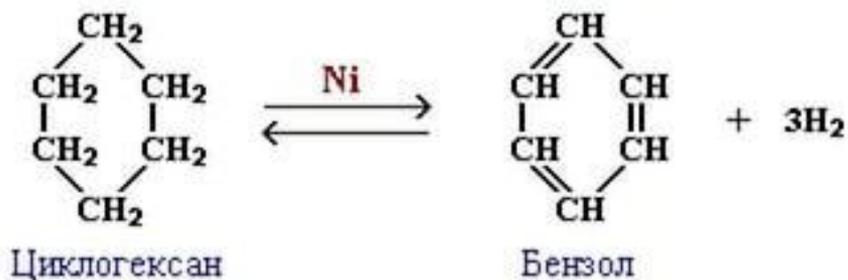
Приведите уравнения реакций:

1. дегидрирования циклогексана;
2. дегидроциклизации гексана и гептана;
3. тримеризации ацетилена и пропина-1;
4. декарбоксилирования натриевой соли бензоата натрия (натриевой соли бензойной кислоты).

Способы получения

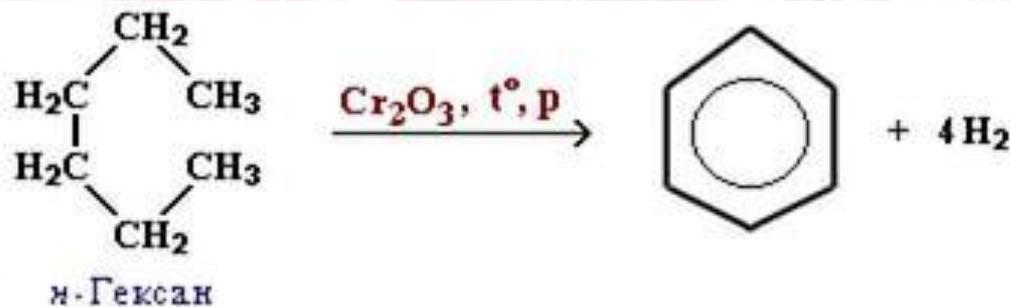
- Дегидрирование циклогексана

Дегидрирование циклогексана
и его алкильных производных

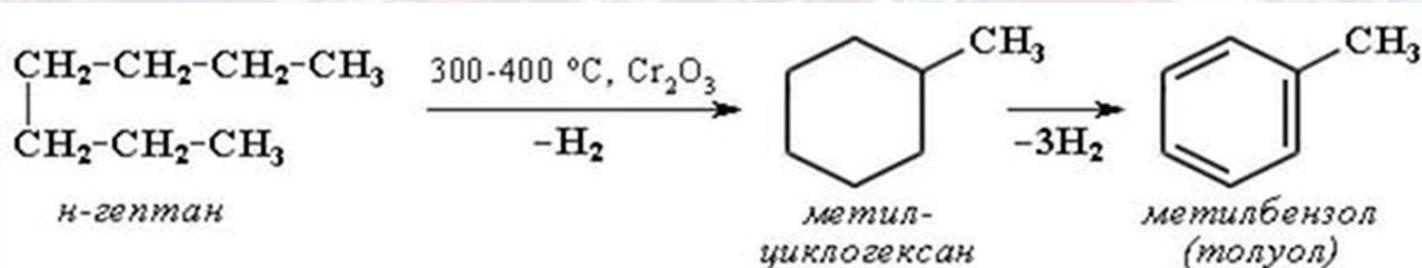


Способы получения

- Дегидроциклизация гексана :

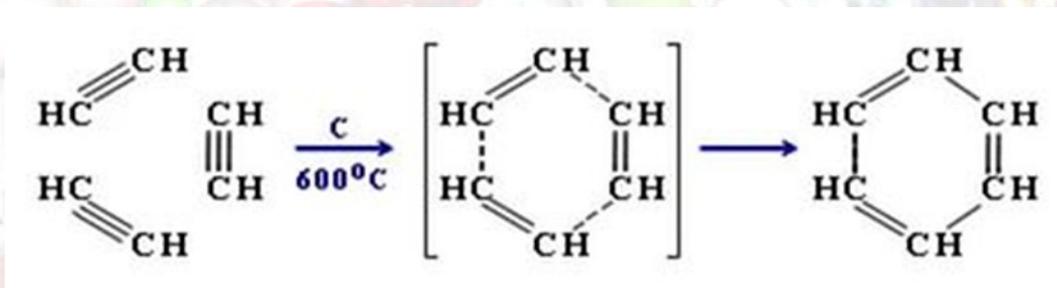


- Дегидроциклизация гептана:



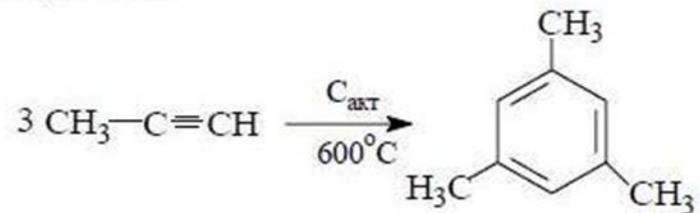
Способы получения

- Тримеризация ацетилена - способ Н.Д. Зелинского Б.А. Казанского (1922)



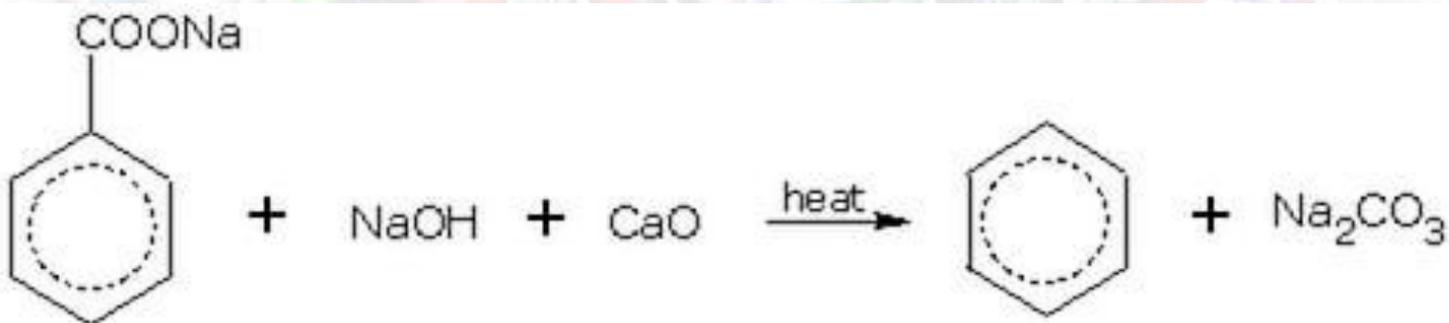
- Тримеризация пропина-1:

3) Тримеризация пропина:



Способы получения

- Декарбоксилирование солей бензойной кислоты при сплавлении с гидроксидом натрия:



Химические свойства аренов

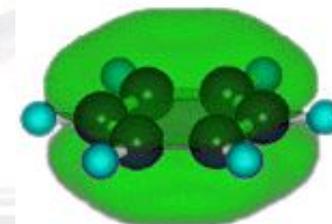
По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести пи-электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов. Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, **реакции замещения** атомов водорода, связанных с циклом.

Наличие областей повышенной р-электронной плотности с двух сторон плоского ароматического цикла ведет к тому, что бензольное кольцо является нуклеофилом и в связи с этим склонно подвергаться атаке электрофильным реагентом. Таким образом, для ароматических соединений наиболее типичны реакции **электрофильного замещения**.

Механизм электрофильного замещения обозначается символом S_E (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], E – electrophil [электрофил]).

Другие реакции (присоединение, окисление) идут с трудом.

π -Электронное облако
в молекуле бензола



Химические свойства аренов

- **Механизм реакций электрофильного замещения.**

Арены вступают в ионные реакции, протекающие по механизму электрофильного замещения (SE).

1 стадия: образование π -комплекса, при котором ароматическая система не нарушается, эта стадия протекает быстро.

2 стадия: образование σ -комплекса (карбокатиона) идет медленно.

Образуется ковалентная связь между электрофильным реагентом и атомом углерода.

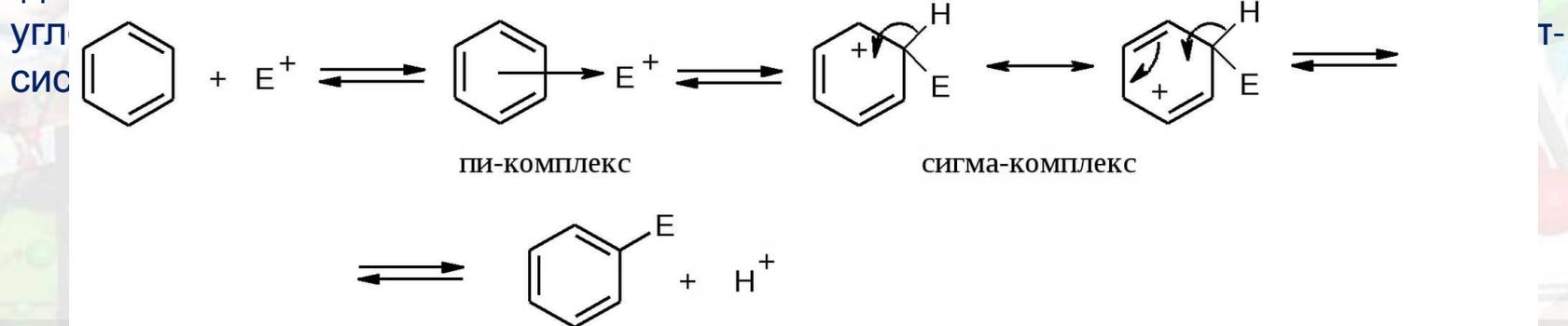
Связь образуется за счет 2 электронов кольца, остальные 4 электрона распределяются между пятью атомами углерода, ароматическая система нарушается.

Атом углерода переходит в sp^3 -гибридное состояние.

3 стадия: отщепление протона

Нарушение ароматичности энергетически не выгодно, поэтому структура σ -комплекса менее устойчива;

-для восстановления ароматичности происходит отщепление протона от атома



I. Реакции замещения в бензольном кольце

1. Галогенирование

Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов.

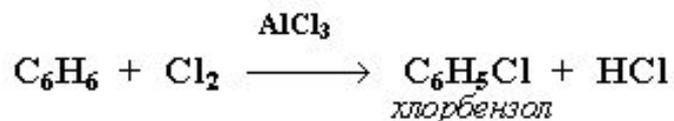
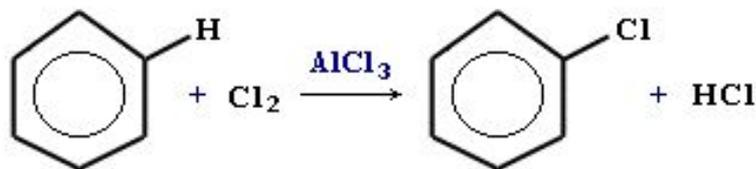
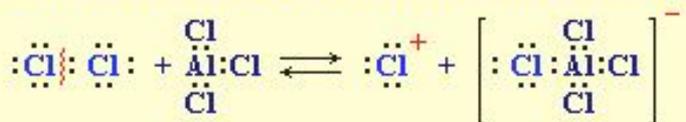


Схема реакции хлорирования бензола



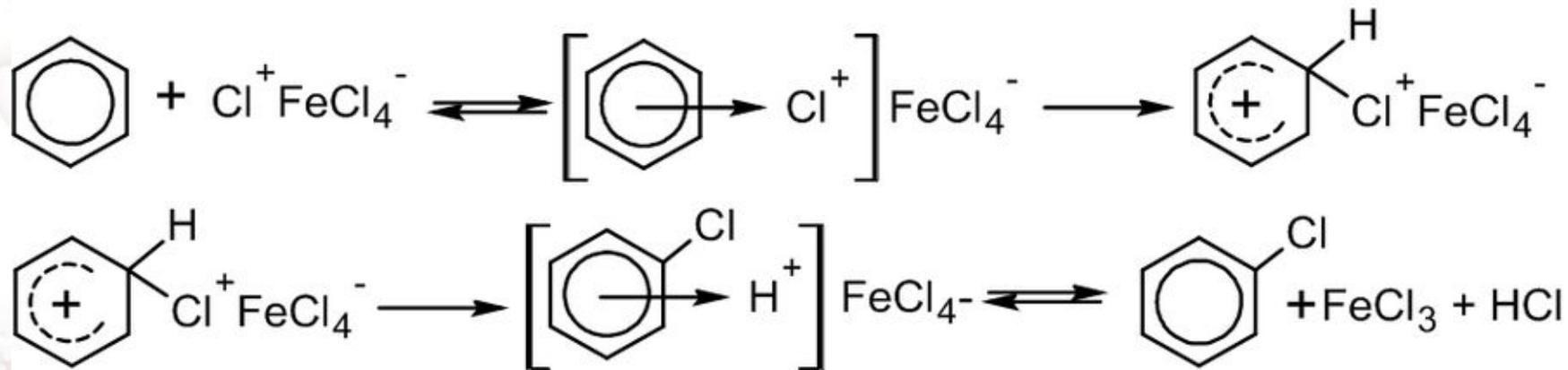
Роль катализатора – образование электрофила Cl^+ :



С фтором реакция протекает бурно и получить фторзамещенные продукты невозможно. С йодом реакций не осуществляется, так как йод малоактивен.

Задание. Приведите механизм данной реакции.

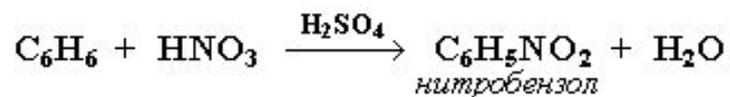
Механизм реакции



1. Реакции замещения в бензольном кольце

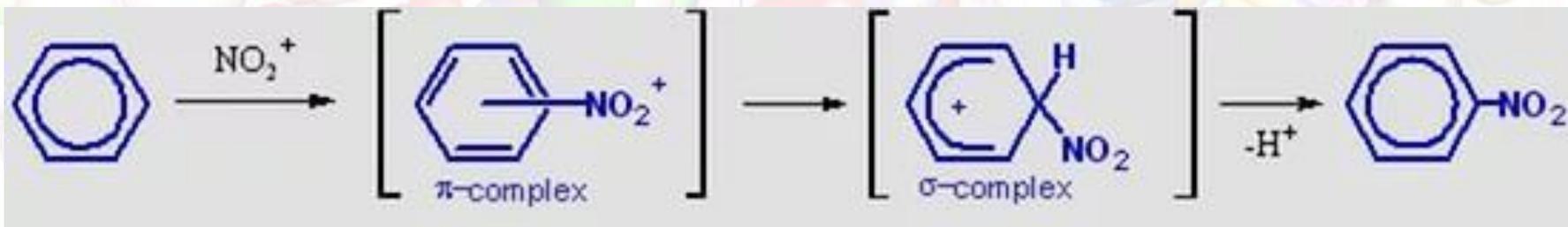
2. Нитрование

Бензол медленно реагирует с концентрированной азотной кислотой даже при нагревании. Но при действии нитрующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот) реакция идет легко:



Задание. Приведите механизм данной реакции

Механизм реакции



I. Реакции замещения в бензольном кольце

кольце

3. Алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса)

Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (алкилирование) происходит под действием алкилгалогенидов или алкенов в присутствии катализаторов (кислот Льюиса):

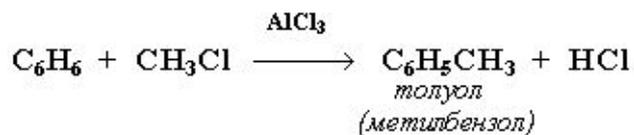
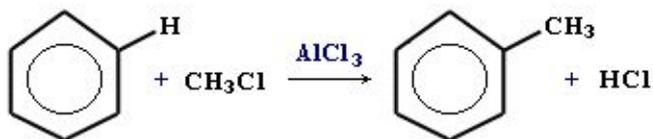
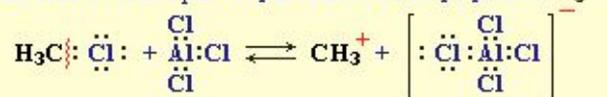


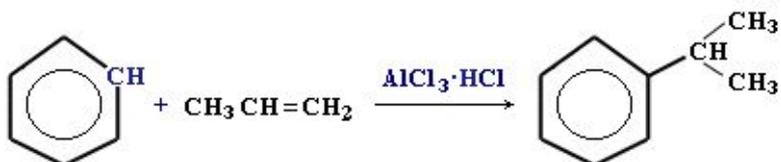
Схема реакции алкилирования бензола



Роль катализатора – образование электрофила CH₃⁺:



Алкилирование бензола алкенами



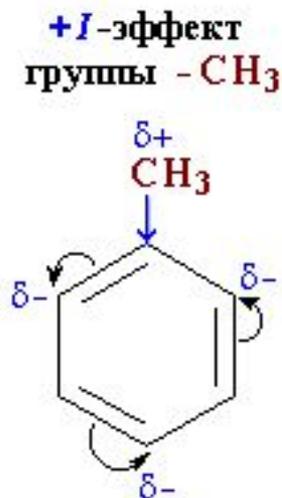
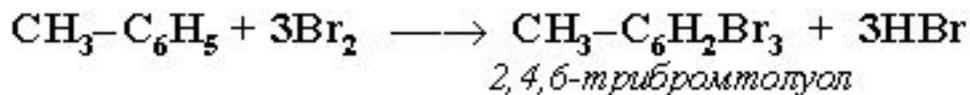
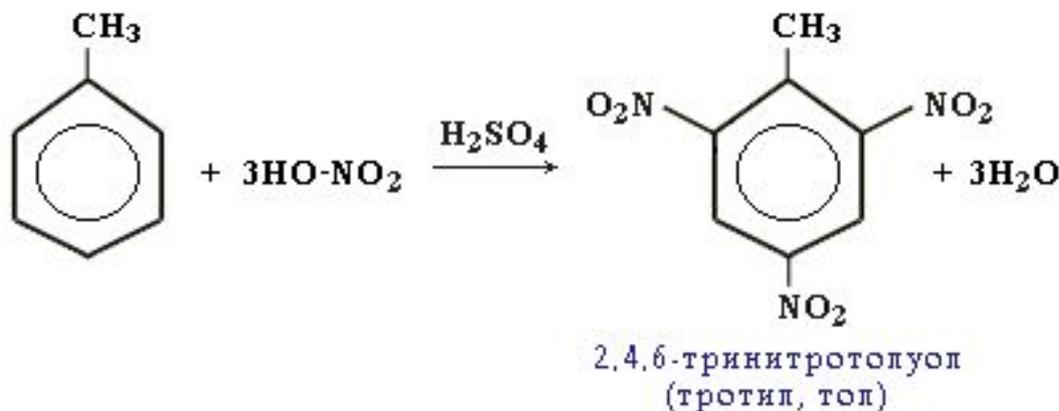
Пропилен

Изопропилбензол
(кумол)

Задание. Напишите схему реакции взаимодействия бензола с хлорэтаном. Какой катализатор следует использовать? Назовите продукт.

Замещение в алкилбензолах

- Гомологи бензола (алкилбензолы) C_6H_5-R более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом.
- Например, при нитровании толуола $C_6H_5CH_3$ ($70^\circ C$) происходит замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола.
- При бромировании толуола также замещаются три атома водорода.
- Здесь ярко проявляется **взаимное влияние атомов в молекуле** на реакционную способность вещества. С одной стороны, метильная группа CH_3 (за счет $+I$ -эффекта) повышает электронную плотность в бензольном кольце в положениях 2, 4 и 6 и облегчает замещение именно в этих положениях:



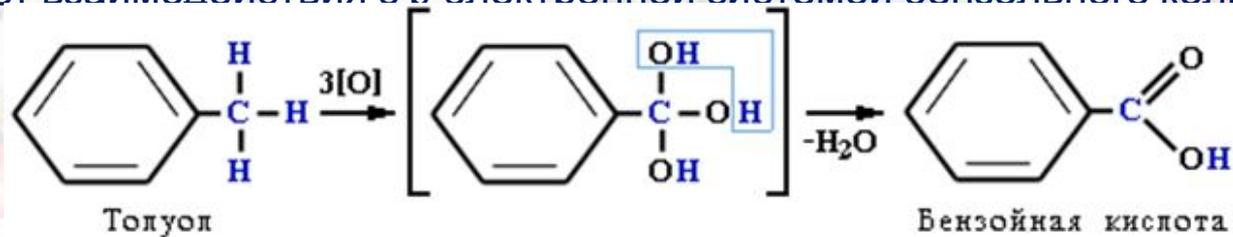
Химические свойства толуола

Под влиянием бензольного кольца метильная группа СН_3 в толуоле становится более активной в реакциях окисления и радикального замещения по сравнению с метаном СН_4 .

Толуол, в отличие от метана, окисляется в мягких условиях (обесцвечивает подкисленный раствор KMnO_4 при нагревании).

Легче, чем в алканах, протекают реакции радикального замещения в боковой цепи алкилбензолов.

Это объясняется тем, что на лимитирующей стадии легко (при невысокой энергии активации) образуется радикал бензил $\cdot\text{СН}_2\text{-C}_6\text{H}_5$. Он более стабилен, чем алкильные свободные радикалы ($\cdot\text{СН}_3$, $\cdot\text{СН}_2\text{R}$), т.к. его неспаренный электрон делокализован за счет взаимодействия с π -электронной системой бензольного кольца



II. Реакции присоединения к аренам

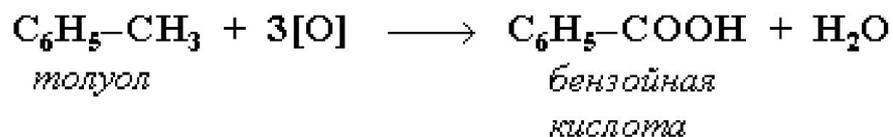
• 2) Радикальное хлорирование

- В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. Практическое значение имеет радикальное хлорирование бензола для получения "гексахлорана" (средство борьбы с вредными насекомыми).
- В случае гомологов бензола более легко происходит реакция радикального замещения атомов водорода в *боковой цепи*

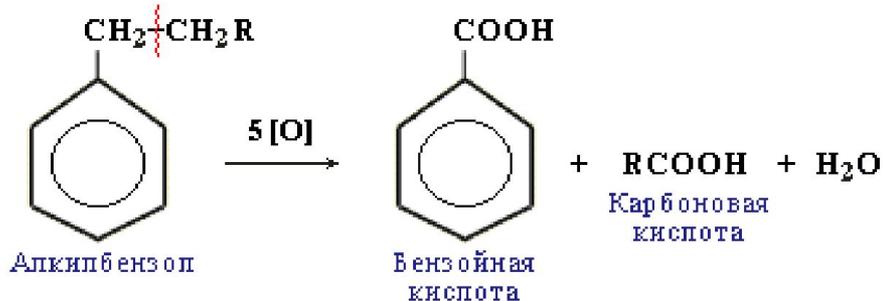


III. Реакции окисления аренов

- Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.). Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.
- В отличие от бензола его гомологи окисляются довольно легко.
- При действии раствора KMnO_4 и нагревании в гомологах бензола окислению подвергаются только боковые цепи



Окисление алкилбензолов



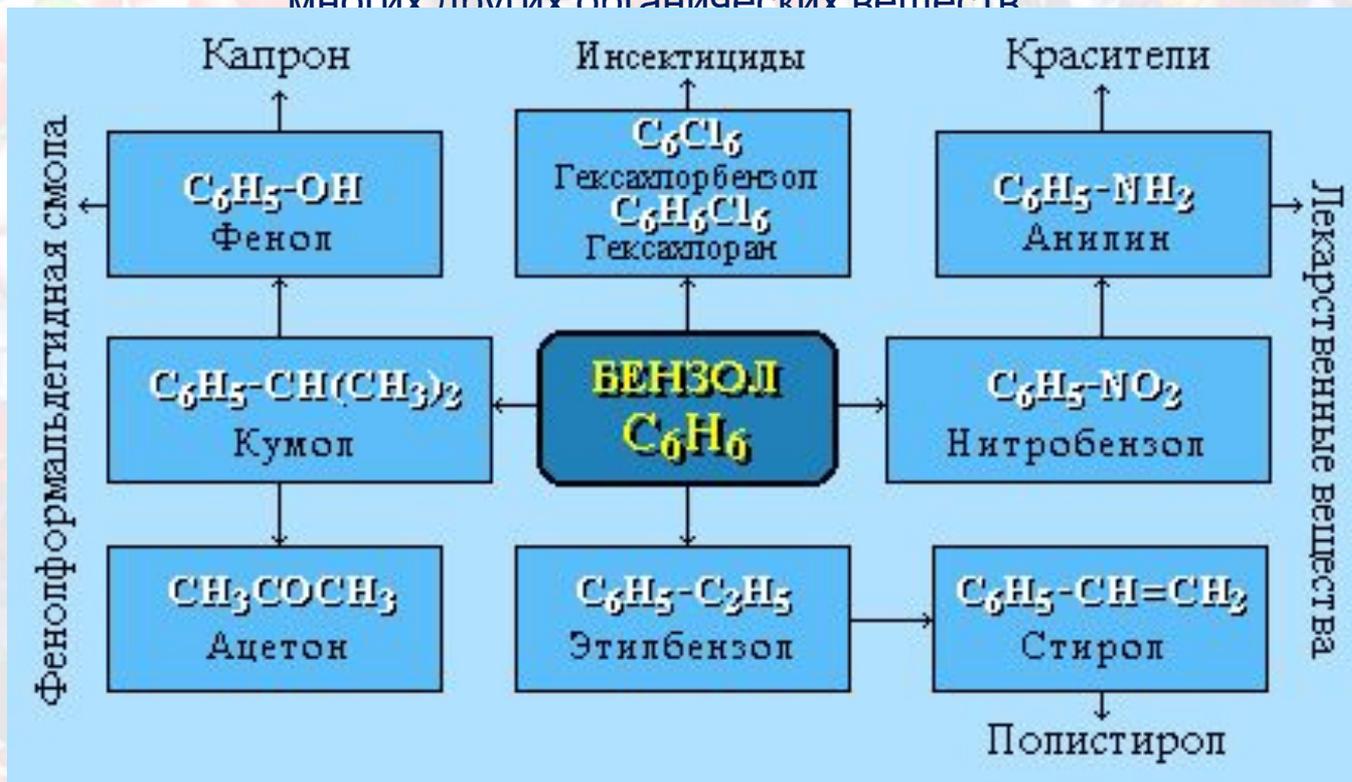
Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах:

Бензол и его летучие гомологи образуют с воздухом и кислородом взрывоопасные смеси



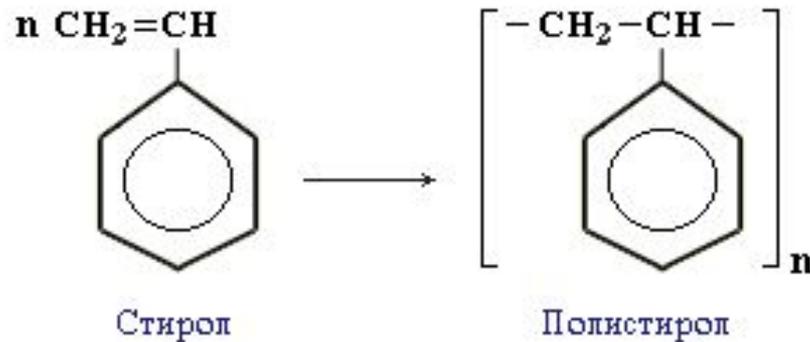
Применение ароматических углеводородов

Бензол используется как исходный продукт для получения различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и т.д., применяемых в производстве лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ



Применение ароматических углеводородов

- Толуол $C_6H_5-CH_3$ применяется в производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротил, тол).
- Ксилолы $C_6H_4(CH_3)_2$ в виде смеси трех изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов) – технический ксилол – применяется как растворитель и исходный продукт для синтеза многих органических соединений.
- Изопропилбензол (кумол) $C_6H_4-CH(CH_3)_2$ – исходное вещество для получения фенола и ацетона.
- Винилбензол (стирол) $C_6H_5-CH=CH_2$ используется для получения ценного полимерного материала *полистирола*



Правила ориентации

1. Заместители, имеющиеся в бензольном ядре, направляют вновь вступающую группу в определенные положения, т.е. оказывают ориентирующее действие.
2. По своему направляющему действию все заместители делятся на две группы: *ориентанты первого рода* и *ориентанты второго рода*.

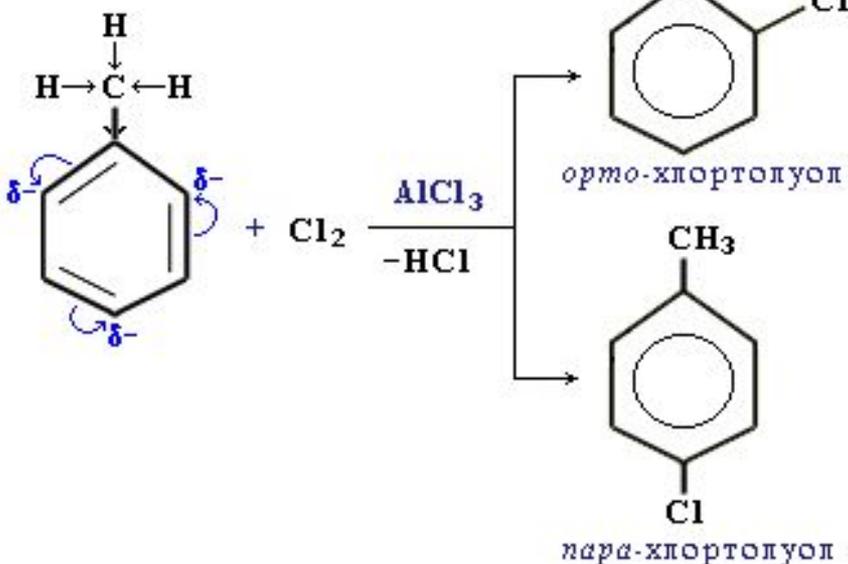
Ориентанты 1-го рода (*орто-пара-ориентанты*) направляют последующее замещение преимущественно в *орто*- и *пара*-положения.

К ним относятся **электронодонорные** группы (электронные эффекты групп указаны в скобках):

-R (+I); -ОН (+M, -I); -OR (+M, -I); -NH₂ (+M, -I); -NR₂ (+M, -I)
+M-эффект в этих группах сильнее, чем -I-эффект.

Ориентанты 1-го рода повышают электронную плотность в бензольном кольце, особенно на углеродных атомах в *орто*- и *пара*-положениях, что благоприятствует взаимодействию с электрофильными реагентами именно этих атомов.

Группа CH₃ - заместитель
1-го рода (*о*-, *п*-ориентант)



Ориентанты 1-го рода, повышая электронную плотность в бензольном кольце, увеличивают его активность в реакциях электрофильного замещения по сравнению с незамещенным бензолом.

Особое место среди ориентантов 1-го рода занимают галогены, проявляющие **электроноакцепторные** свойства: -F (+M<-I), -Cl (+M<-I), -Br (+M<-I).

Являясь *орто-пара-ориентантами*, они замедляют электрофильное замещение. Причина - сильный -I-эффект электроотрицательных атомов галогенов, понижающий электронную плотность в кольце.

Правила ориентации

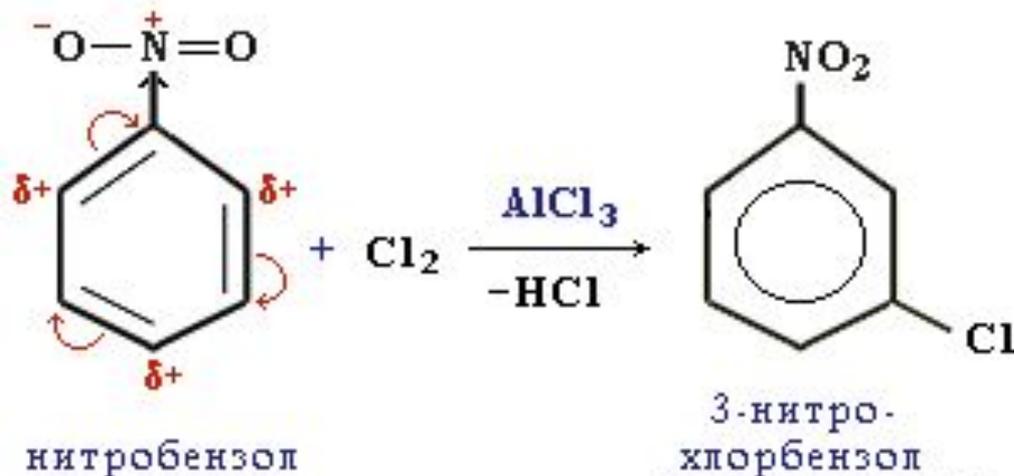
Ориентанты 2-го рода (мета-ориентанты) направляют последующее замещение преимущественно в *мета*-положение.

К ним относятся **электроноакцепторные** группы:

$-\text{NO}_2$ ($-M, -I$); $-\text{COOH}$ ($-M, -I$); $-\text{CH}=\text{O}$ ($-M, -I$); $-\text{SO}_3\text{H}$ ($-I$); $-\text{NH}_3^+$ ($-I$); $-\text{CCl}_3$ ($-I$).

Ориентанты 2-го рода уменьшают электронную плотность в бензольном кольце, особенно в *орто*- и *пара*-положениях. Поэтому электрофил атакует атомы углерода не в этих положениях, а в *мета*-положении, где электронная плотность несколько выше

Группа NO_2 - заместитель 2-го рода (м-ориентант)



Все ориентанты 2-го рода, уменьшая в целом электронную плотность в бензольном кольце, снижают его активность в реакциях электрофильного замещения. Таким образом, легкость электрофильного замещения для соединений (приведенных в качестве примеров) уменьшается в ряду: **толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ > бензол C_6H_6 > нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.**

Отдельные представители

Бензол – бесцветная жидкость с характерным запахом, не растворяется в воде. Получают их каменноугольной смолы. Является сырьем для получения стирола, анилина. Применяется для синтеза красителей, ПАВ, фармацевтических препаратов.

Бензол сильный яд. При концентрации от 10 до 25 мг/л наступает острое отравление (голово- кружение, судороги, бессознательное состояние). При хроническом отравлении поражаются почки, г



Отдельные представители

- **Толуол** – бесцветная жидкость, не растворяется в воде, проявляет слабое наркотическое действие. Служит растворителем, в качестве добавок к моторному топливу. Является сырьём для получения нитротолуолов, бензойной кислоты, сахарина.



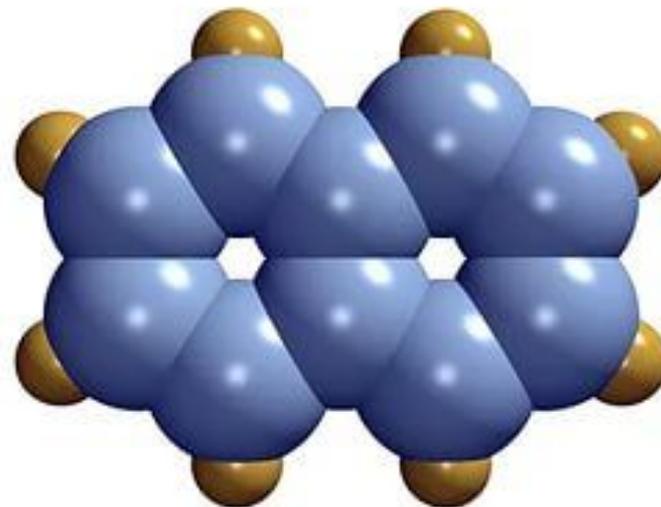
Отдельные представители

- **Кумол (изопропил бензол)** используется для получения фенола и ацетона.
- **n-Цимол** (1-метил-4-изопропилбензол) содержится в растениях и может быть выделен из эфирных масел (эвкалиптового и тминового). Его строение родственно терпенам.
- Цимол представляет собой бесцветную подвижную жидкость с ароматическим запахом (чистый n-Цимол имеет слабый цитрусовый запах). Нерастворим в воде, растворим в этаноле и других органических растворителях.
- Ограниченно применяется при составлении и пищевых эссенций.



Отдельные представители

- **Нафталин** – бесцветные пластинки ($t_{пл.}$ 80 градусов), легко возгоняется, не растворяется в воде, растворяется в органических растворителях. Легче бензола, вступает в реакции электрофильного замещения, широко используется в химии красителей.



Отдельные представители

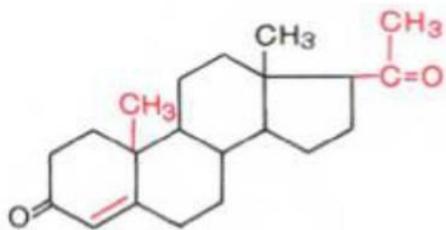
Антрацен и фенантрен (*t* пл. 217 и 100), выделяют из каменноугольной смолы. Кристаллические вещества. Антрацен используется при производстве красителей

Фенантрен – основа стероидов, выполняющих роль гормонов в организме.

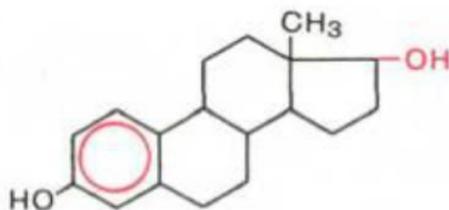
Многие применяются как лекарственные препараты: гидрокортизон,

эстрогены

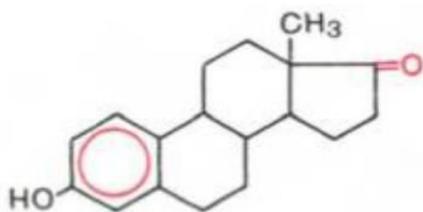
- Женские половые гормоны.



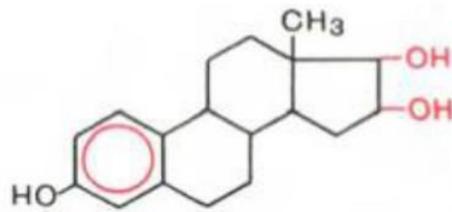
Прогестерон



Эстрадиол



Эстрон

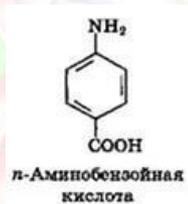
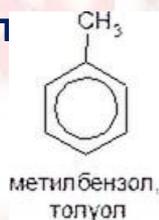


Эстриол



Синтез лекарственных препаратов на основе аренов и их производных

I. Тoluол



п-аминобензойная кислота (ПАБК)

ПАБК

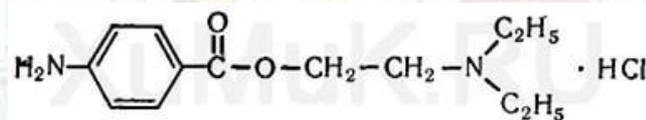
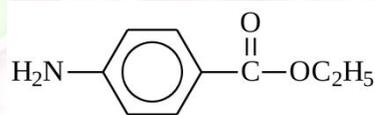
Анестезин

Новокаин

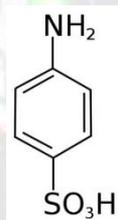
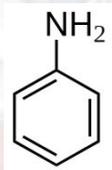
этиловый эфир ПАБК

β-диэтиламиноэтиловый эфир

ПАБК



II. Анилин



сульфаниловая кислота

сульфаниламиды

1. стрептоцид
2. сульфазин
3. сульфадиметоксисн
4. сульфапиридазин
5. этазол
6. норсульфазол

антибактериальная
активность

III. Сырье для производства лекарств.

Бензол, толуол, ксилол – растворители при клинических исследованиях; при биохимических исследованиях биологических жидкостей человека.