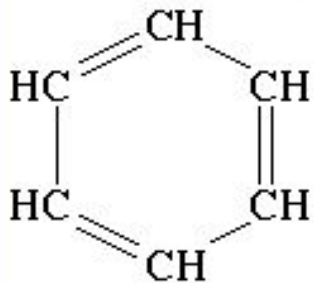


Ароматические углеводороды

Марафон 2.0

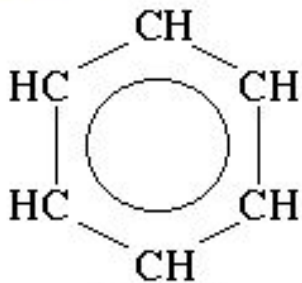
Простейший представитель аренов – бензол. Химическая формула C_6H_6 .

Бензол C_6H_6



Формула Кекуле

или



Формула
с делокализованными
связями



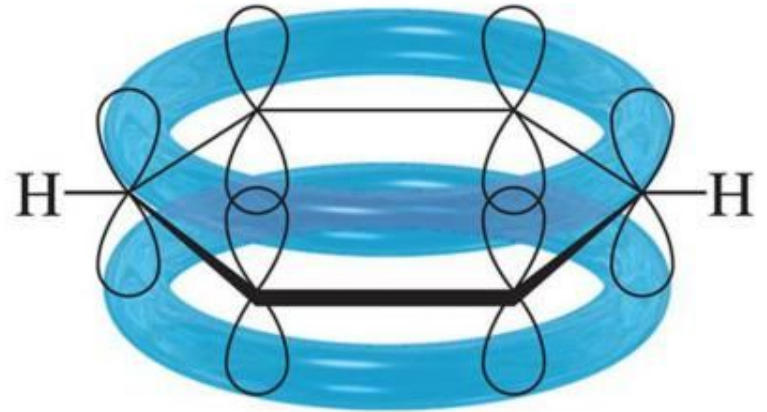
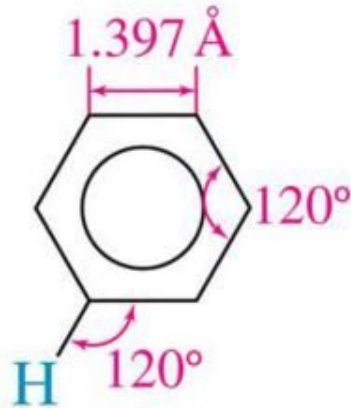
Сокращенные формулы

Наиболее удобной и часто используемой является запись бензольного кольца как нижнем правом углу. Она также объясняет делокализацию электронного облака (см след слайд).

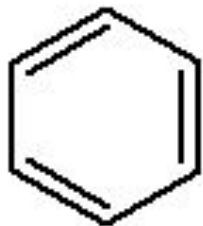
В молекуле бензола длины всех шести связей C-C одинаковы и равны 0,14 нм, это промежуточное значение между длиной одинарной связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Каждый из шести атомов углерода в его молекуле находится в состоянии **sp²-гибризации** и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ -связями (по одной п-связи в каждой двойной связи, и того всего 3 п-связи во всем бензольном кольце.. **Валентные углы между каждой парой π -связей равны 120°.**

← Области перекрывания облаков напоминают бублики.

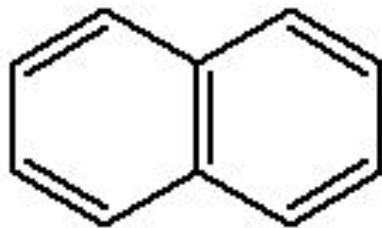
Но они заряжены отрицательно, и к ним легче подойдет положительная частица (электрофильная). Если у алкенов имеются отдельные п-связи, которые легко разрываются и по месту разрыва присоединяется положительная частица, то в аренах – прочная сопряженная п-система, которую трудно разорвать!!!



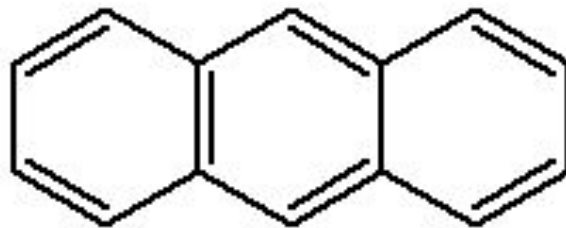
Правило Хюккеля ($4n+2$), мб равным 6, 10, 14... - проверка на ароматичность. Вместо n - число бензольных колец



бензол



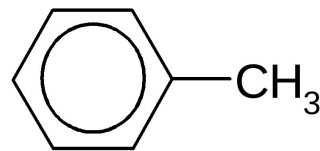
нафталин



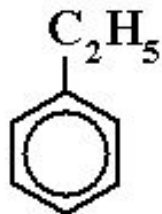
антрацен

Общая формула ароматических углеводородов гомологического ряда бензола

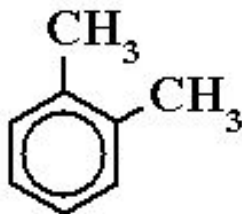
C_nH_{2n-6} . Ближайший гомолог бензола – метилбензол
название его – толуол (запомнить)!



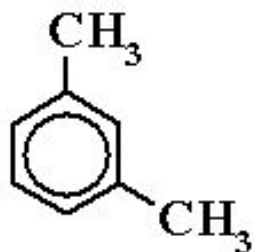
, тривиальное



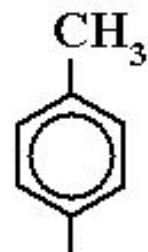
ЭТИЛБЕНЗОЛ



1,2-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ
(ОРТО-КСИЛОЛ)



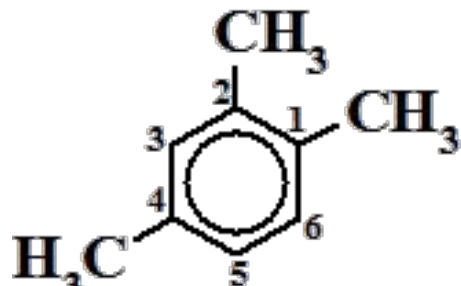
1,3-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ
(МЕТА-КСИЛОЛ)



1,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ
(ПАРА-КСИЛОЛ)

Простое правило по тому, как правильно записывать названия гомологов:

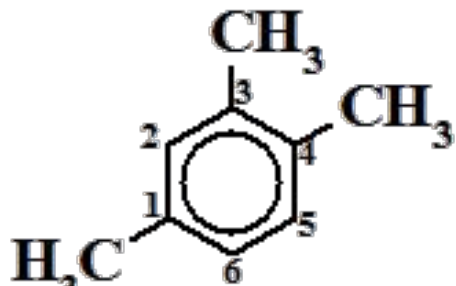
сумма цифр положений заместителей должна быть наименьшей.



1,2,4-триметил
бензол

правильно

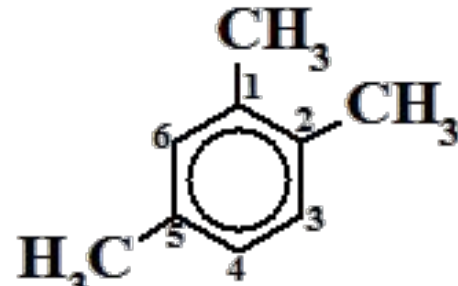
$$1 + 2 + 4 = 7$$



1,3,4-триметил
бензол

неправильно

$$1 + 3 + 4 = 8$$



1,2,5-триметил
бензол

неправильно

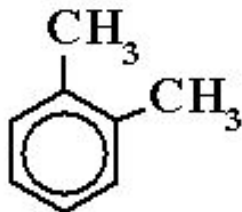
$$1 + 2 + 5 = 8$$

<

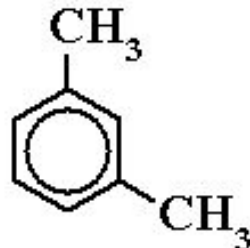
=

Арены имеют два вида изомерии:

1) Изомерия по положению заместителей в бензольном кольце (вместо метильных групп могут быть любые другие - Cl, NO₂, SO₃H и др :

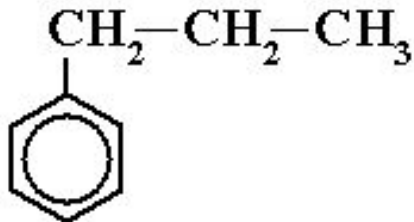


1,2-диметилбензол
(орто-ксилол)

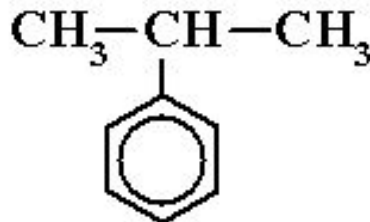


1,3-диметилбензол
(мета-ксилол)

2) Изомерия по строению углеводородного радикала:

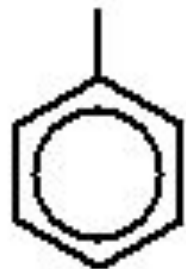


пропилбензол



изопропилбензол
(кумол)

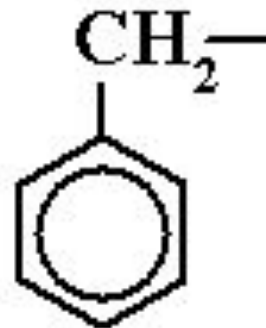
Названия ароматических радикалов (важно запомнить для составления названий):



фенил

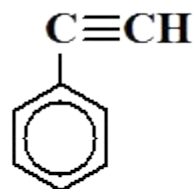


фенилен

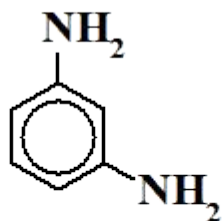


бензил

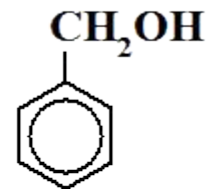
Примеры названий аренов



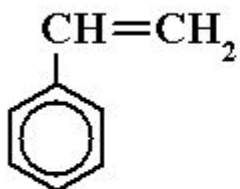
фенилацетилен



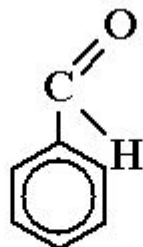
мета-фенилендиамин



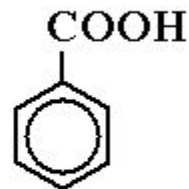
бензиловый
спирт



винилбензол
(стирол)



бензальдегид



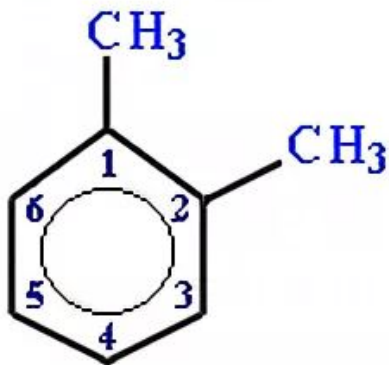
бензойная
кислота

орто- (*о-*) заместители у соседних атомов углерода кольца, 1,2-;

мета- (*м-*) заместители через один атом углерода (1,3-);

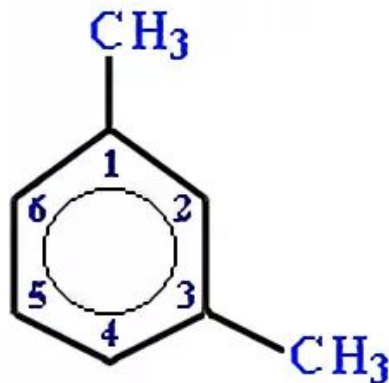
пара- (*п-*) заместители на противоположных сторонах кольца(1,4-).

1,2-Диметилбензол



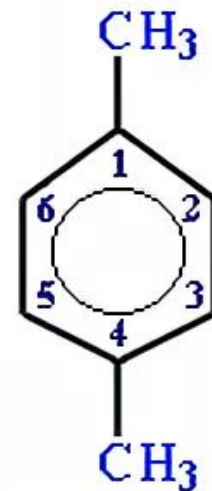
орто-ксилол
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



мета-ксилол
(*м*-ксилол)

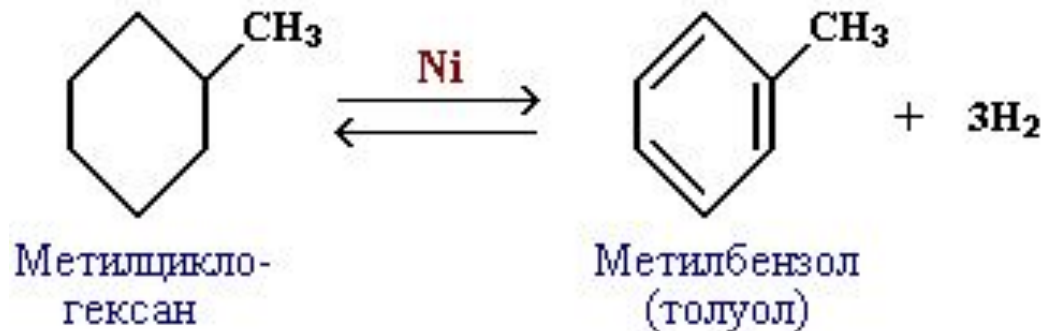
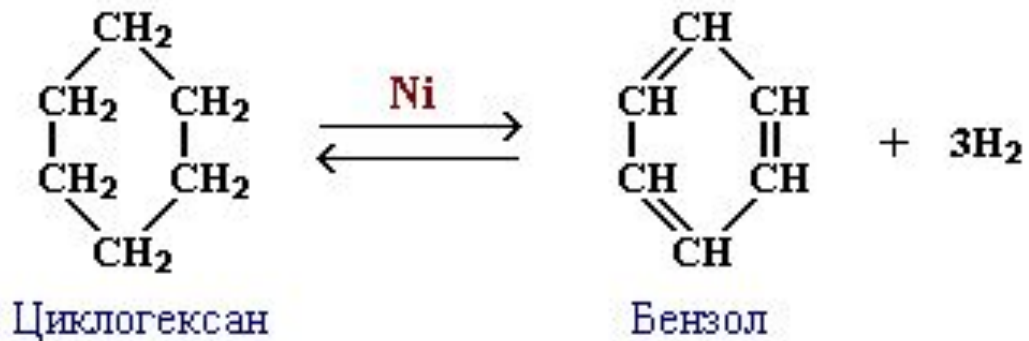
1,4-Диметилбензол



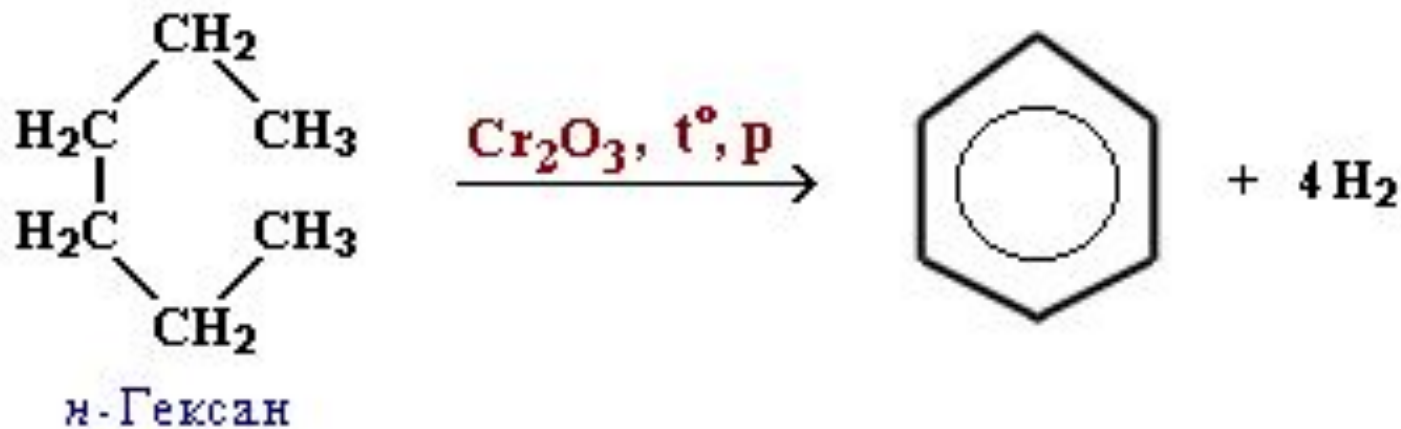
пара-ксилол
(*п*-ксилол)

Получение:

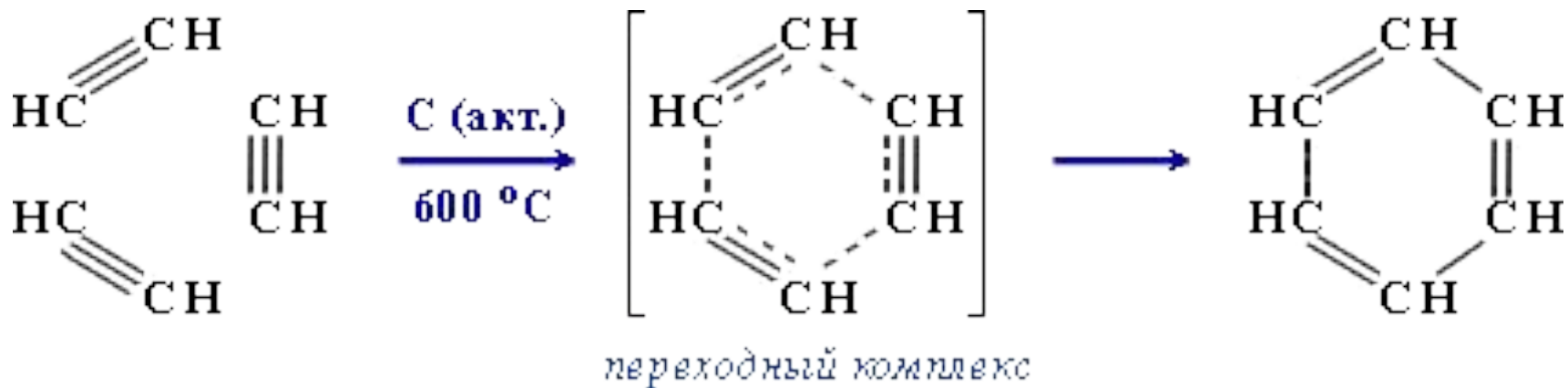
1. Дегидрирование циклоалканов (как можно заметить, катализатор - никель, платина и тд)



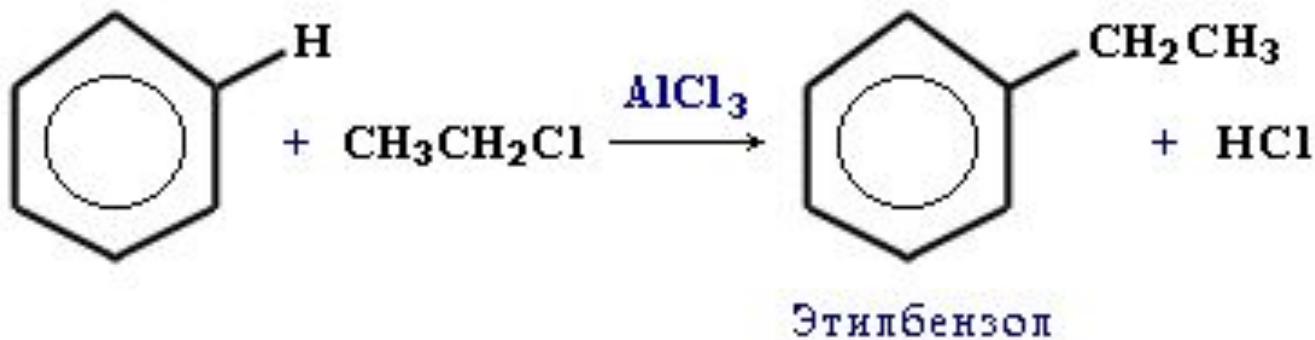
2. Дегидроциклизация (дегидрирование и циклизация) алканов в присутствии катализатора (то есть объединение двух реакций, сначала циклизуем, затем дегидрируем)



3.Тримеризация ацетилена над активированным углем (**реакция Зелинского**), т.е используются три молекулы этина:



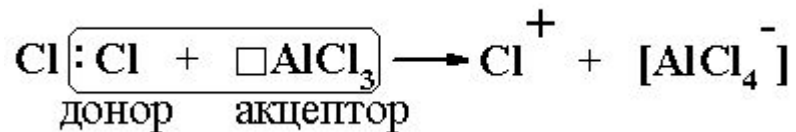
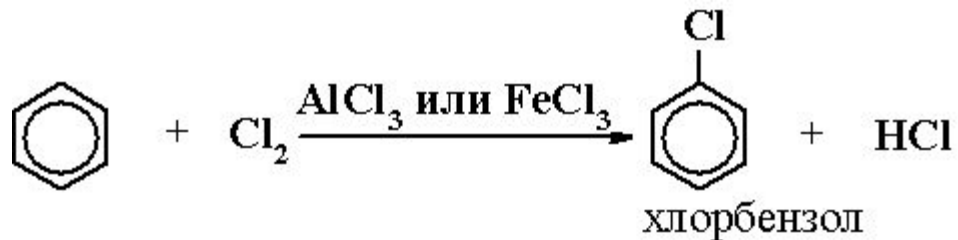
4.Алкилирование бензола галогеналканами в присутствии безводного хлорида алюминия или **алканами** (это можно отнести к хим свойствам, см реакцию с алканами на след слайдах):



Химические свойства

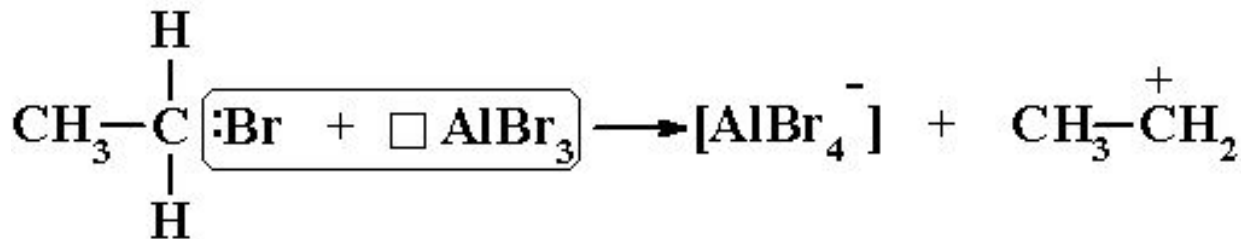
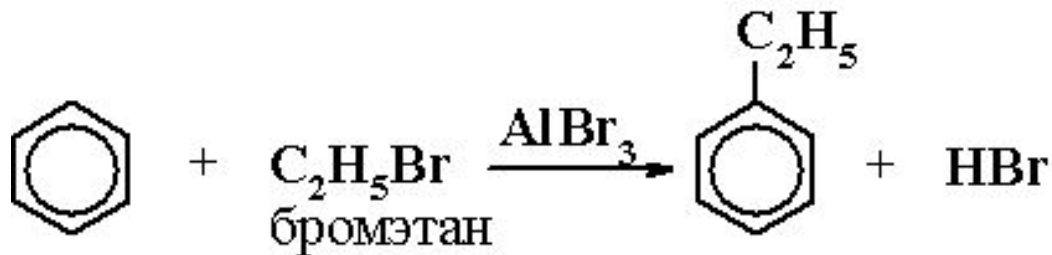
1) Галогенирование (по ионному механизму):

Катализатор нужен для образования положительной (электрофильной) частицы (во второй реакции представлен пример образования такой частицы, в принципе объясняется работа катализатора):

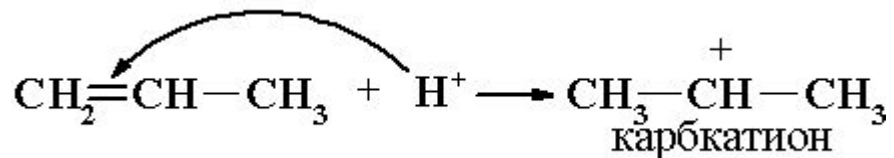
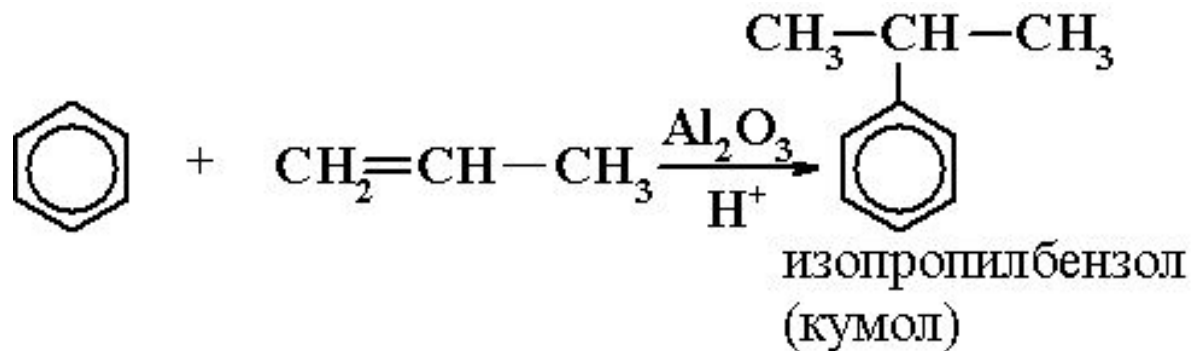


2) Алкилирование галогеналканами(по ионному механизму):

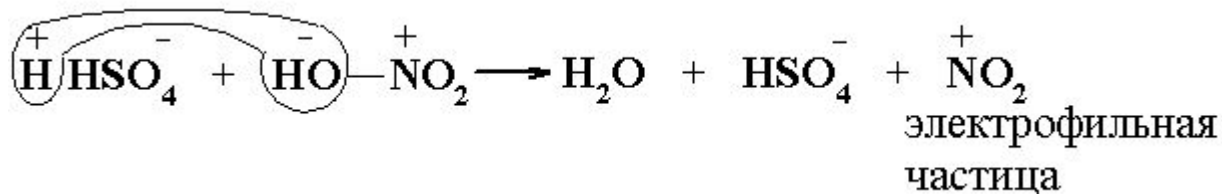
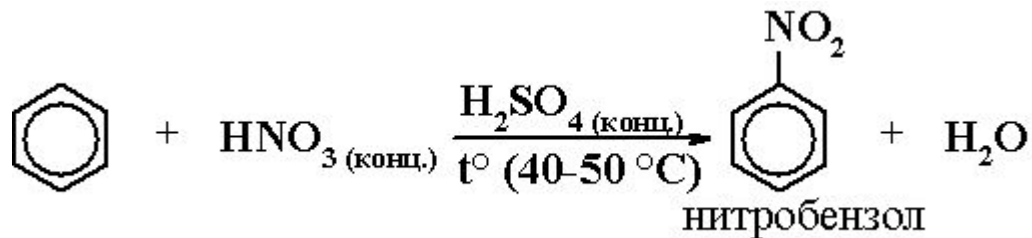
Такой же катализатор, как и при галогенировании, служит для образования электрофильной частицы (все то же):



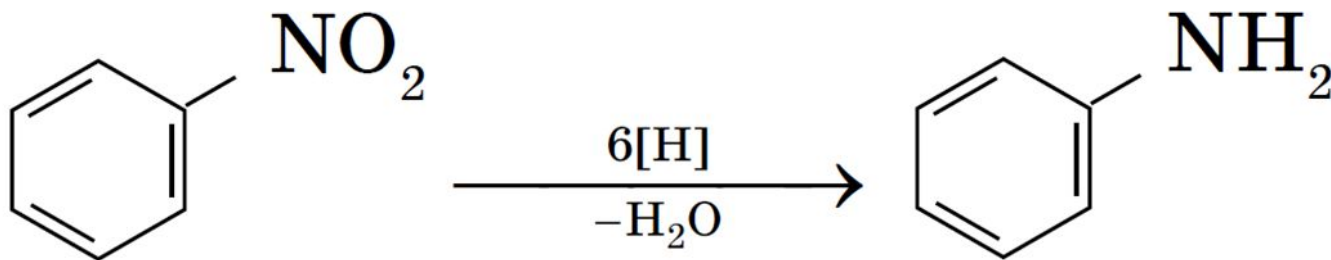
3) Алкилирование алкенами в кислой среде (по ионному механизму)
Электрофильная частица образуется благодаря H⁺-ионам (эти ионы образуют катионы, которые потом присоединяются к бензольному кольцу):



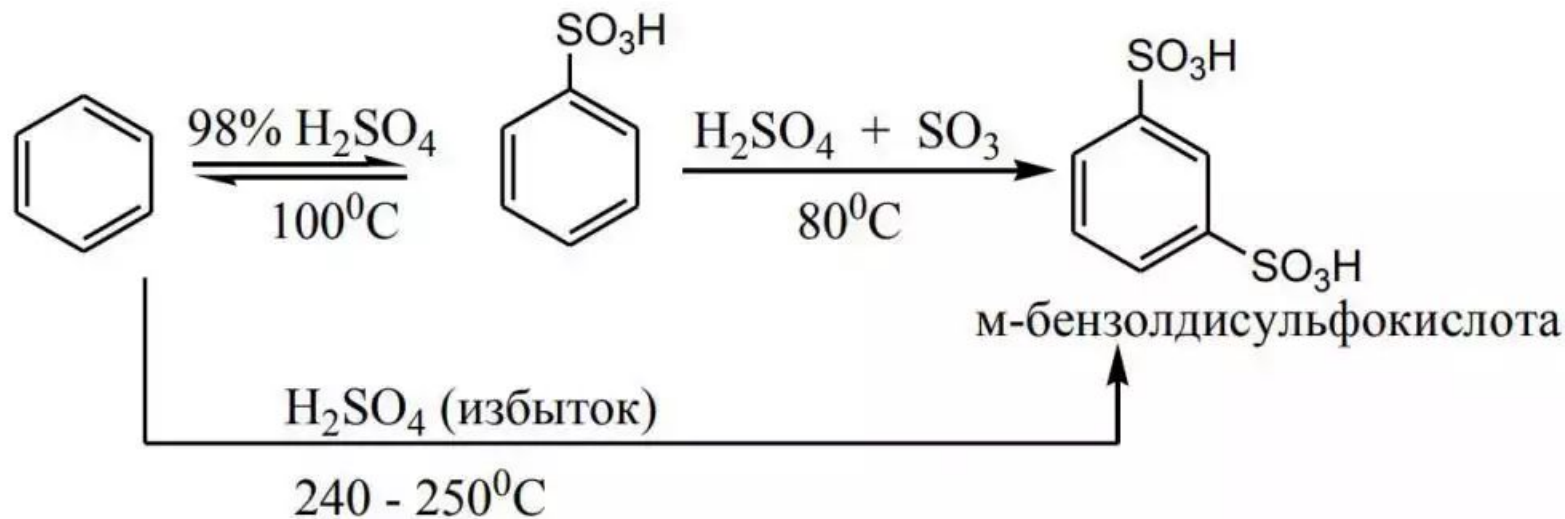
4) Нитрование (по ионному механизму) катализатором служит H_2SO_4 (конц.)
 Для нитрования берется смесь HNO_3 (конц.) и H_2SO_4 (конц.), называемая нитрующей смесью.



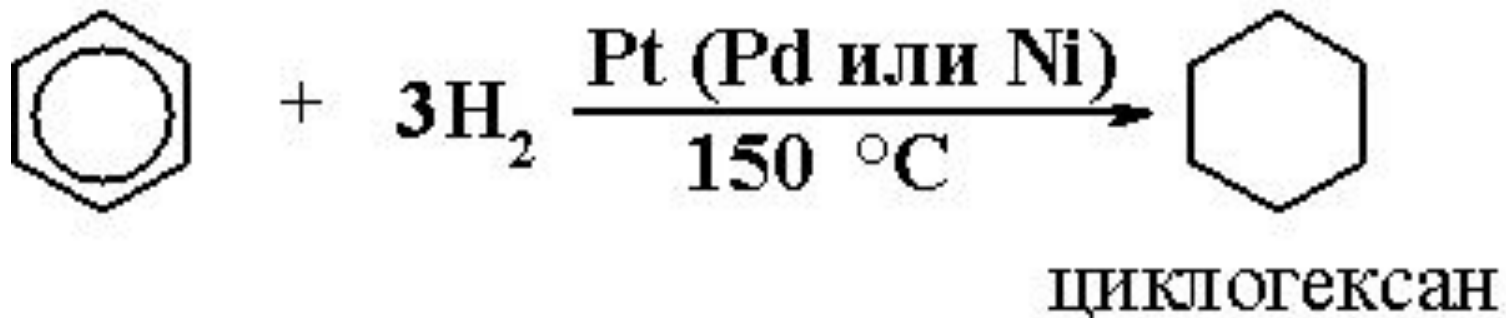
Восстановлением нитробензола получают **анилин** — вещество, которое применяется для получения анилиновых красителей:



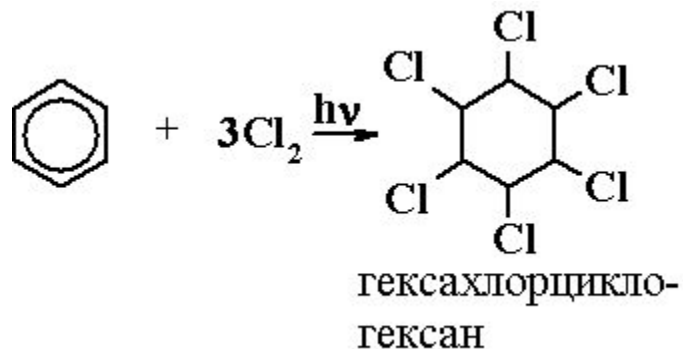
5) Сульфирование (введение сульфогруппы SO_3H – замещение ею атома водорода в органическом соединении), условие протекание реакции - температура. Верхняя реакция - с олеумом (дымящая серная кислота), нижняя (трехкратный избыток):



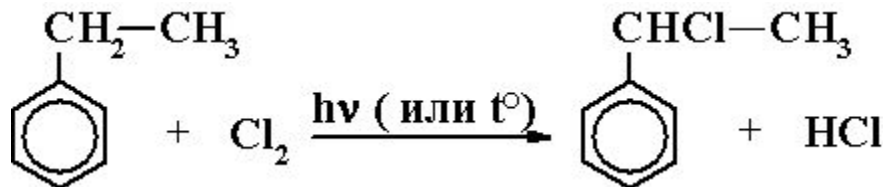
б) Гидрирование (опять же всеми нами известные катализаторы)



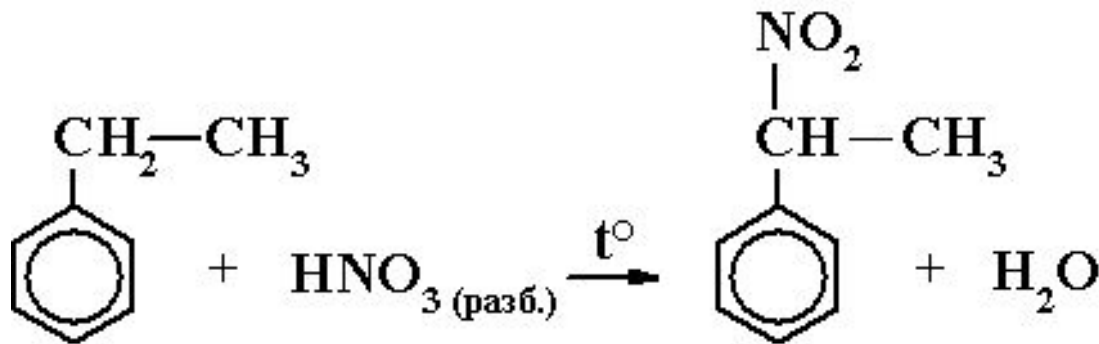
7) Галогенирование бензола (радикальное):



8) Галогенирование гомологов бензола (радикальное):

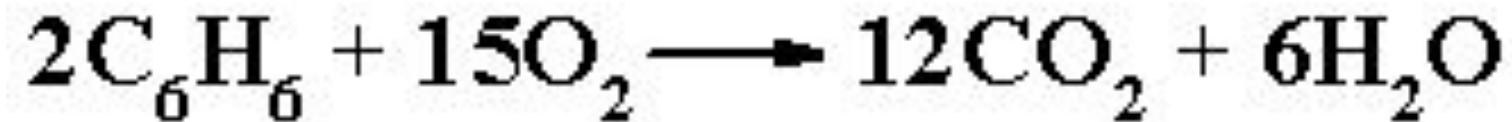


9) Нитрование гомологов бензола (радикальное, см реакцию 4 и найди отличия)) Реакция Коновалова:



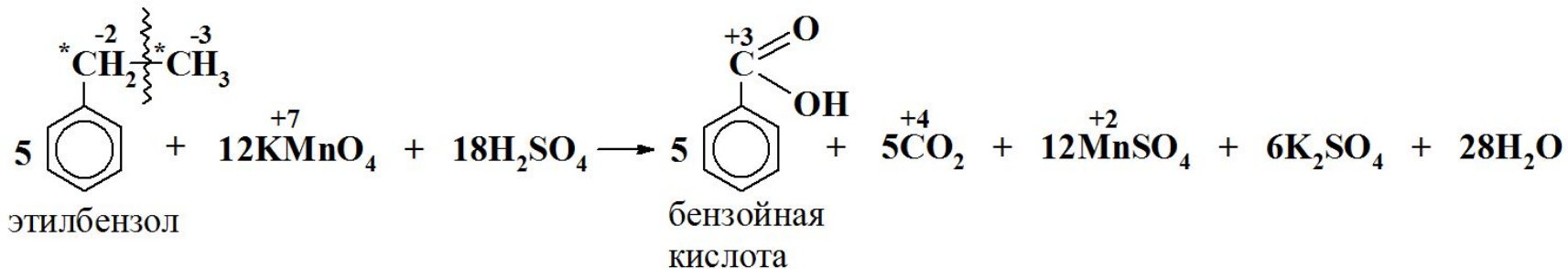
Реакции окисления

10) Горение сильно коптящим пламенем:



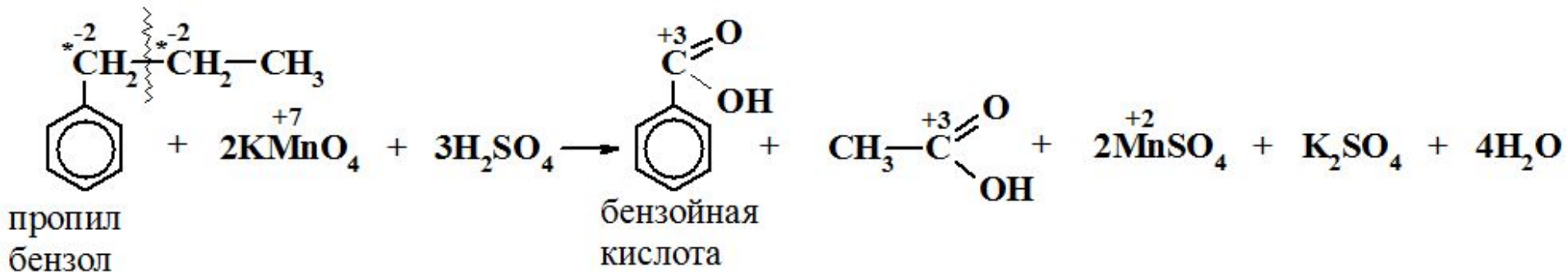
11) Окисление гомологов бензола кислым раствором KMnO4

В продуктах окисления всегда присутствует бензойная кислота, то есть окислению подвергается алкильный радикал. Ближайший к бензольному кольцу атом углерода окисляется до карбоксильной группы, то есть разрывается связь C-C между ближайшим и вторым от бензольного кольца атомом углерода. Окисляются атомы углерода на месте разрыва C-C связи (окисляемые атомы отмечены звездочками):

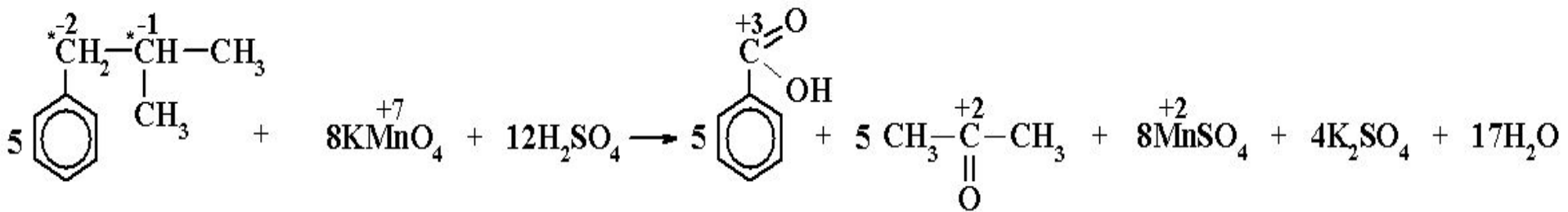


Если 2ой от бензольного кольца окисляемый атом углерода первичный, как у этилбензола, то он окисляется до CO₂. Если он вторичный, как у пропилбензола, то он окисляется до карбоксильной группы и образуется еще

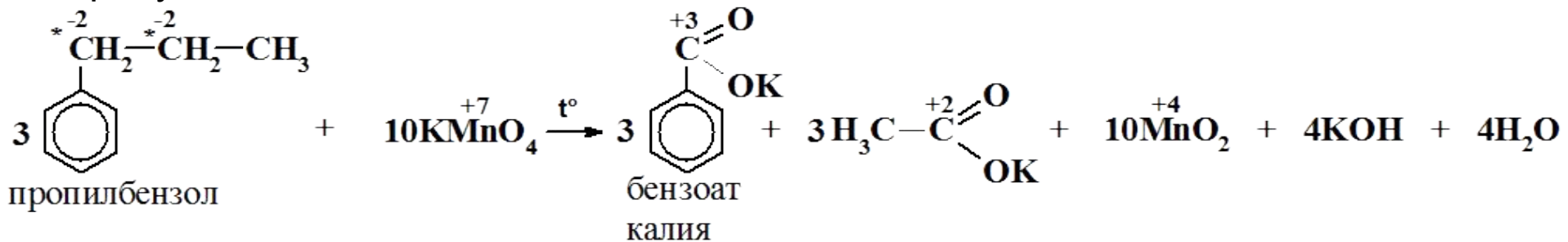
одна кислота:



Если 2ой от бензольного кольца атом углерода третичный, то он окисляется до кетона:



12) Окисление гомологов бензола водным раствором KMnO_4 при нагревании. В этом случае окисление протекает аналогично окислению кислым раствором KMnO_4 , только вместо кислот и кислотного оксида (CO_2) образуются соли, так как при восстановлении KMnO_4 в водной среде в продуктах накапливается щелочь:



Физические свойства

- Бензол и первые члены гомологического ряда бензола – бесцветные летучие жидкости с характерным запахом, нерастворимы в воде.
- Пары бензола с воздухом образуют взрывчатую смесь.
- Бензол и толуол легче воды. Арены ядовиты.
- Винилбензол – бесцветная жидкость с приятным запахом.

Применение аренов:

Ароматические углеводороды – важнейшее сырье для синтеза ценных веществ.

- **Бензол** C_6H_6 - хороший растворитель. Бензол в качестве добавки улучшает качество моторного топлива. Он также используется как исходный продукт для получения различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола, из которых в свою очередь получают лекарства, пластмассы, красители, ядохимикаты и многие другие органические вещества.
- **Толуол** $C_6H_5-CH_3$ – растворитель, используется при производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротил (тол), или 2,4,6-тринитротолуол ТНТ).
- **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, т.к. очень легко полимеризуется. Особенно ценна его способность к совместной полимеризации с бутадиеном, в результате которой получают различные сорта бутадиенстирольных каучуков (жаро- и морозоустойчивые, прочные на износ, высокоэластичные, устойчивые к маслам). Из них изготавливают шины, ленты для транспортеров, эскалаторов, облегченную микропористую подошву.

