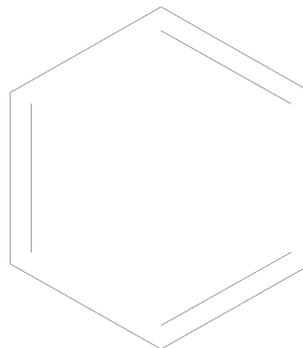


**Бензол,
ароматические углеводороды**

Историческая справка

Первоначально название «ароматические углеводороды» получили вещества, обладающие приятным запахом - например, фенилэтиловый спирт и его производные.

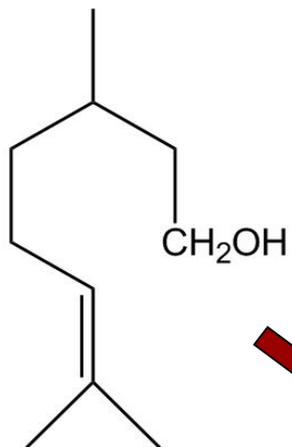
Но не запах является наиболее характерным признаком этих органических веществ, а основа структуры – ароматическое (чаще всего) бензольное кольцо.



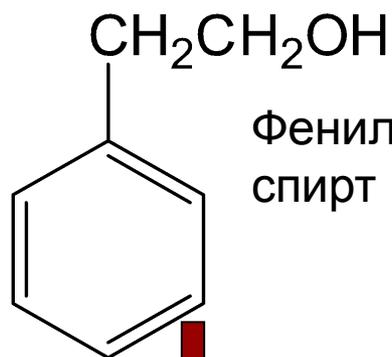
Физические свойства бензола

При обычных условиях-бесцветная жидкость с характерным запахом, не смешивается с водой, является хорошим растворителем для неполярных молекул, сильно токсичен, канцероген.

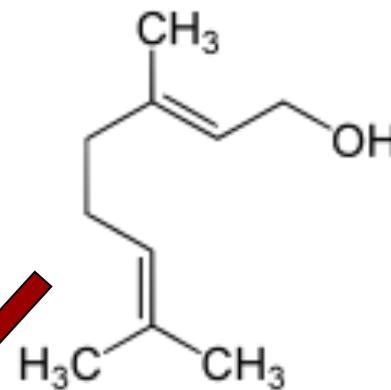
Температура плавления и кипения $5,5^{\circ}$ и 80°C .



Цитронеллол



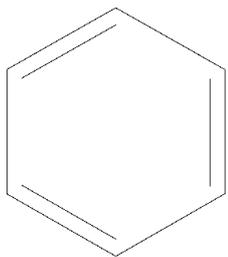
Фенилэтиловый спирт



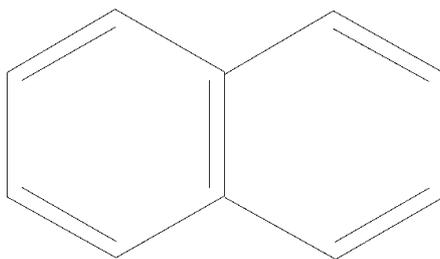
Гераниол



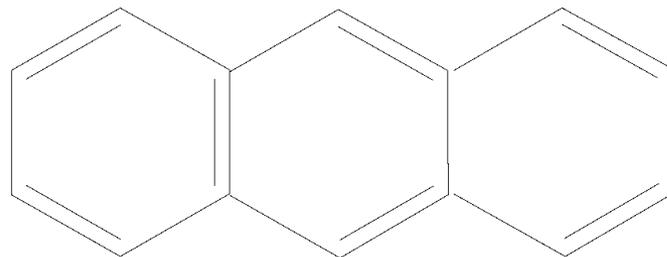
Органические соединения, в состав которых входят одно или несколько бензольных колец, называются ароматическими углеводородами. Для гомологов бензола $C_n H_{2n-6}$ $n \geq 6$



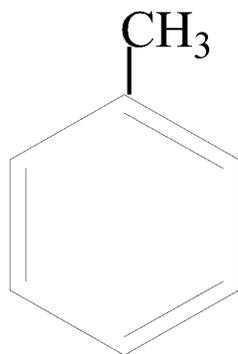
Бензол



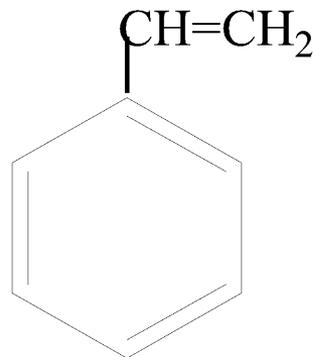
Нафталин



Антрацен



Толуол



Стирол

Бензол, электронное строение

Электронное строение молекулы бензола

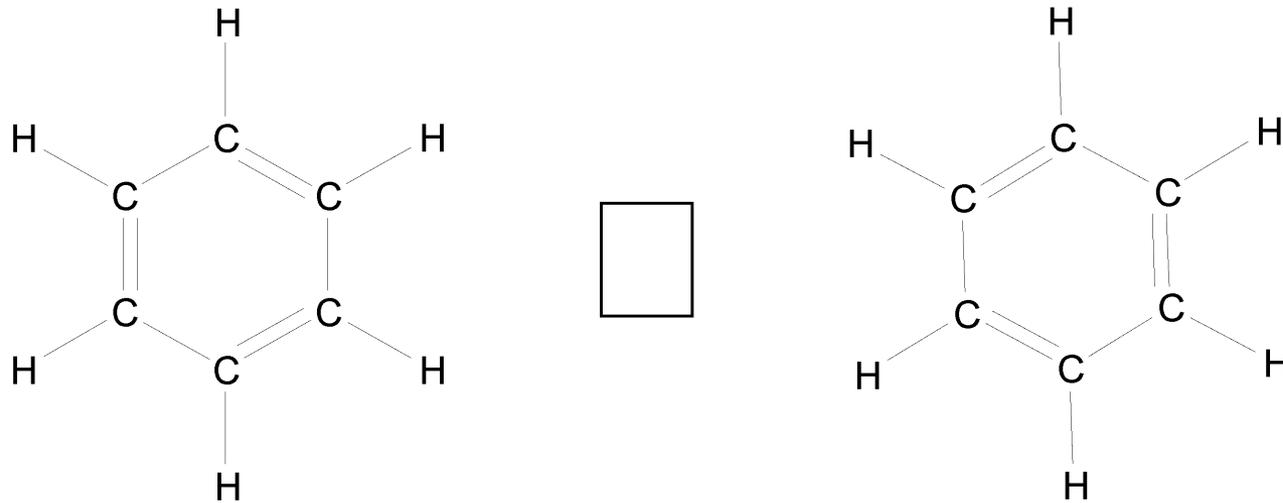
Общая формула моноциклических аренов C_nH_{2n-6} (где $n \geq 6$) показывает, что они являются ненасыщенными соединениями. Простейшим из них является бензол C_6H_6

Согласно данным элементного анализа и определения молекулярной массы, бензол содержит 6 атомов углерода и 6 атомов водорода и имеет относительную молекулярную массу 78

В 1865 году Ф. Кекуле выдвинул гипотезу о циклическом строении бензола и что в его молекуле содержится три двойные связи

Бензол как бы состоит из 2-х альтернативных структур циклогексатриена-1,3,5.

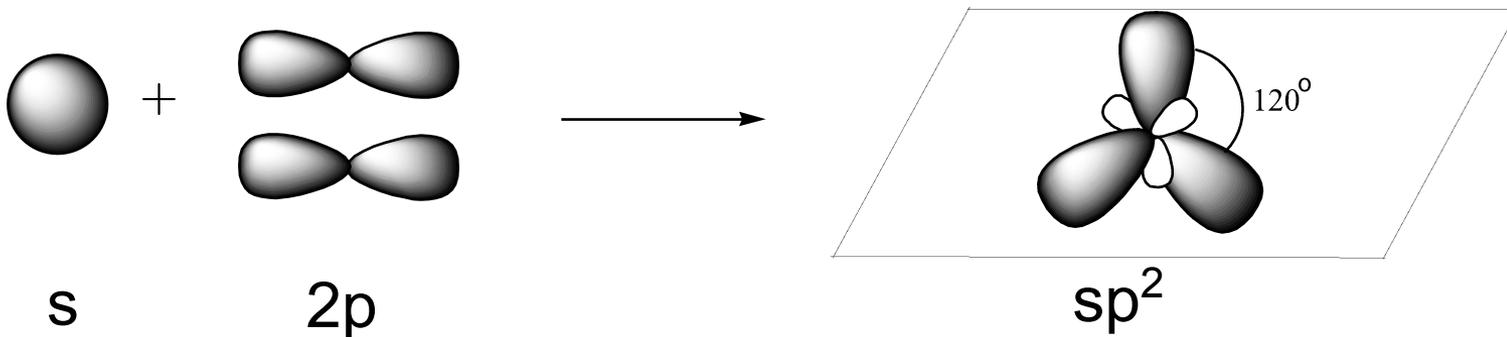
Резонансные структуры



Противоречия с предложенной структурой

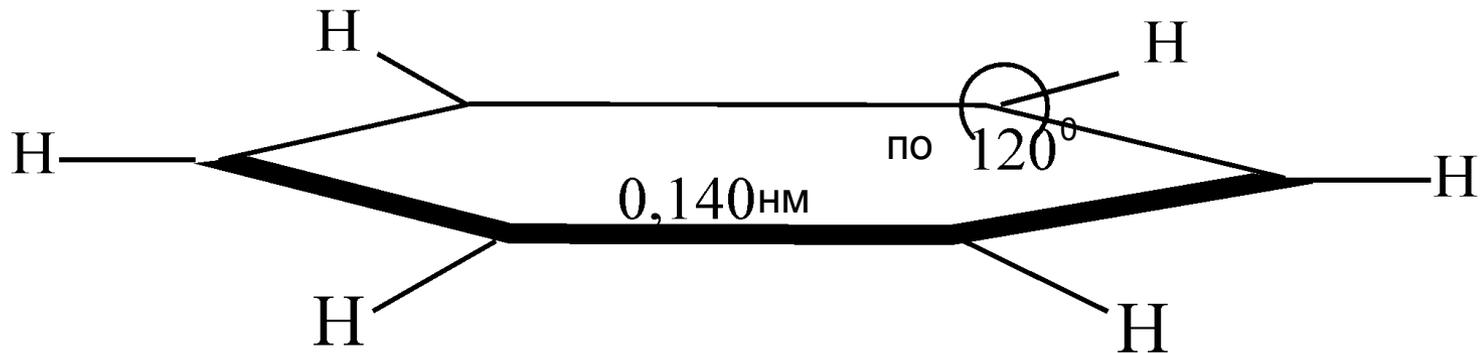
Столь неопредельное соединение не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.

Схема образования sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода



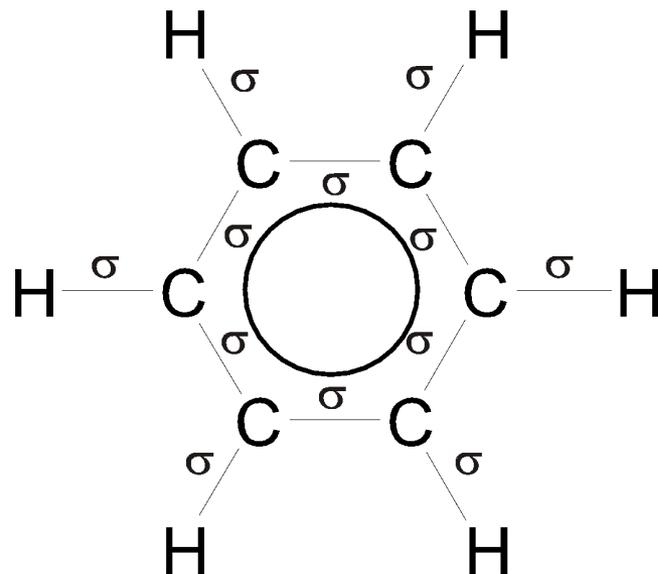
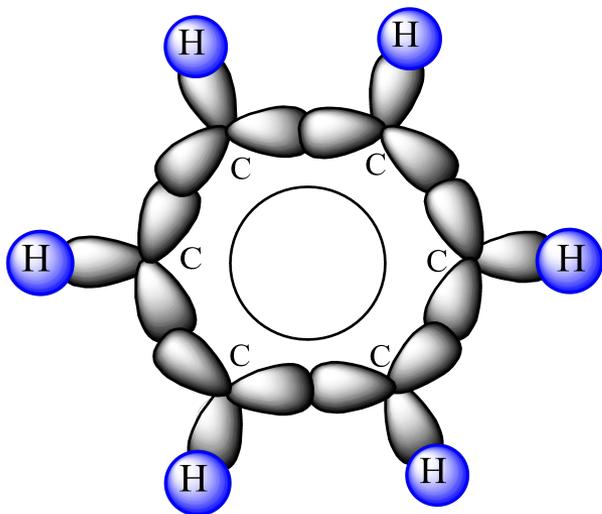
Физическими методами установлено, что все атомы углерода и водорода в молекуле бензола лежат в одной плоскости

Все С-С связи бензольного кольца имеют одинаковую длину 0,140 нм, т.е. как бы нет ни двойных (0,134) ни одинарных (0,154) связей, а есть что-то среднее между ними



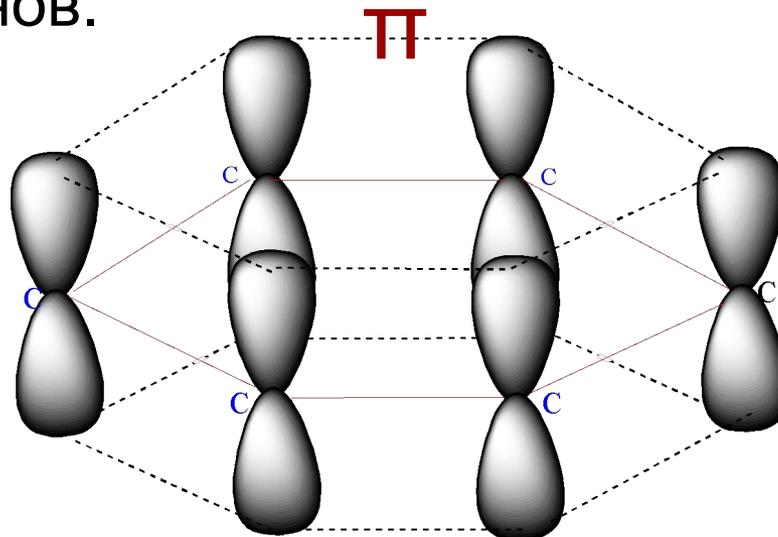
Образование σ - связей в молекуле бензола

Каждый атом «С» образует три σ -связи
(2 C-C и 1 C-H σ -связи)



Образование π -связей в молекуле бензола

Четвёртый негибридизированный p -электрон каждого атома «С» расположен перпендикулярно плоскости σ -связей и перерываясь друг с другом над и под плоскостью образуют единую сопряжённую π -систему, состоящую из $6p$ -электронов.



Современные представления о строении бензола

Атомы углерода в бензоле находятся в sp^2 -гибридизации;

Угол расположения 3-х гибридных орбиталей равен 120° и они располагаются в одной плоскости.





«HIC TUTA PERENNAT» переводится с латинского языка, как «здесь в безопасности пребывает».

Римская богиня мудрости Миневра помещена на груди имперского орла, который символизирует покровительство. Как раз та мудрость, чьим символом является богиня, и пребывает в безопасности в стенах университета.

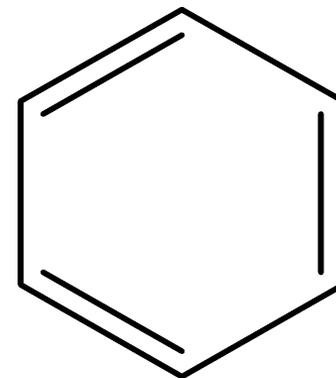
«также орел на латыни – женского пола, поэтому форма tuta (а не tutus) верна и для такого прочтения: Россия пребывает в безопасности благодаря науке».

<https://spbdnevnik.ru/news/2018-07-19/v-spbgu-rasskazali-что-simvoli-ziruet-neobychnyy-deviz-universiteta>

Ароматичность. Критерии ароматичности

Критерий ароматичности – правила Хюккеля

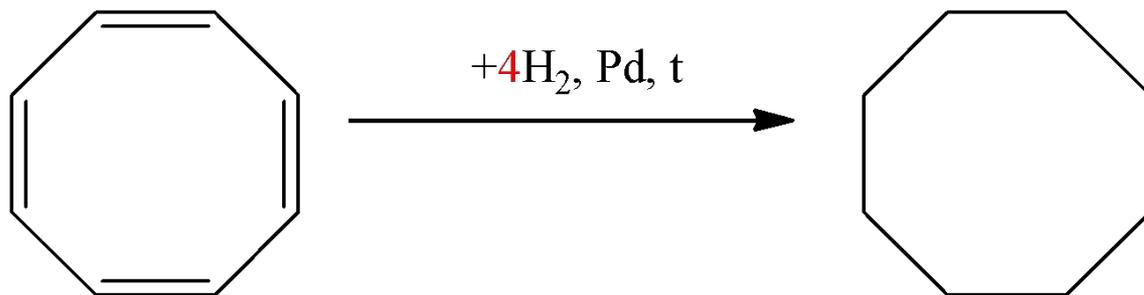
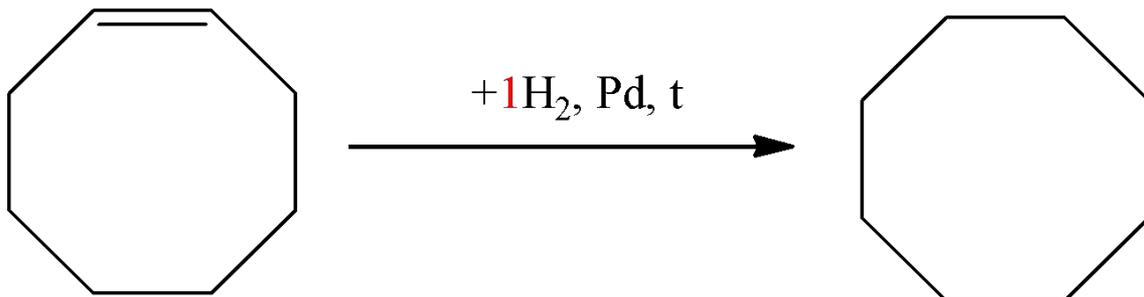
1931 год



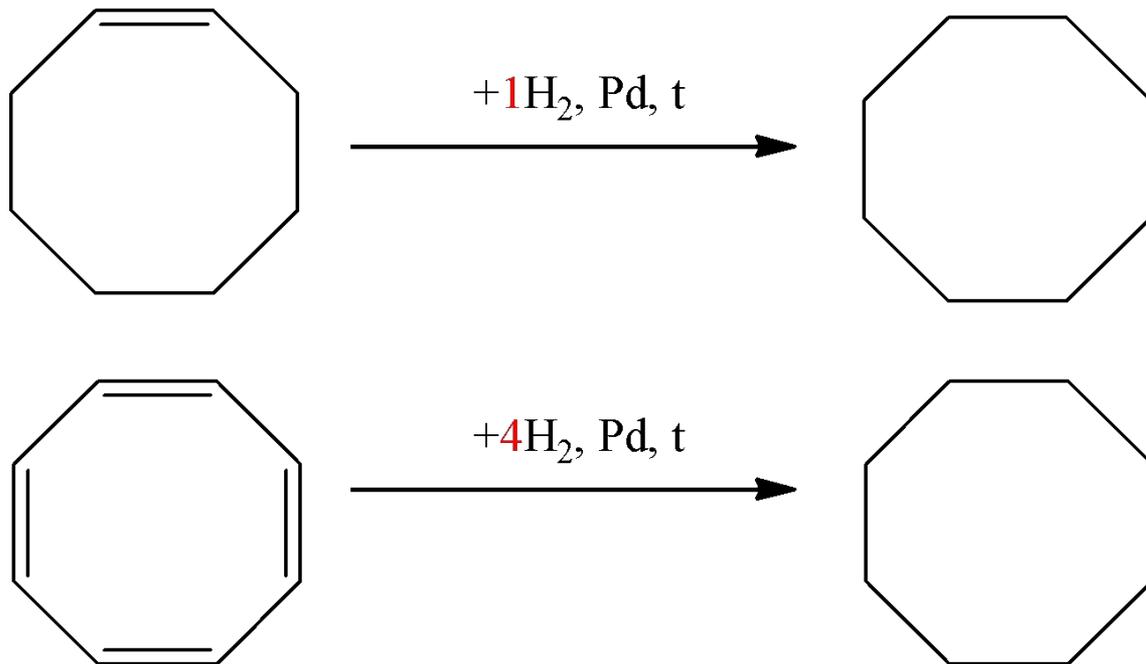
Ароматические - плоские циклические сопряженные системы, содержащие $4n+2$ делокализованных π -электронов.

Например, для бензола $n = 1$ (6 π -электронов).

Сравнение стабильности – теплота гидрирования

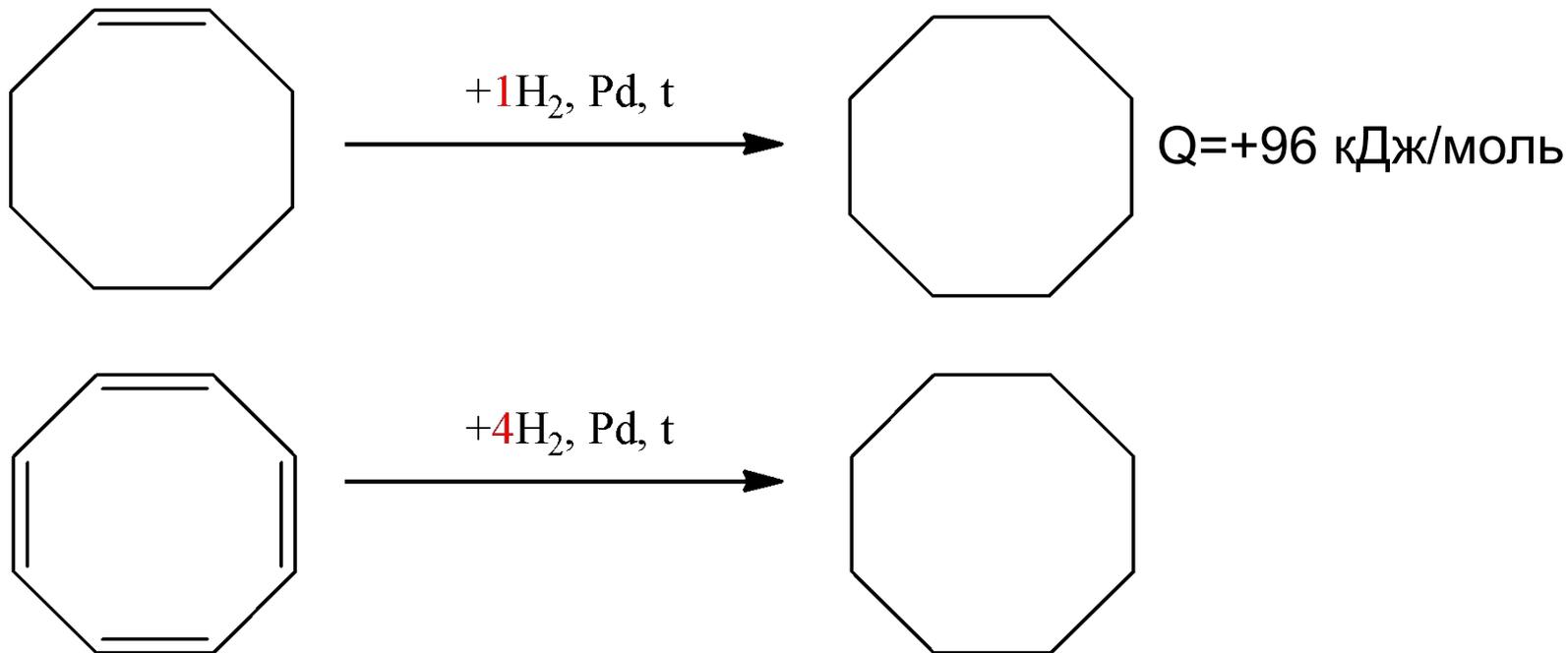


Сравнение стабильности – теплота гидрирования



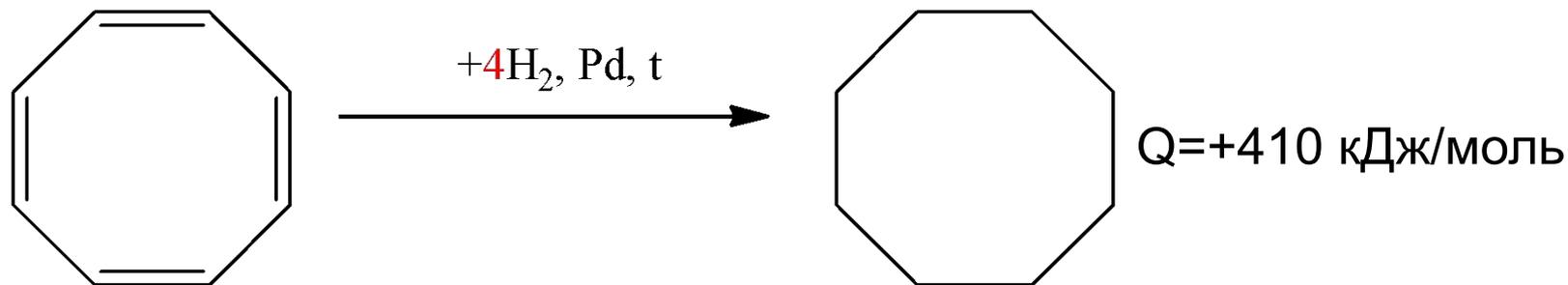
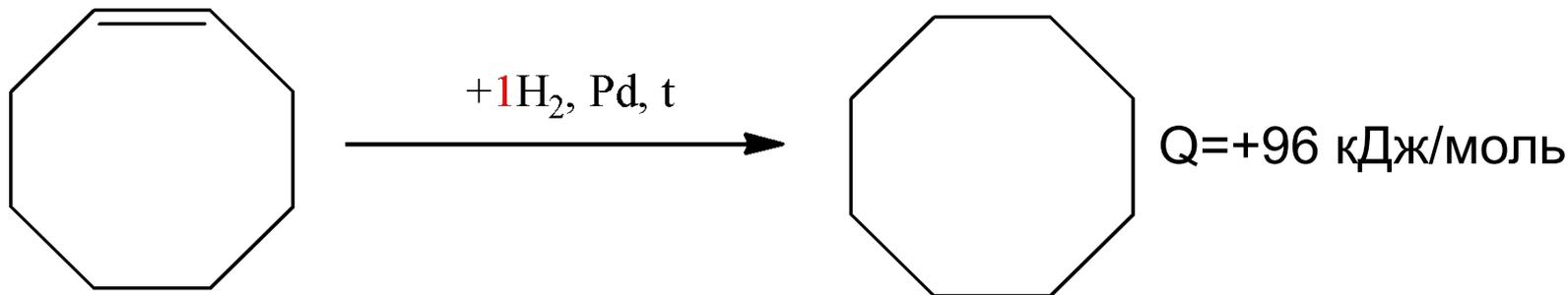
Циклооктатетраен не ароматичен!

Сравнение стабильности – теплота гидрирования



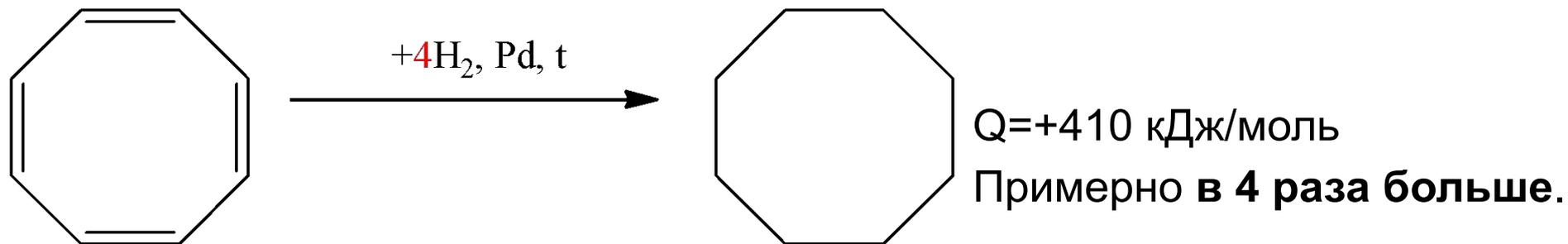
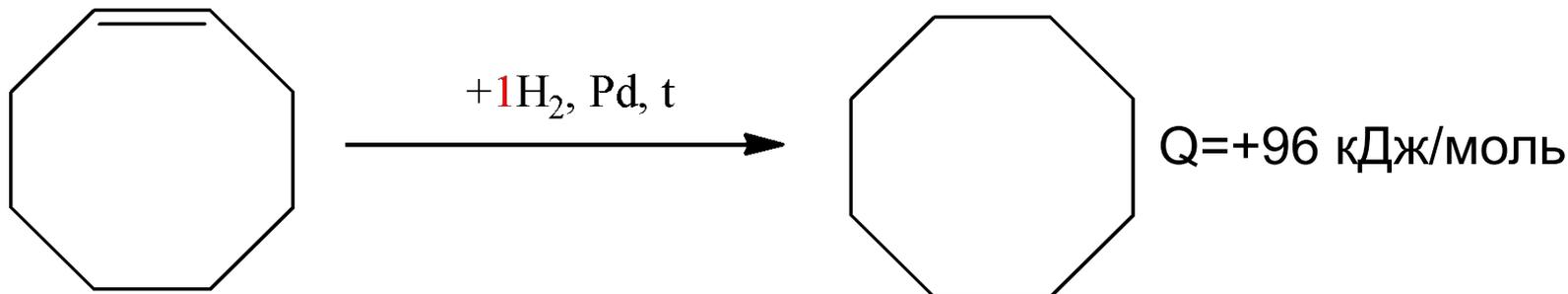
Циклооктатетраен не ароматичен!

Сравнение стабильности – теплота гидрирования



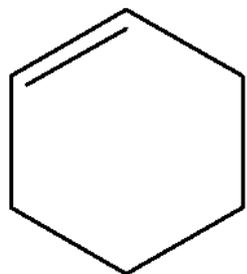
Циклооктатетраен не ароматичен!

Сравнение стабильности – теплота гидрирования

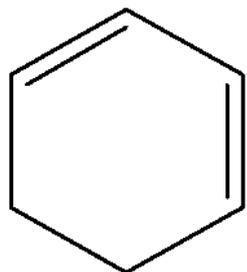
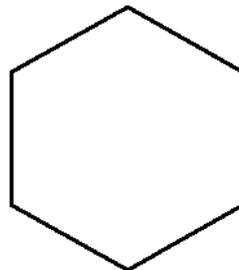


Циклооктатетраен не ароматичен!

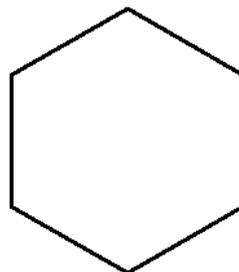
Сравнение стабильности –
теплота гидрирования
непредельных циклогексанов



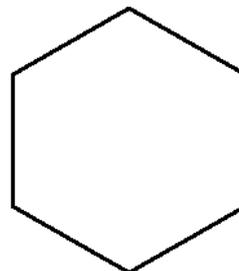
+1H₂, Pd, t

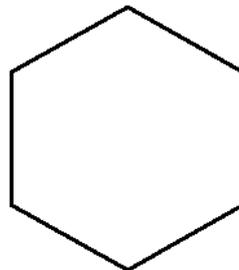
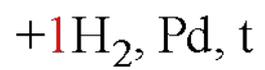
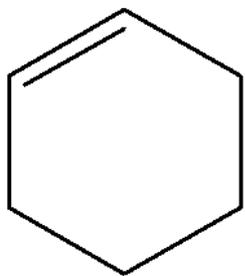


+2H₂, Pd, t

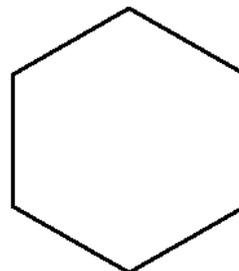
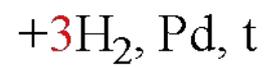
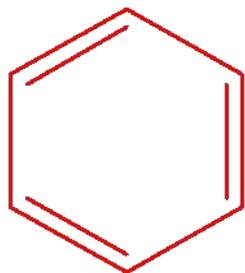
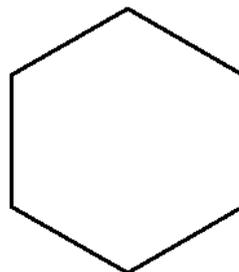
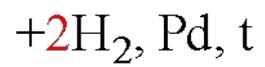
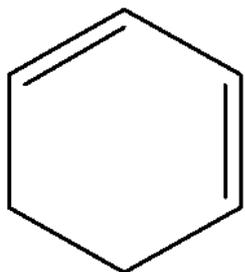


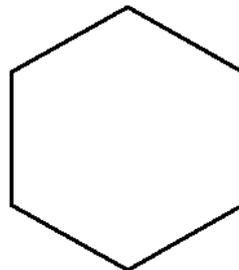
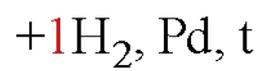
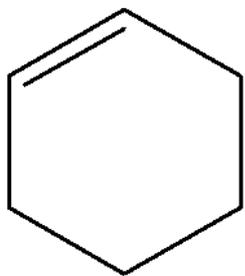
+3H₂, Pd, t



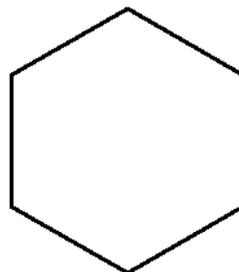
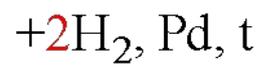
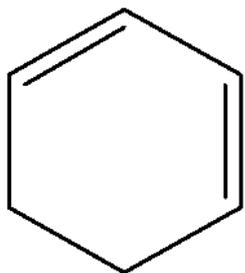


$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

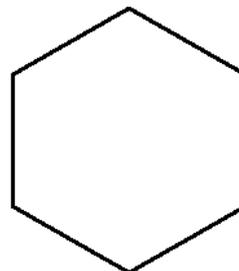
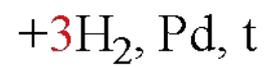
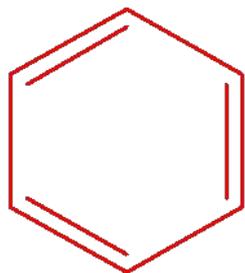


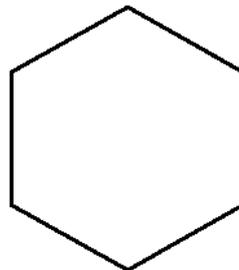
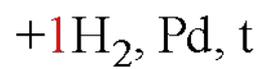
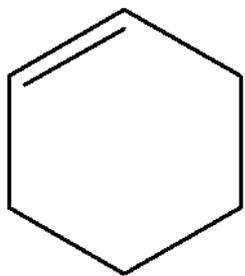


$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

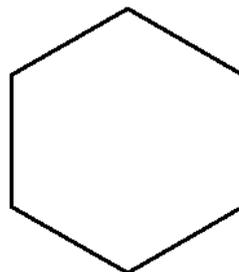
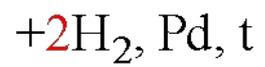
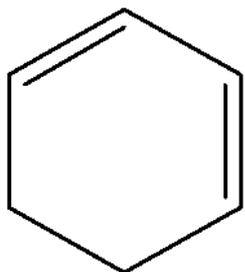


$Q=+232 \text{ кДж/моль}$

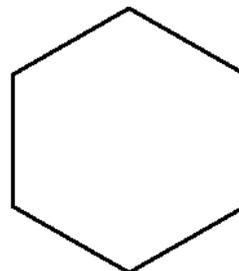
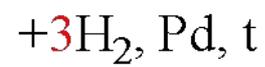
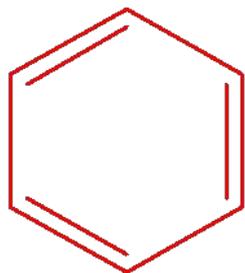




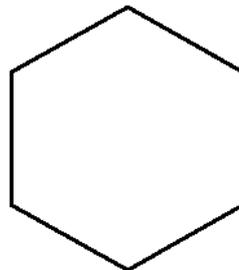
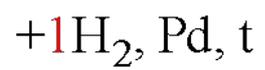
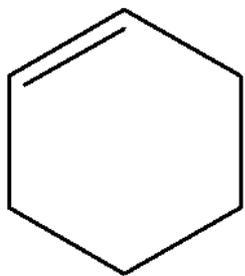
$Q=+120$ кДж/моль



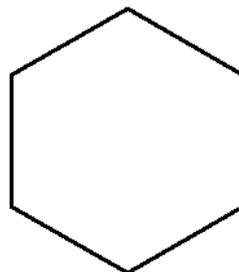
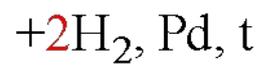
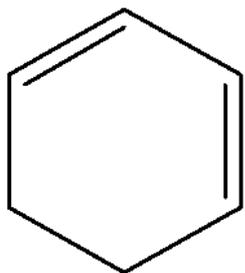
$Q=+232$ кДж/моль



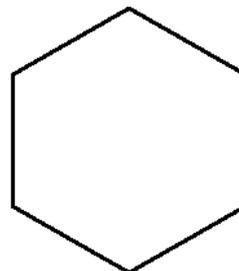
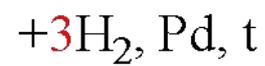
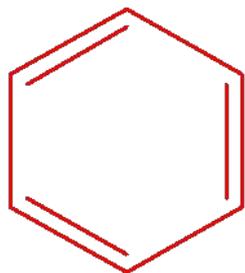
$Q=+(340-360)$ кДж/моль



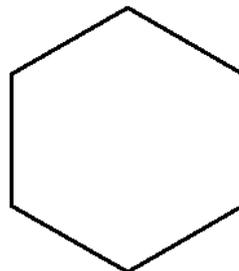
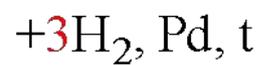
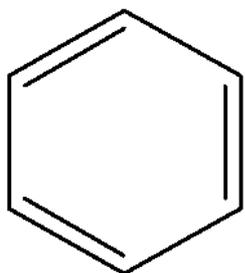
$Q=+120$ кДж/моль

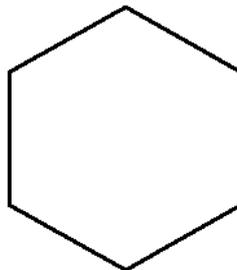
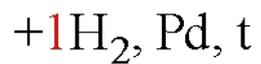
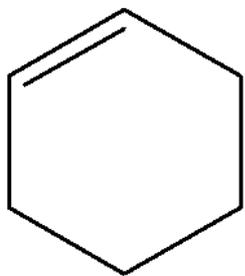


$Q=+232$ кДж/моль

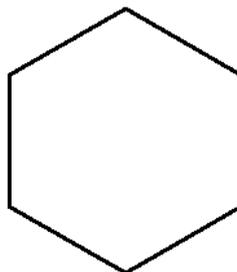
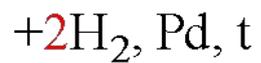
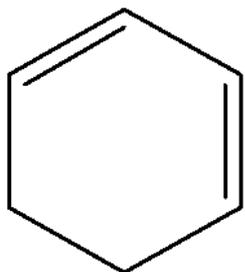


$Q=+(340-360)$ кДж/моль

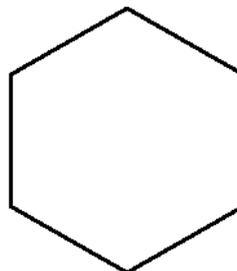
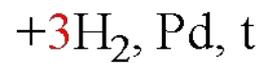
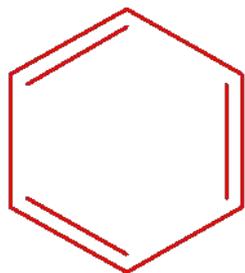




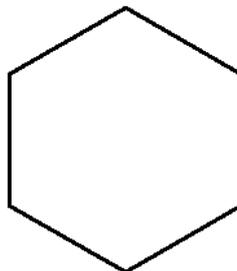
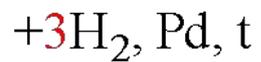
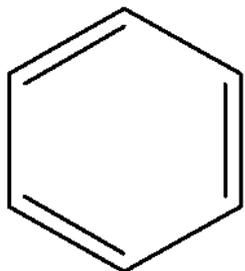
$Q=+120 \text{ кДж/моль}$



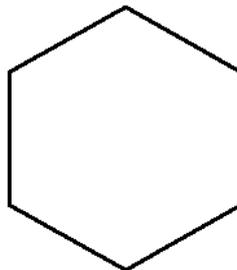
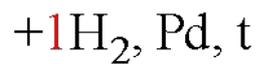
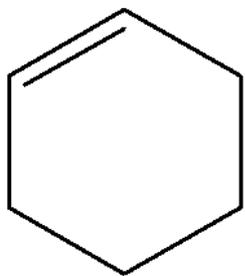
$Q=+232 \text{ кДж/моль}$



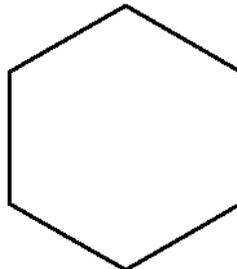
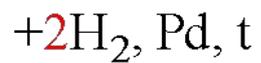
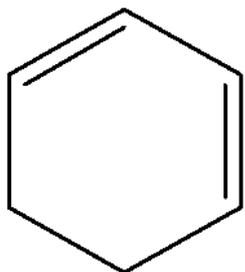
$Q=+(340-360) \text{ кДж/моль}$



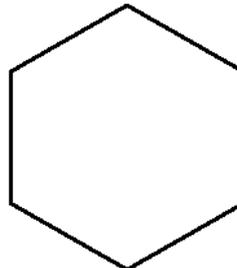
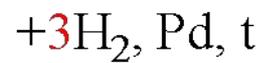
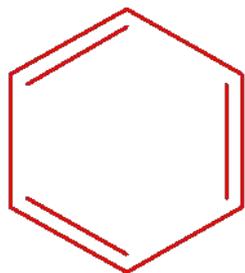
$Q=+208 \text{ кДж/моль}$



$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

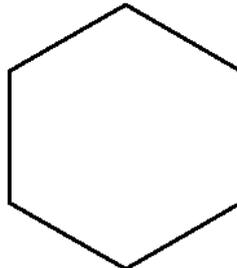
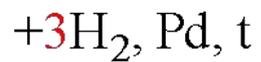
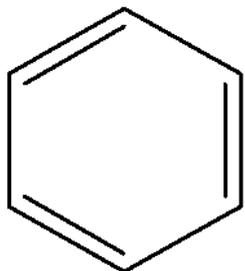


$Q=+232 \text{ кДж/моль}$



$Q=+(340-360) \text{ кДж/моль}$

$\Delta Q \approx 150 \text{ кДж/моль}$



$Q=+208 \text{ кДж/моль}$

Химические свойства бензола

Химические свойства бензола

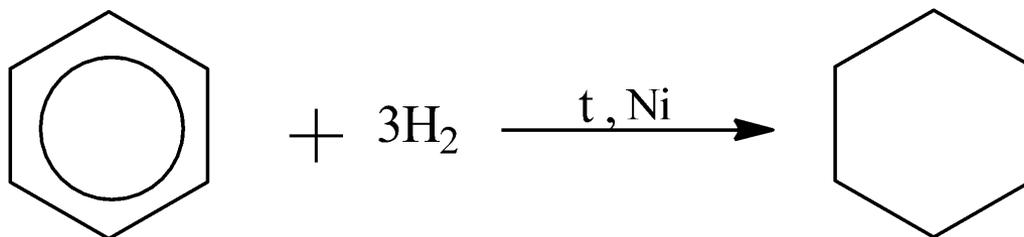
Ароматическая связь определяет свойства бензола

6 π -электронная система является более устойчивой, чем обычные π -связи

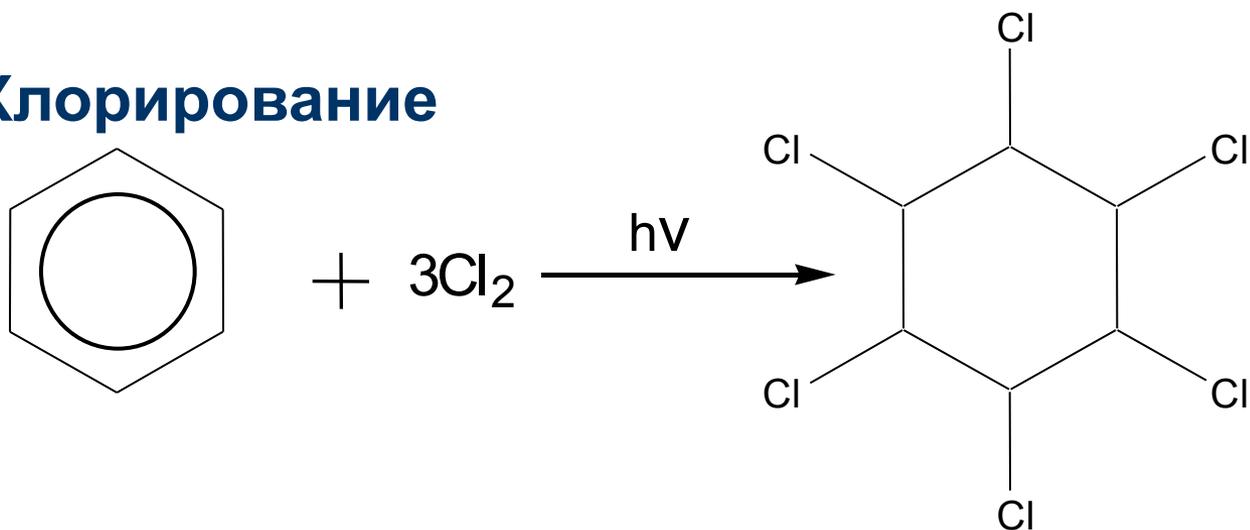
Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения S_E , и гораздо реже – присоединения.

I. Реакции присоединения

■ Гидрирование



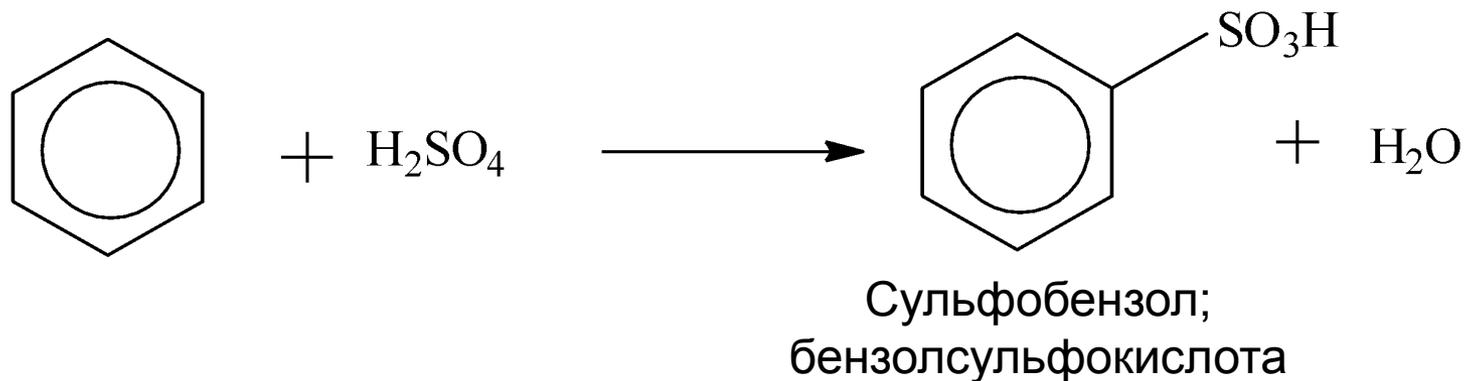
■ Хлорирование



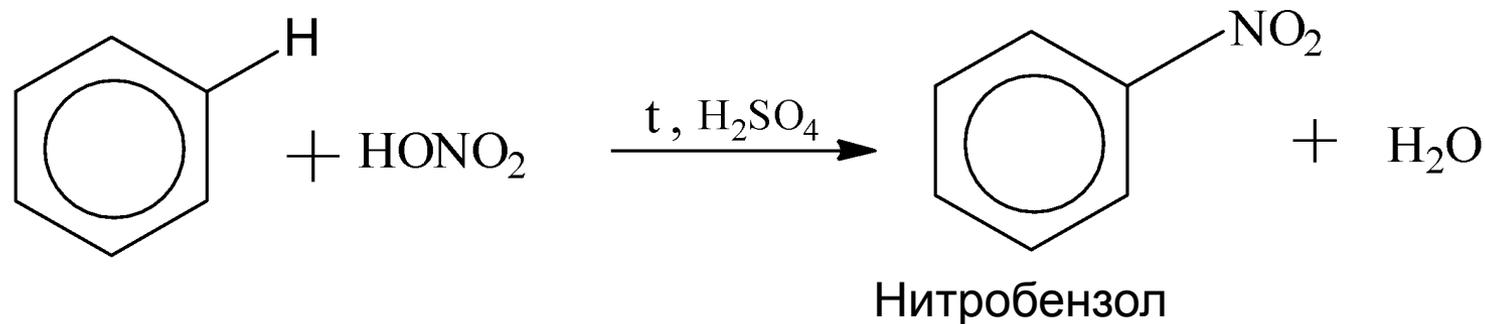
Гексахлорциклогексан
(гексахлоран-инсектицид)

II. Реакции замещения

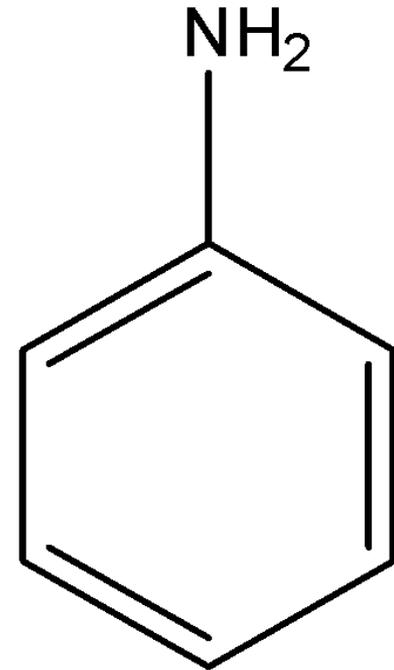
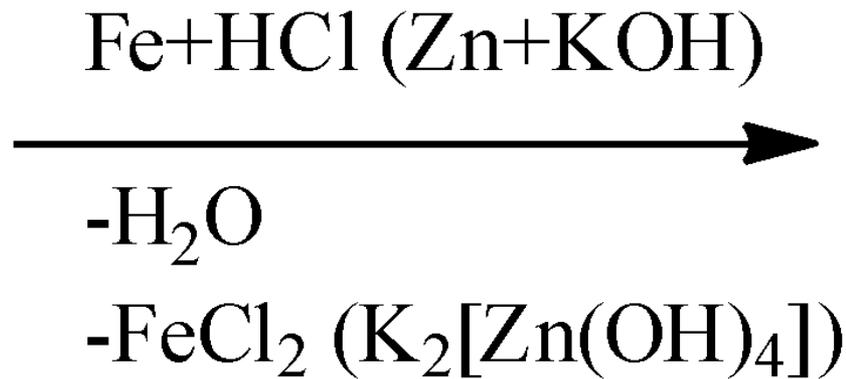
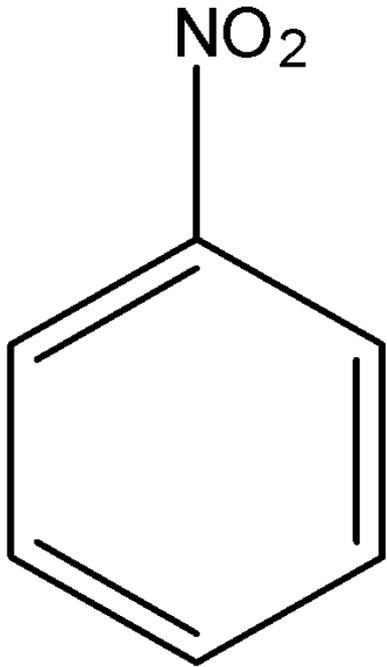
Реакция сульфирования



Реакция нитрования (нитруют смесью конц. кислот)



Реакция Зинина



АНИЛИН

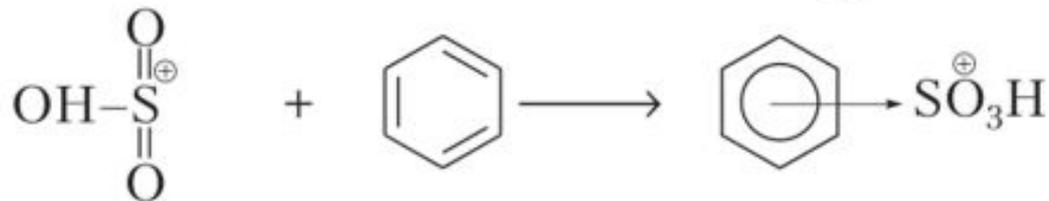
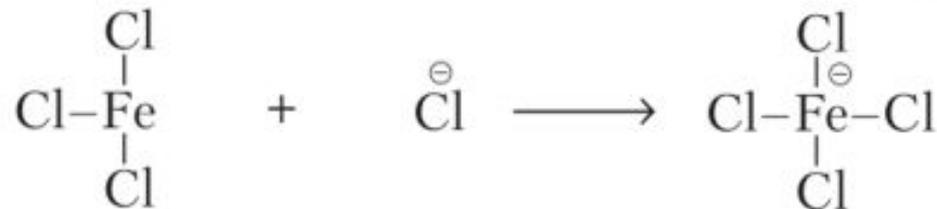
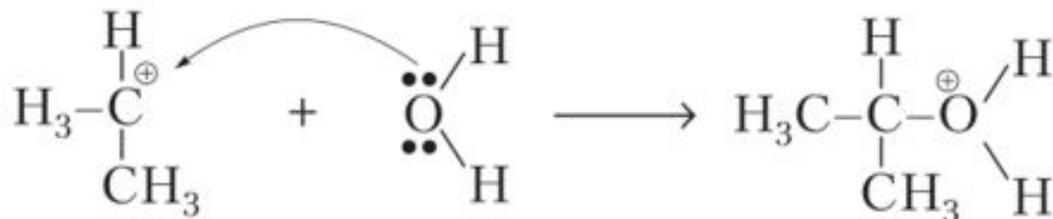
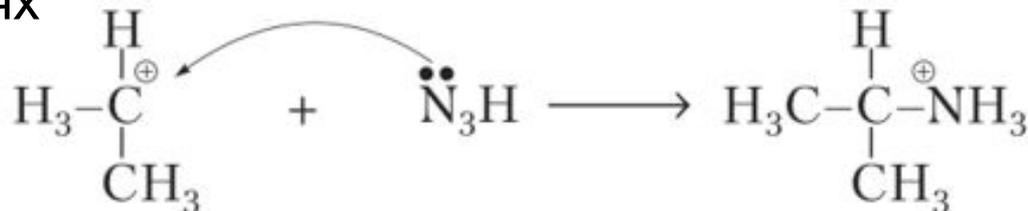
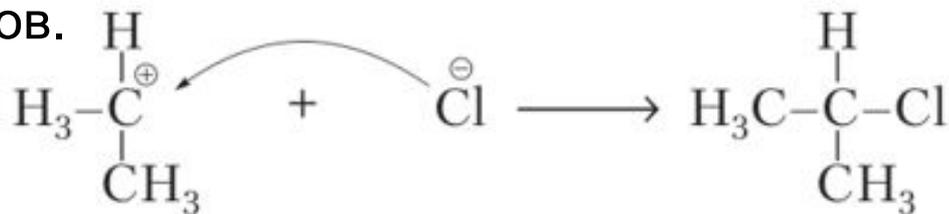
Водород в момент выделения:
[H], а не H₂

Из анилина далее азокрасители (рассмотрим позднее).

Кислоты Льюиса

-акцепторы пары электронов.

Для реакций S_E в ароматических соединениях необходимы в качестве катализатора. Чаще всего $AlHal_3$, $FeHal_3$



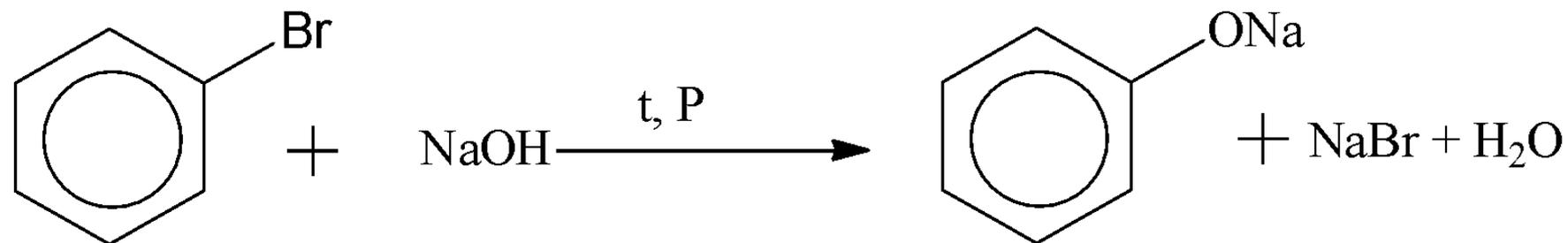
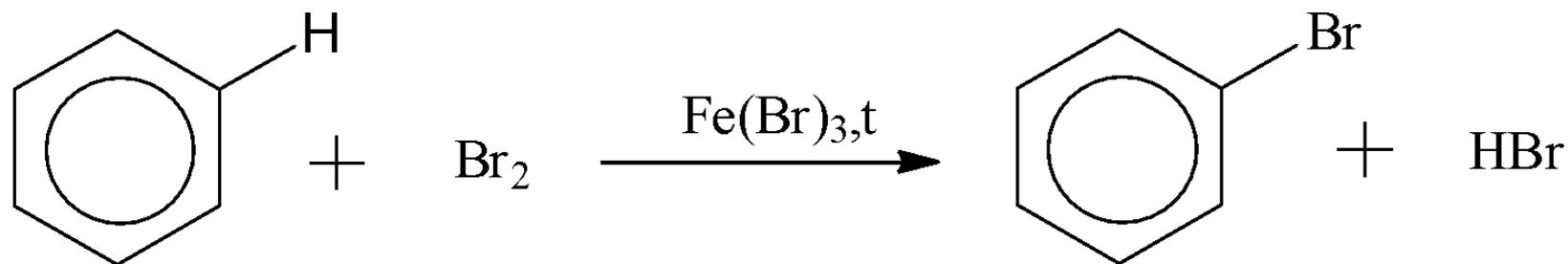
кислота
Льюиса

основание
Льюиса

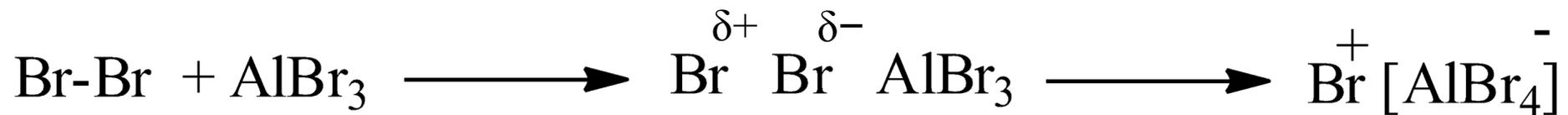
π -комплекс

II. Реакции замещения

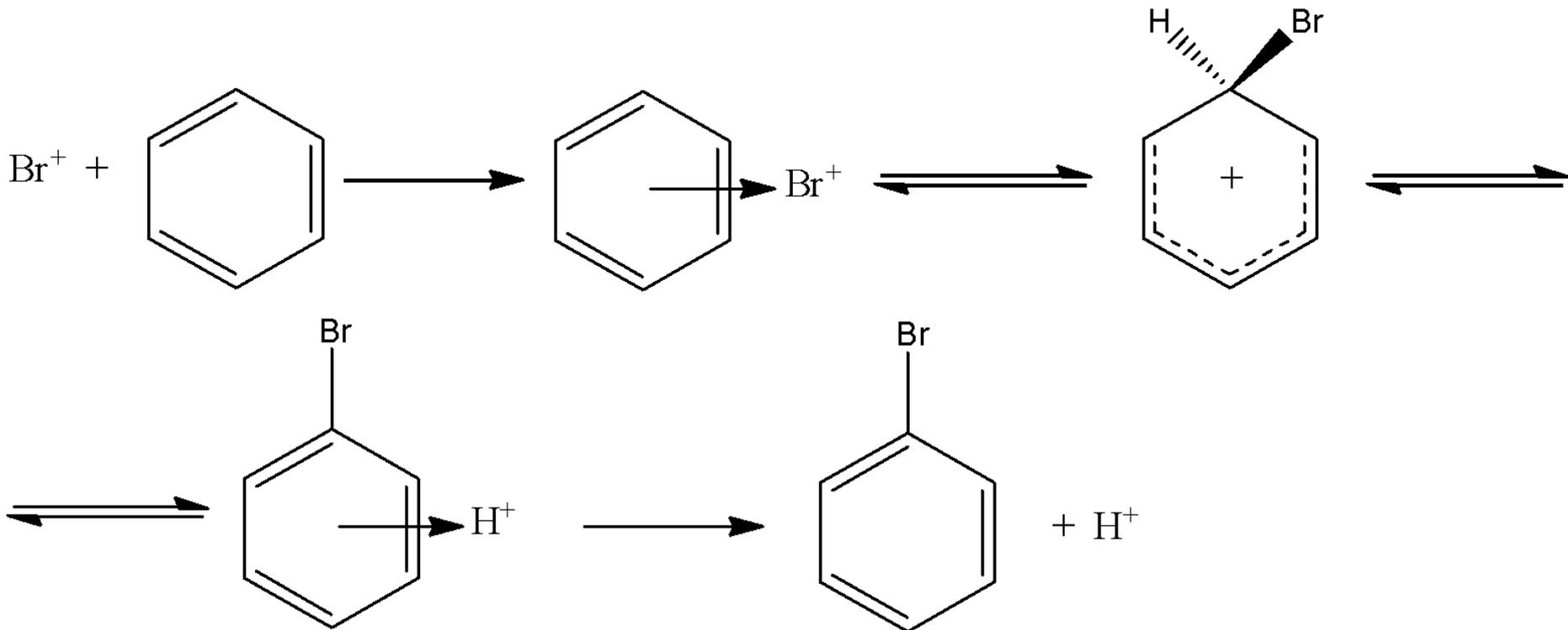
Реакция галогенирования



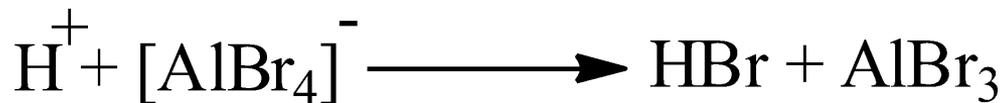
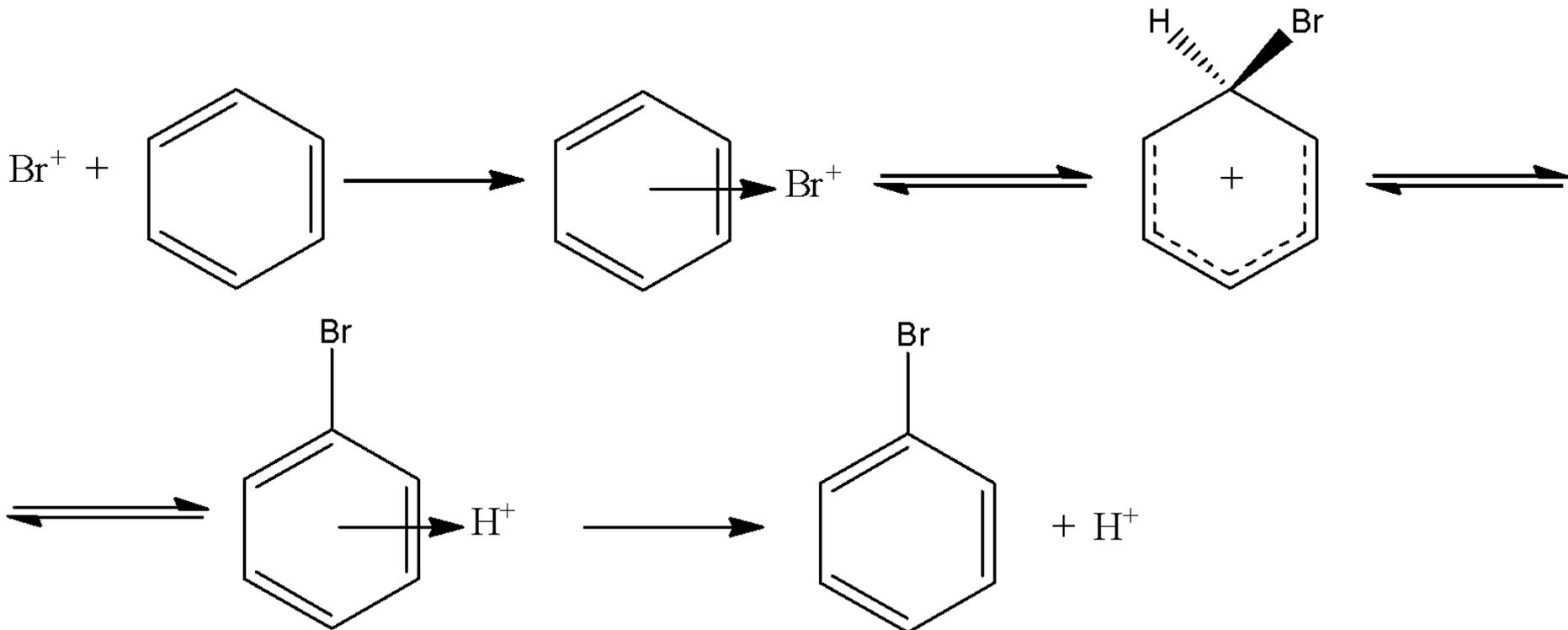
Механизм реакции электрофильного замещения S_E в ароматических соединениях



Механизм реакции электрофильного замещения S_E в ароматических соединениях



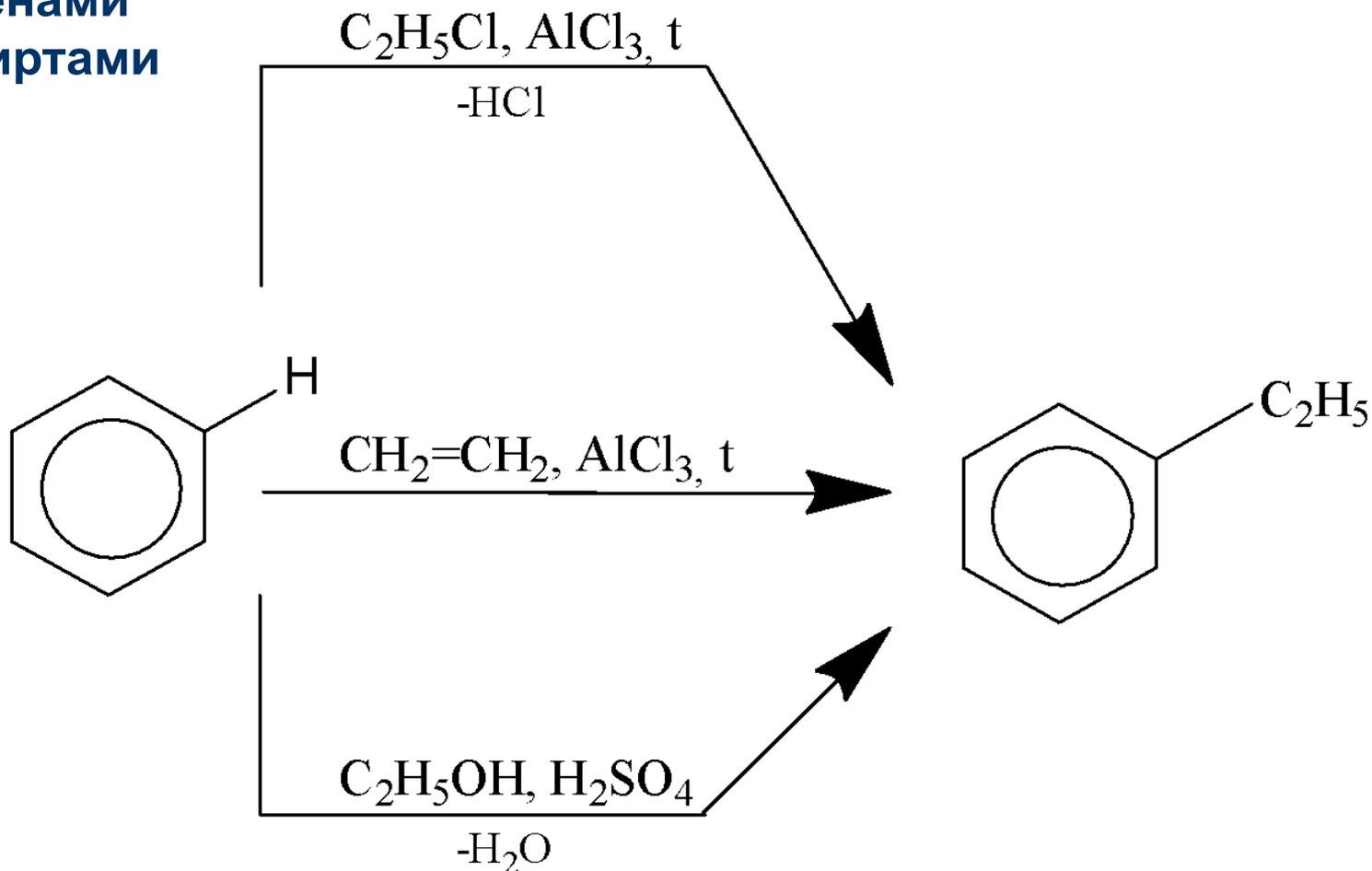
Механизм реакции электрофильного замещения S_E в ароматических соединениях



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования (реакции Фриделя-Крафтса)

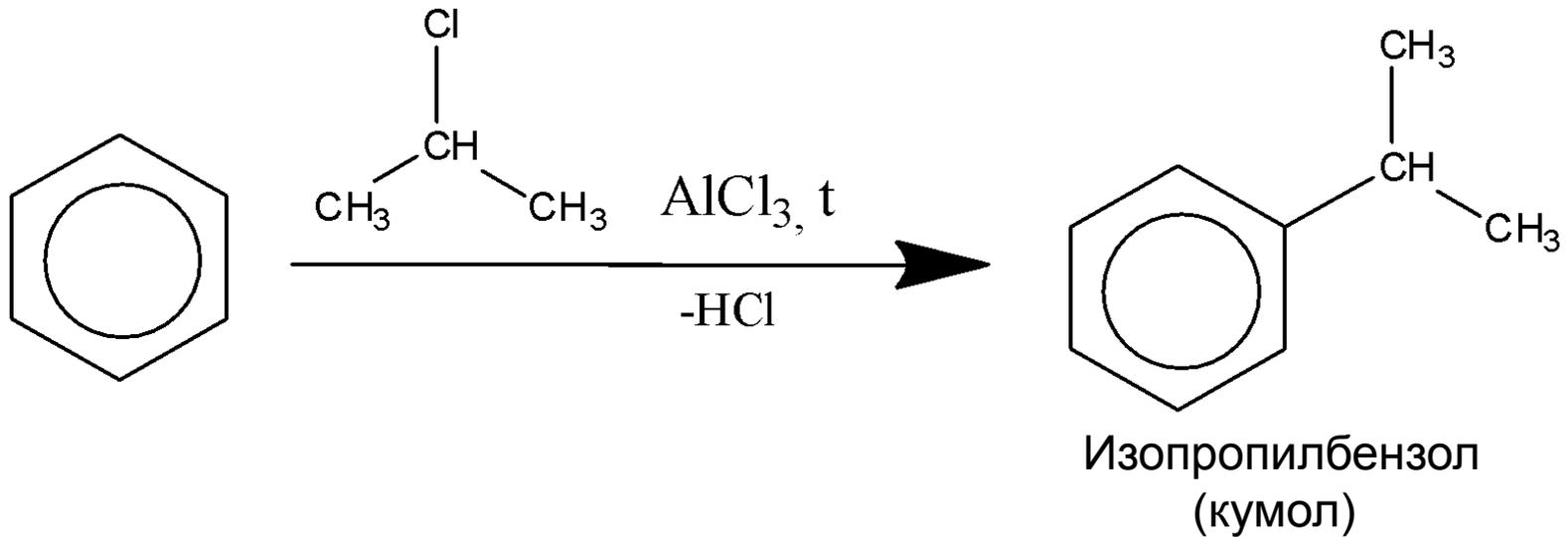
1. с галогеналканами
2. с алкенами
3. со спиртами



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса)

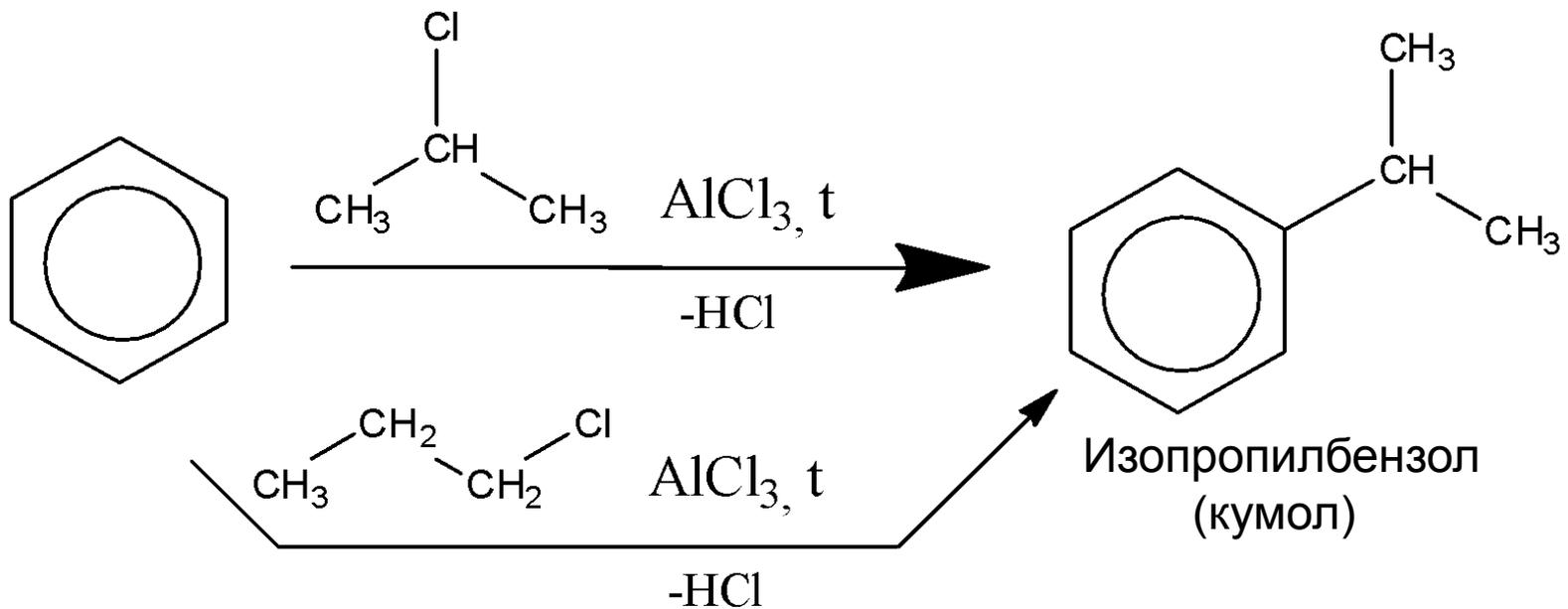
■ Но! Происходит изомеризация:



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса)

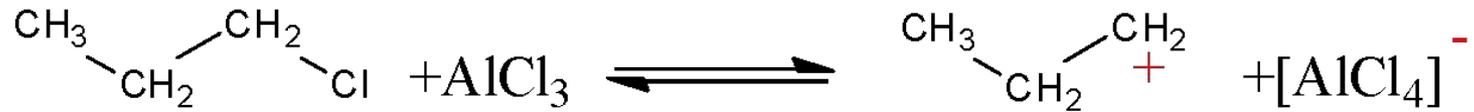
■ Но! Происходит изомеризация:



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

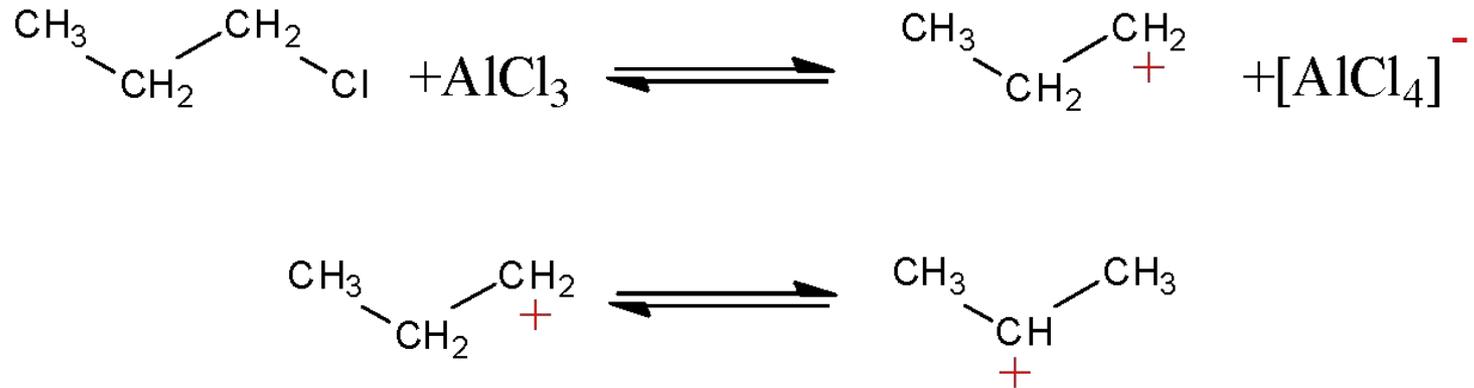
■ За счёт чего происходит изомеризация



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

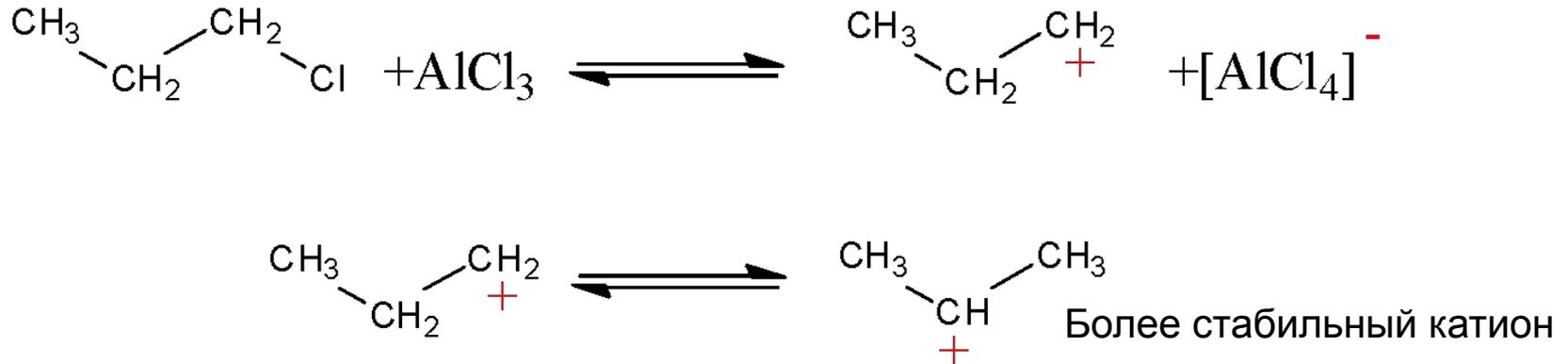
■ За счёт чего происходит изомеризация



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

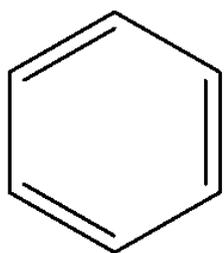
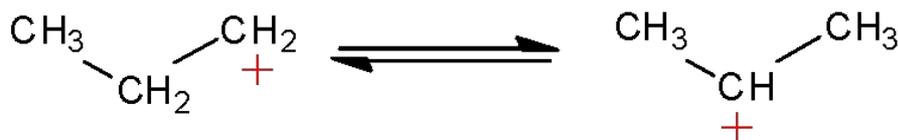
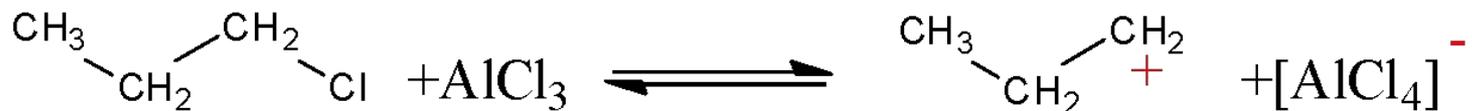
■ За счёт чего происходит изомеризация



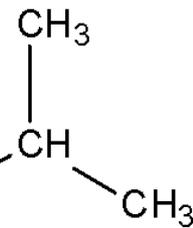
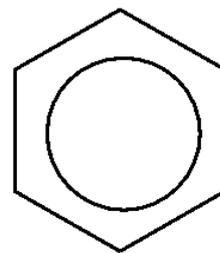
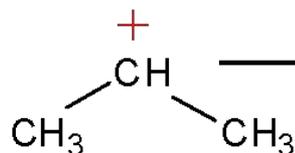
II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

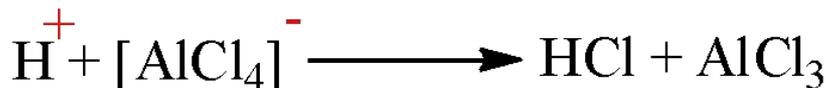
■ За счёт чего происходит изомеризация



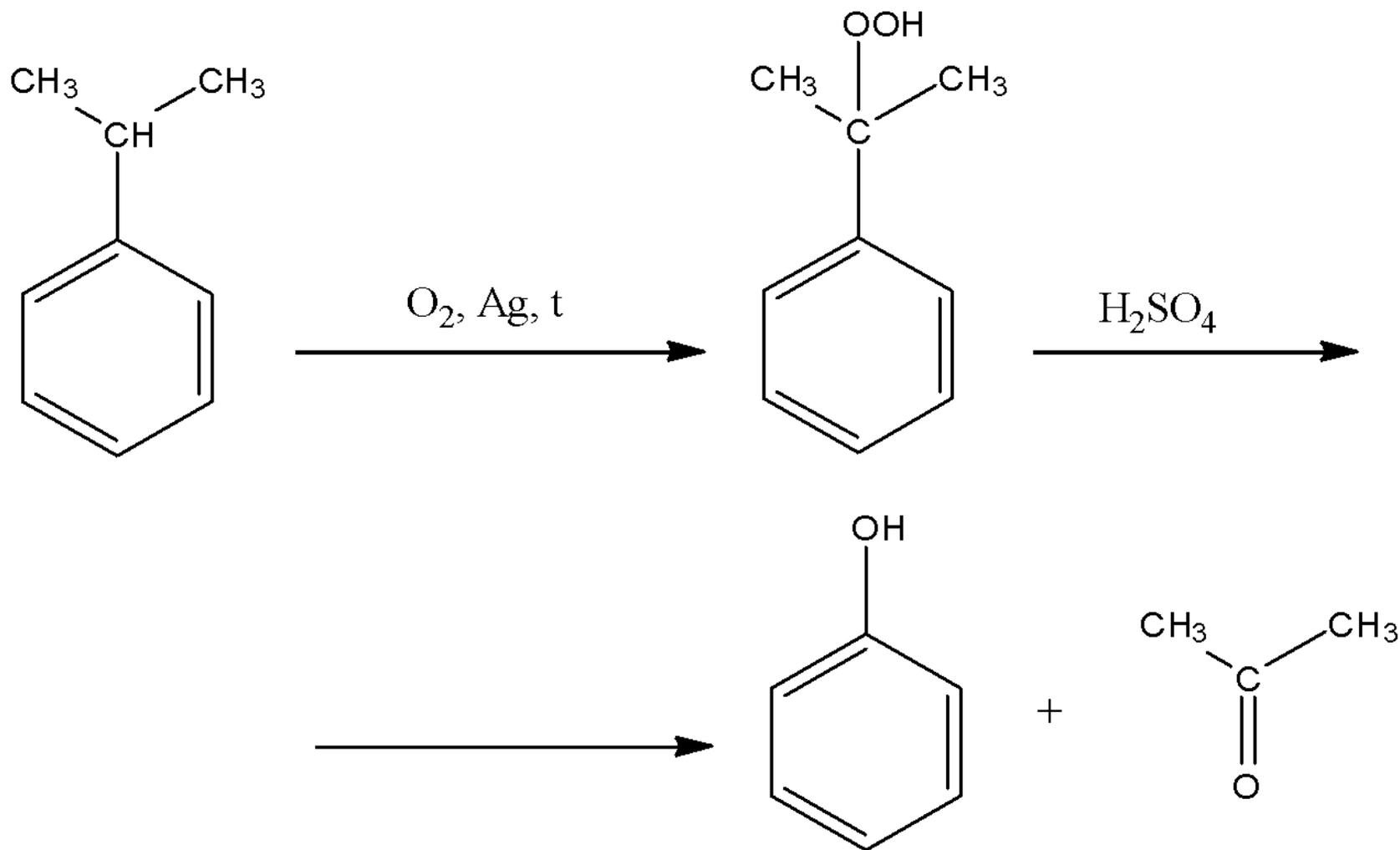
+



+H⁺



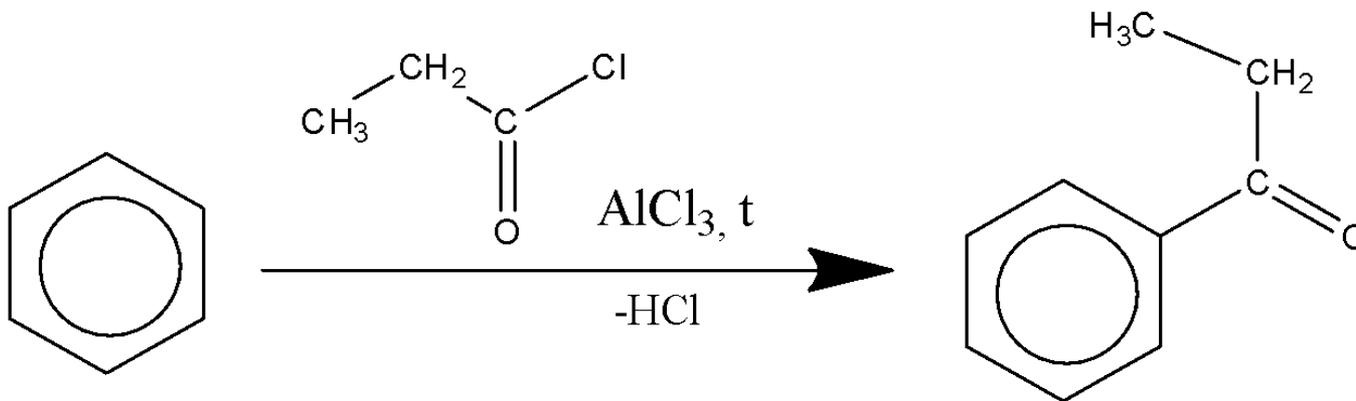
Зачем нужен кумол



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

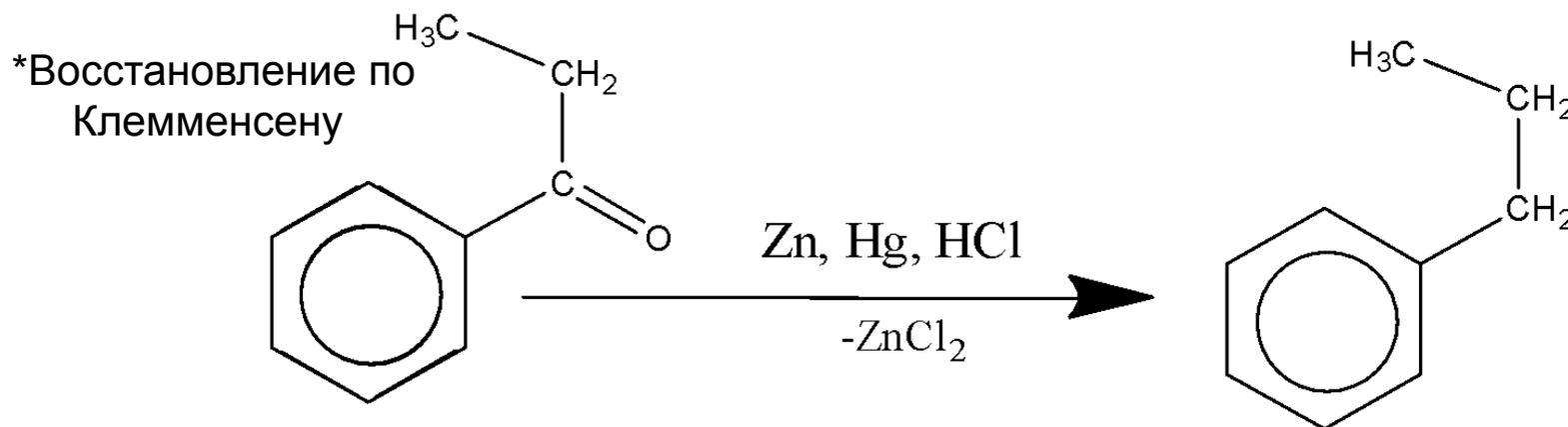
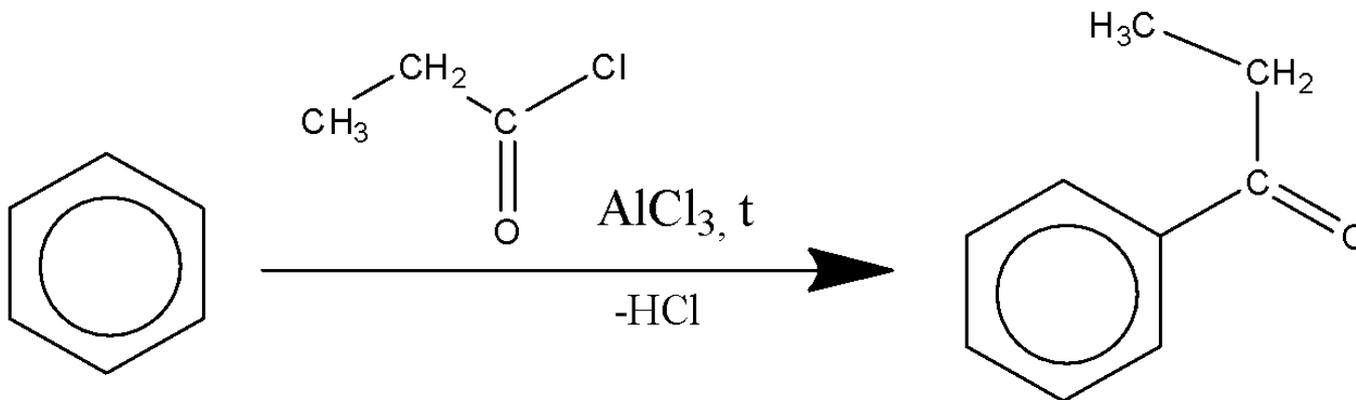
- Как избежать изомеризации – реакция с ацилгалогенидами
(хлорангидридами карбоновых кислот)



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

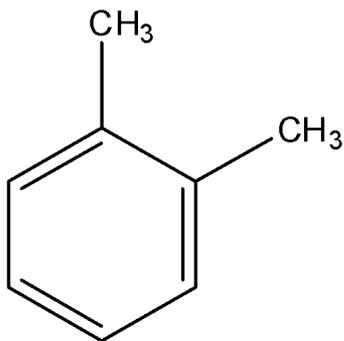
- Как избежать изомеризации – реакция с ацилгалогенидами (хлорангидридами карбоновых кислот)



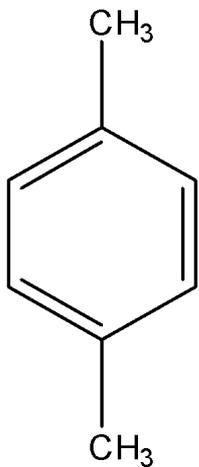
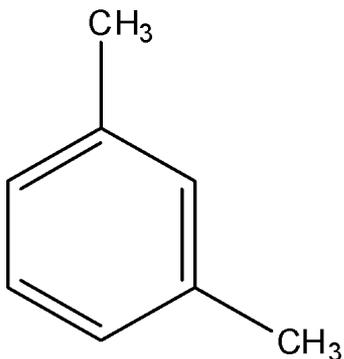
Реакции замещения с производными бензола

Ориентационные эффекты заместителей

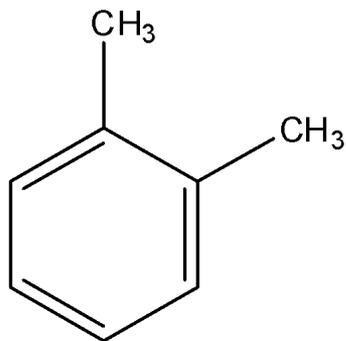
Номенклатура производных бензола



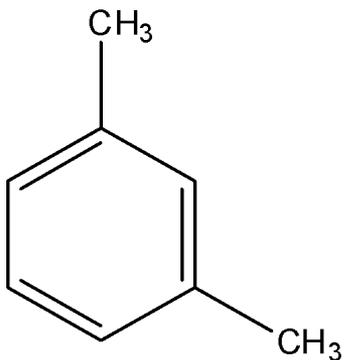
1,2-диметилбензол;
орто-диметилбензол (о-диметилбензол)



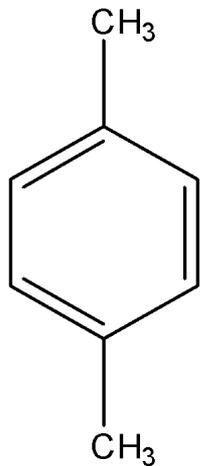
Номенклатура производных бензола



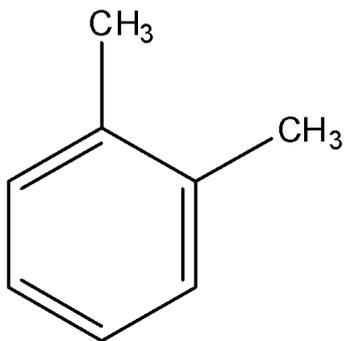
1,2-диметилбензол;
орто-диметилбензол (о-диметилбензол)



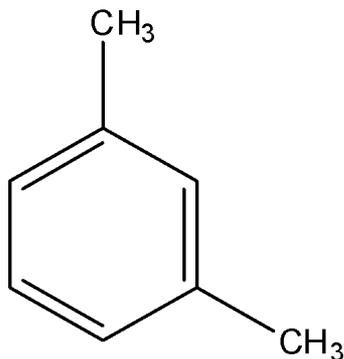
1,3-диметилбензол;
мета-диметилбензол (м-диметилбензол)



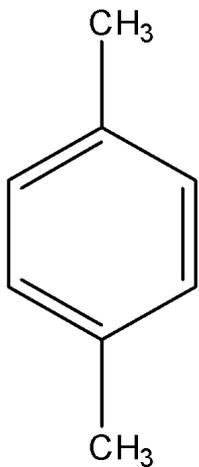
Номенклатура производных бензола



1,2-диметилбензол;
орто-диметилбензол (о-диметилбензол)



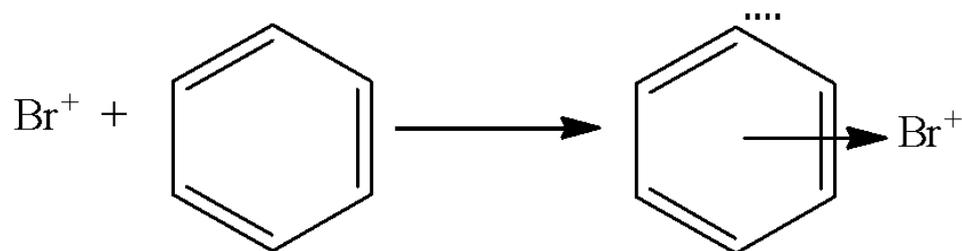
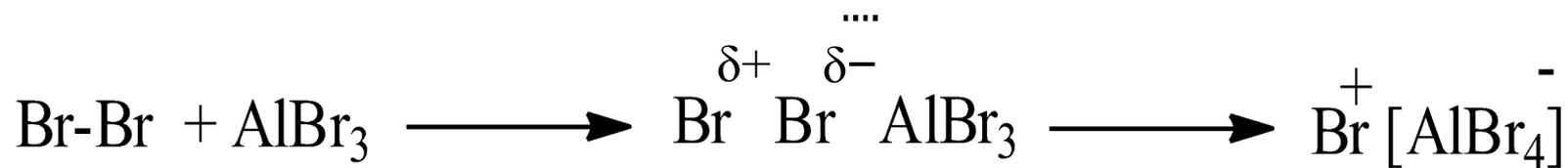
1,3-диметилбензол;
мета-диметилбензол (м-диметилбензол)



1,4-диметилбензол;
пара-диметилбензол (п-диметилбензол)

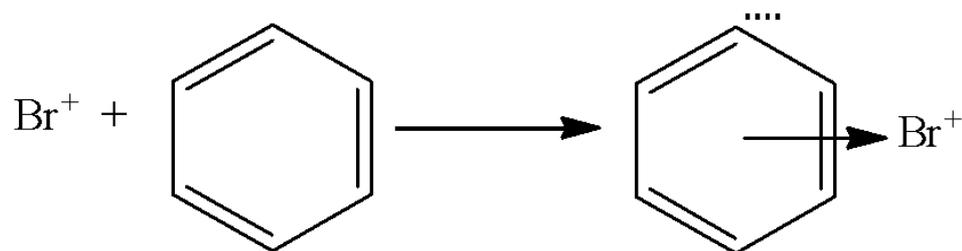
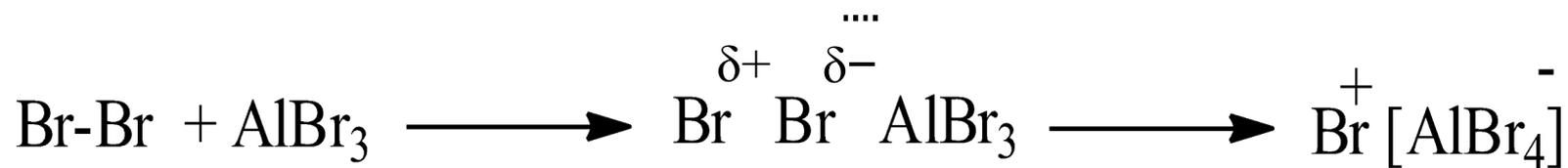
Химические свойства бензола

Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения S_E .



Химические свойства бензола

Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения S_E .

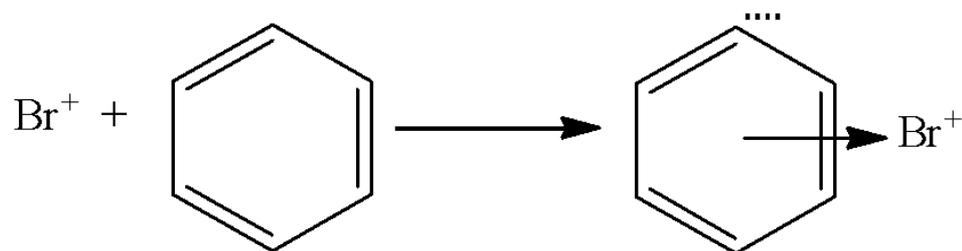
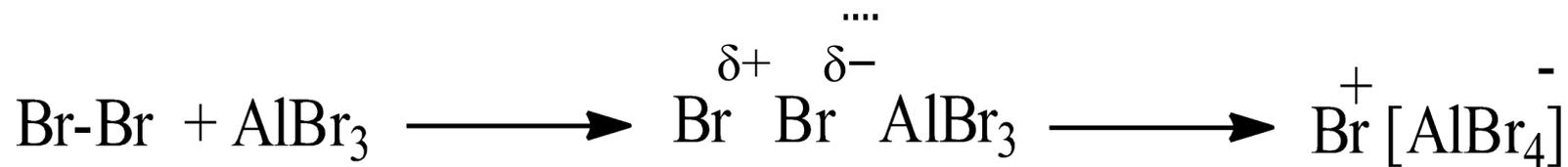


Протекание реакции зависит от:

- заряда атакующего катиона

Химические свойства бензола

Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения S_E .

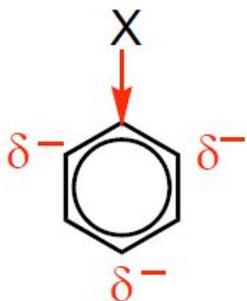


Протекание реакции зависит от:

- заряда атакующего катиона
- плотности электронного облака ароматического кольца – чем больше электронов, тем легче реакция

Ориентанты I рода Донорные

орто-, пара-ориентанты



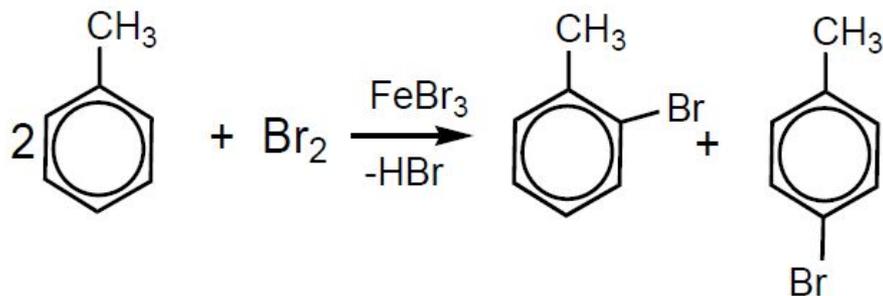
X:

а) Alk-, -OH, -OR, NH₂, -NHR, -NR₂

активируют – ускоряют реакцию

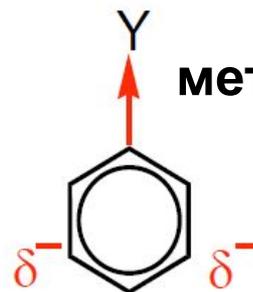
б) F-, Cl-, Br-, I-

Дезактивируют – замедляют реакцию



Ориентанты II рода Акцепторные

мета-ориентанты



Y:

-NO₂, -COOH, -C(O)H, -SO₃H

сильно дезактивируют -

замедляют реакцию

