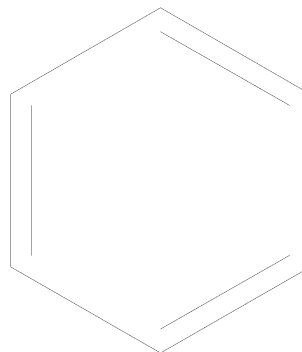


Бензол, ароматические углеводороды

Историческая справка

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

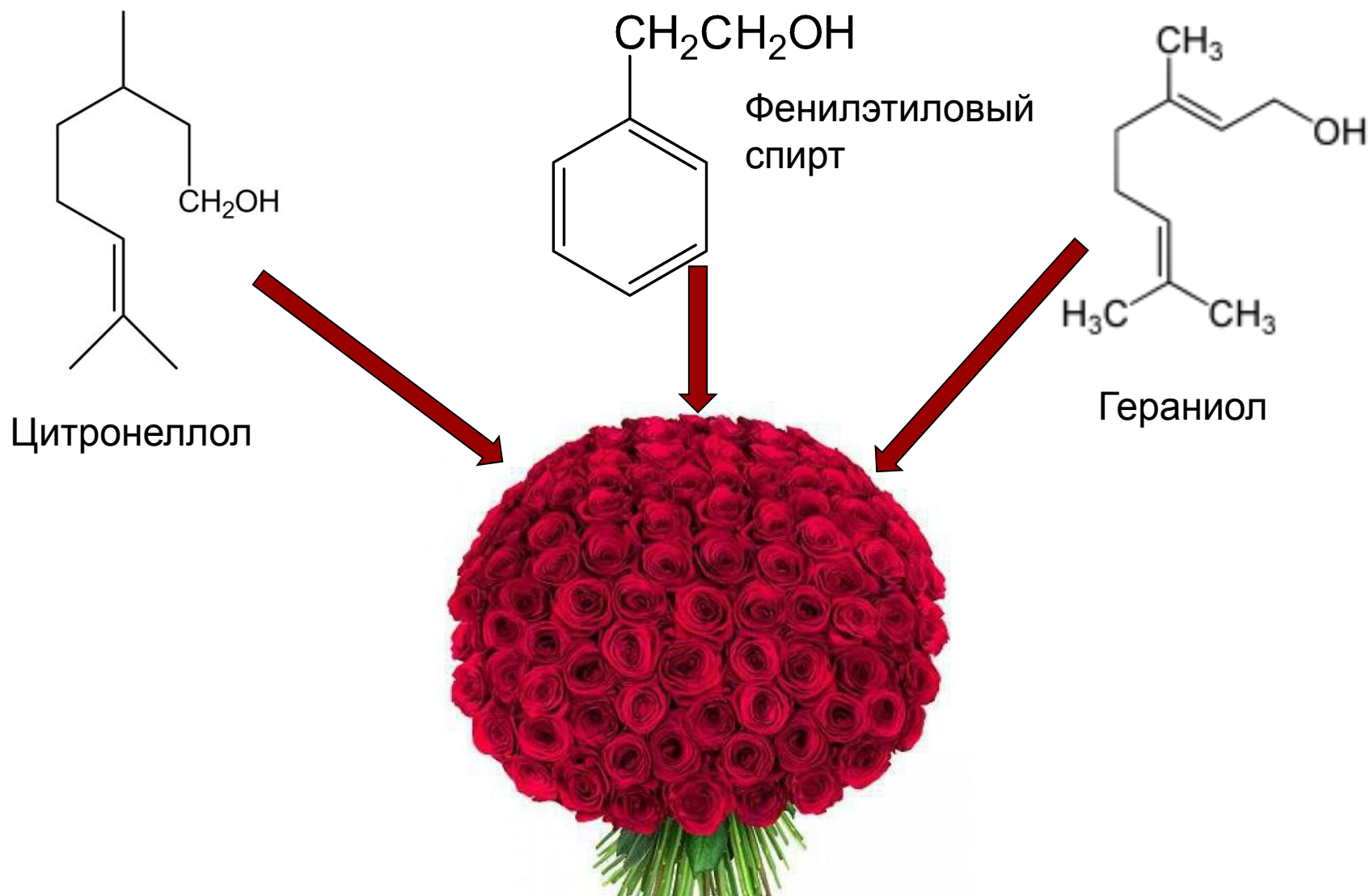
Но не запах является наиболее характерным признаком этих органических веществ, а основа структуры – ароматическое (чаще всего) бензольное кольцо.



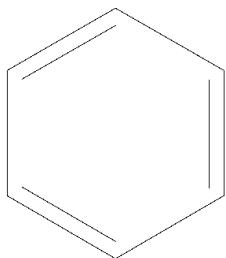
Физические свойства бензола

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

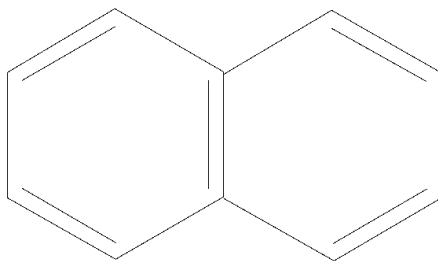
Температура плавления и кипения $5,5^{\circ}$ и 80°C .



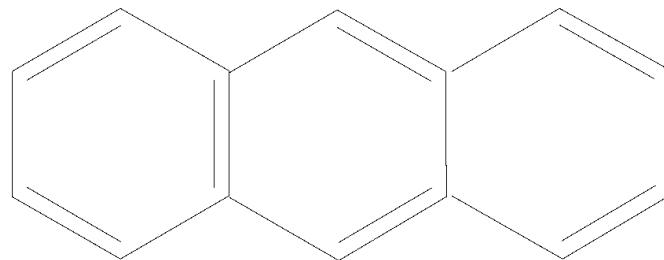
Органические соединения, в состав которых входят одно или несколько бензольных колец, называются ароматическими углеводородами. Для гомологов бензола $C_n H_{2n-6} \quad n \geq 6$



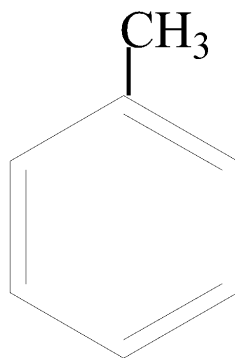
Бензол



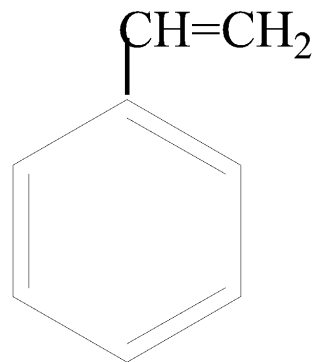
Нафталин



Антрацен



Толуол



Стирол

Бензол, электронное строение

Электронное строение молекулы бензола

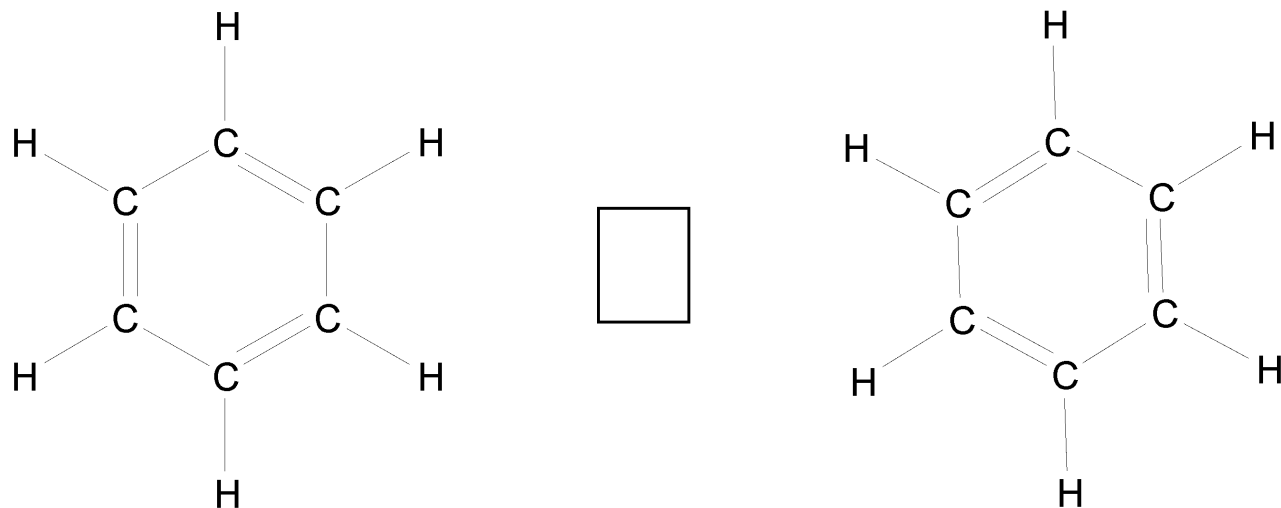
Общая формула моноциклических аренов C_nH_{2n-6} (где $n \geq 6$) показывает, что они являются ненасыщенными соединениями. Простейшим из них является бензол C_6H_6

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.

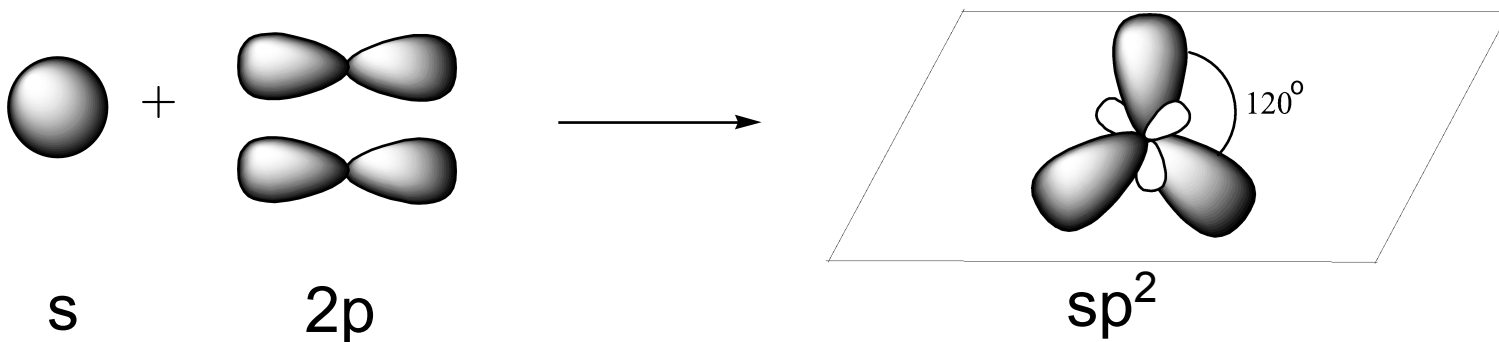
Резонансные структуры



Противоречия с предложенной структурой

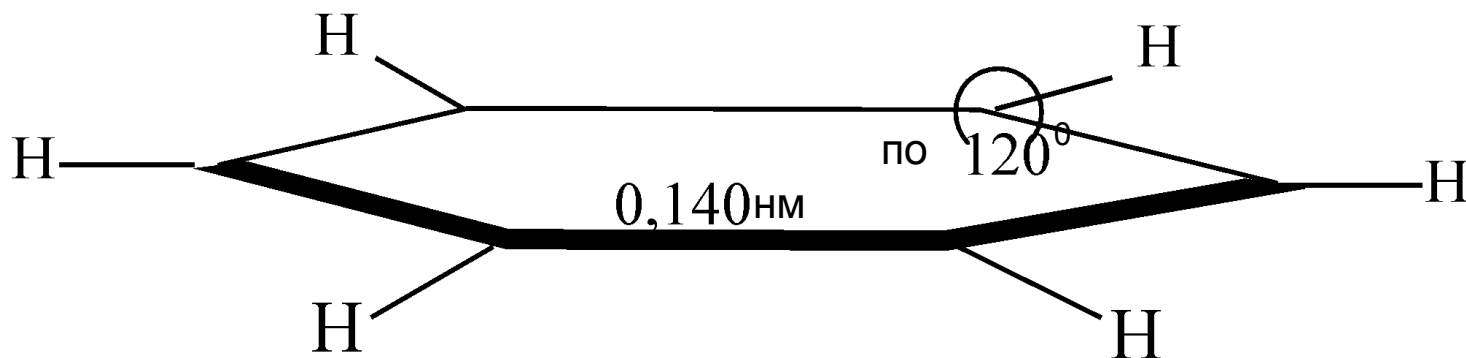
Столь неопредельное соединение не обесцвечивает бромную воду и водный раствор перманганата калия.

Схема образования sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода



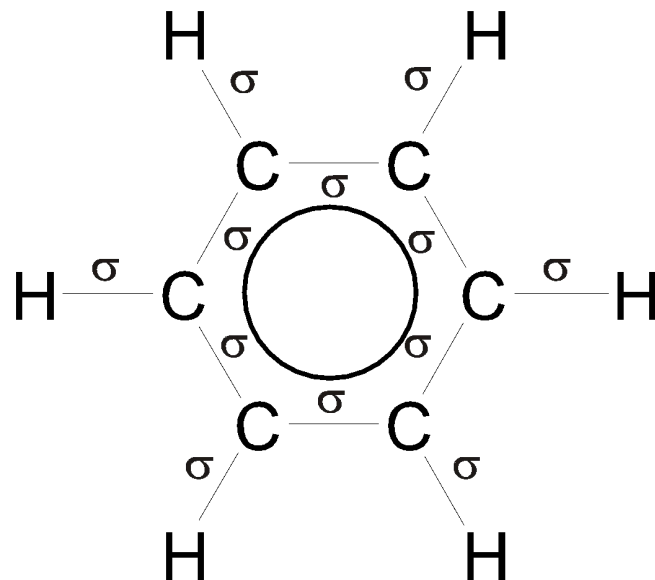
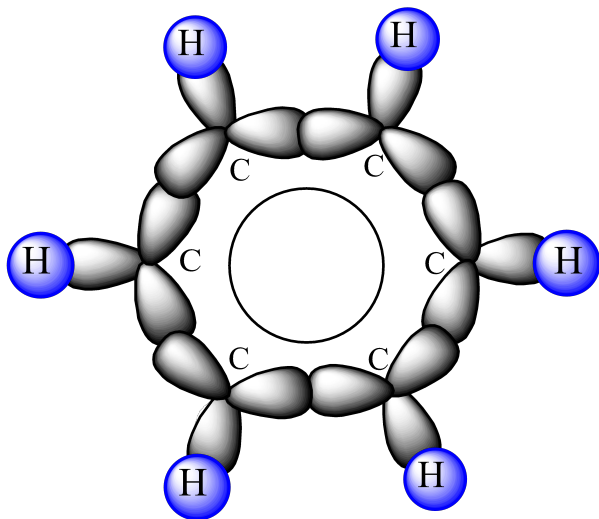
Физическими методами установлено, что все атомы углерода и водорода в молекуле бензола лежат в одной плоскости

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



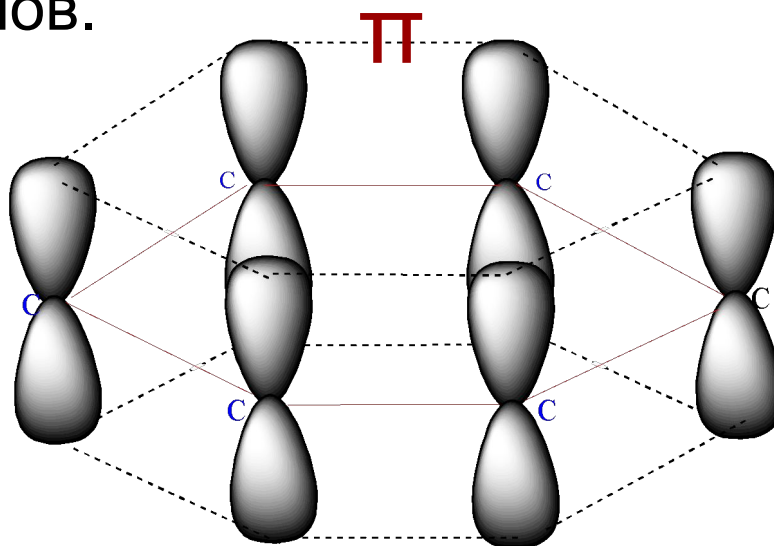
Образование σ - связей в молекуле бензола

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».

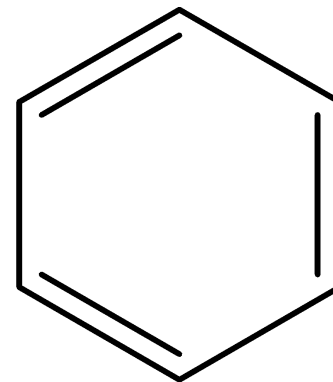
<https://spbdnevnik.ru/news/2018-07-19/v-spbgu-rasskazali-chto-simvoli-ziruet-neobychnyy-deviz-universiteta>

Ароматичность.

Критерии ароматичности

Критерий ароматичности – правила Хюккеля

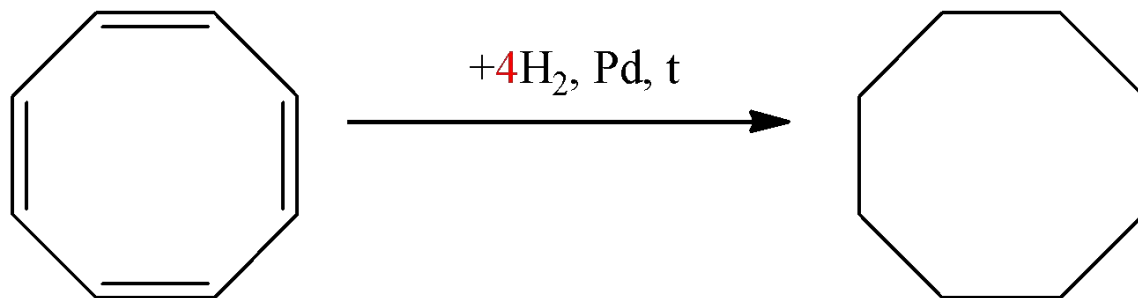
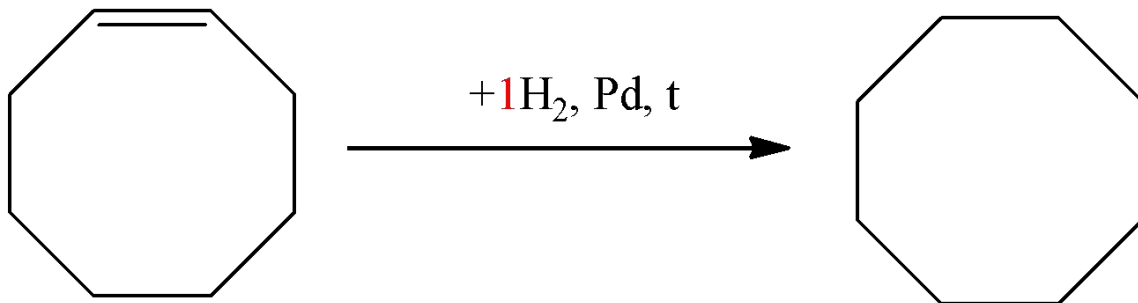
1931 год



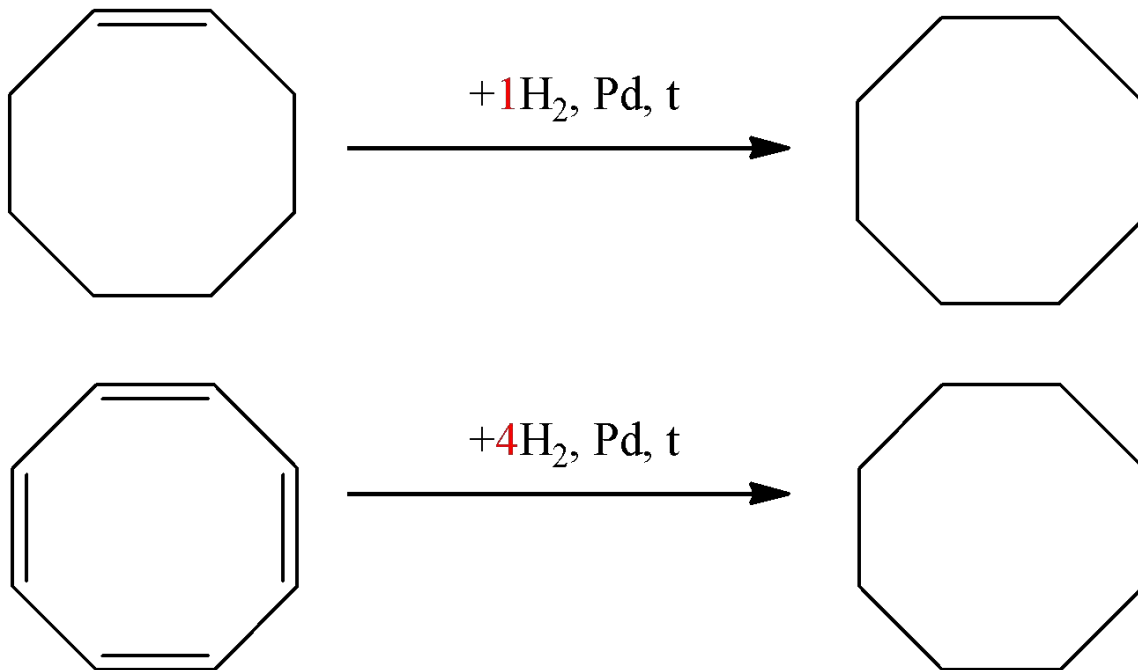
Ароматические - плоские циклические сопряженные системы, содержащие $4n+2$ делокализованных π -электронов.

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

Сравнение стабильности – теплота гидрирования

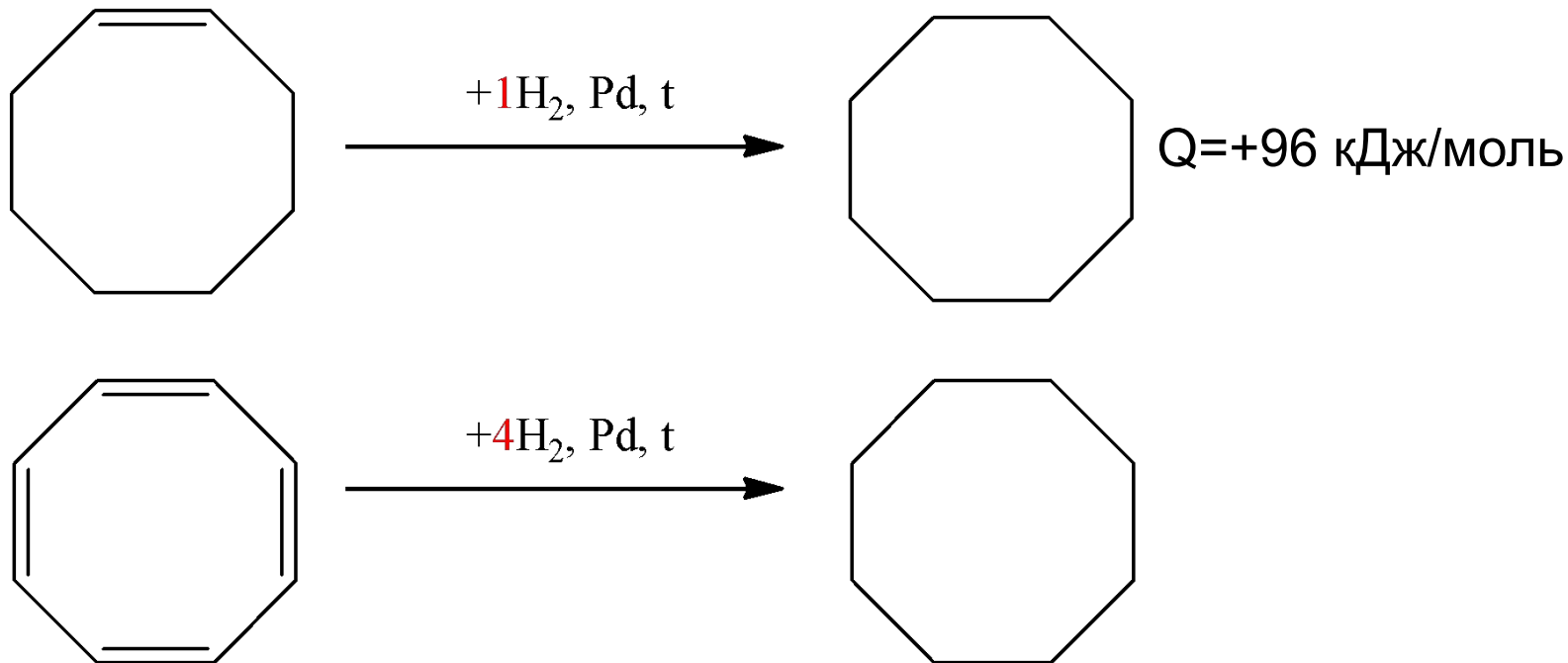


Сравнение стабильности – теплота гидрирования



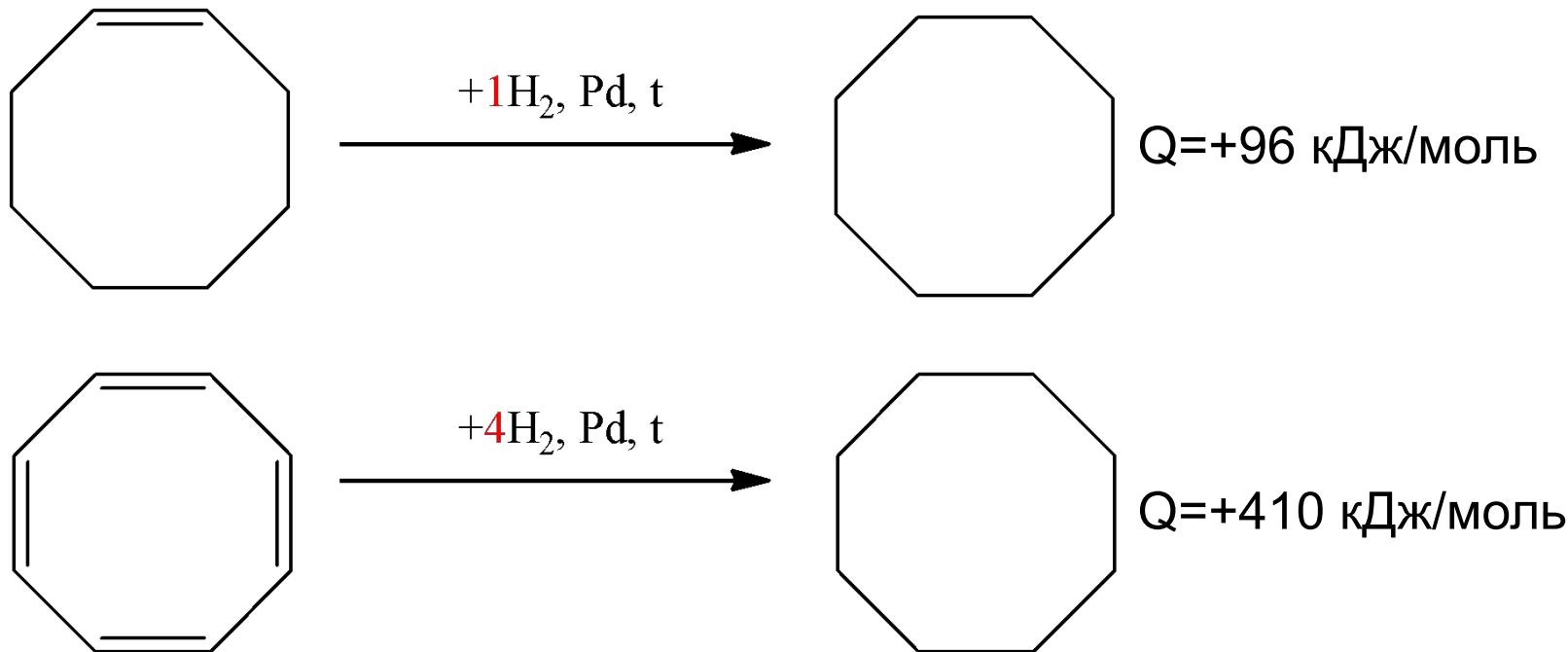
Циклооктатетраен не ароматичен!

Сравнение стабильности – теплота гидрирования



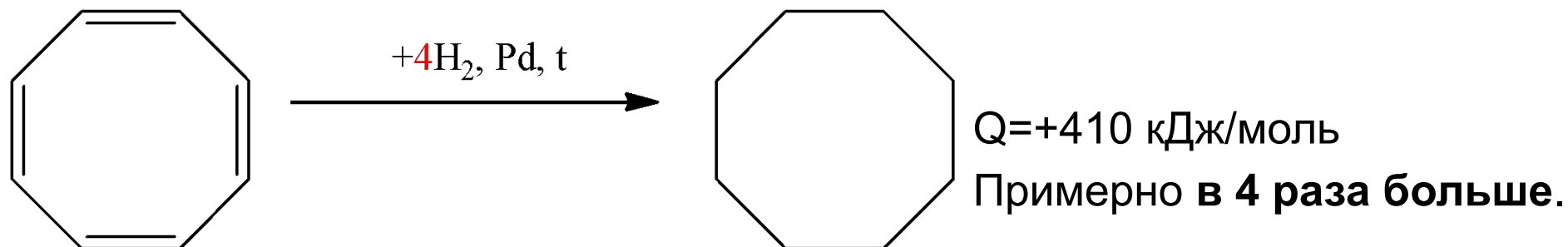
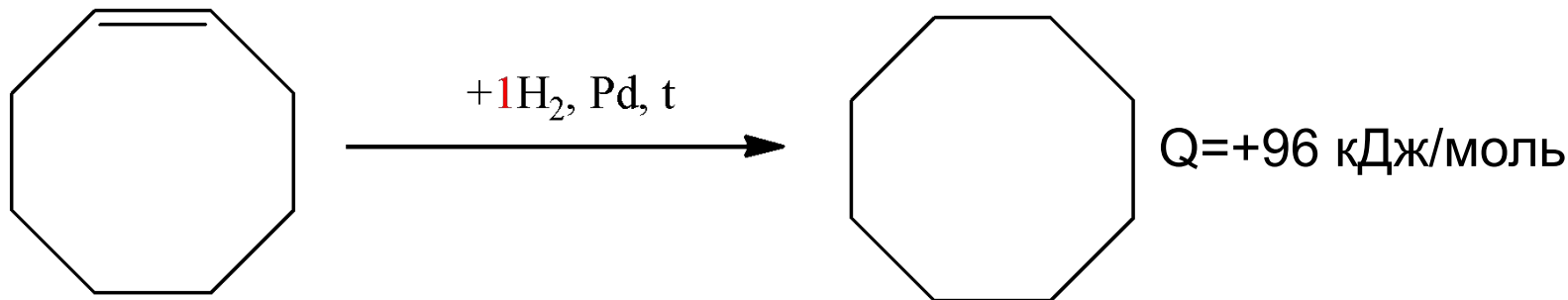
Циклооктатетраен не ароматичен!

Сравнение стабильности – теплота гидрирования



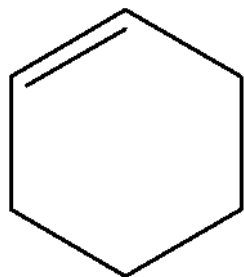
Циклооктатетраен не ароматичен!

Сравнение стабильности – теплота гидрирования

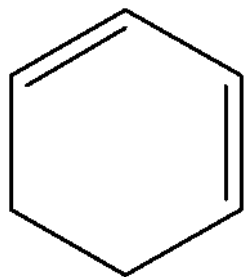
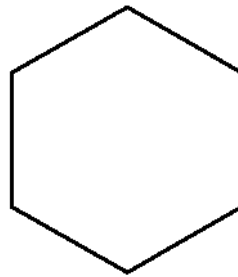


Циклооктатетраен не ароматичен!

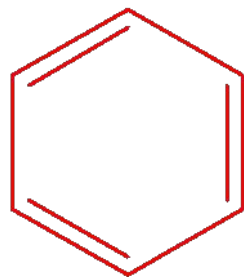
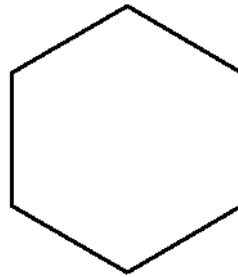
Сравнение стабильности –
теплота гидрирования
непредельных циклогексанов



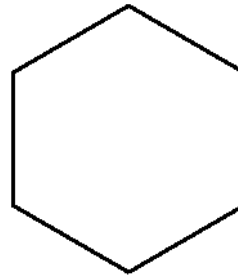
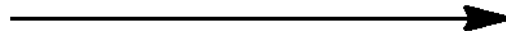
+1H₂, Pd, t

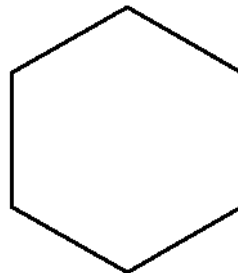
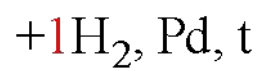
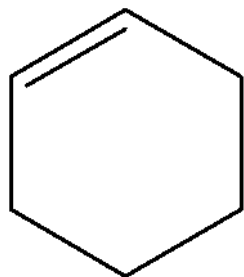


+2H₂, Pd, t

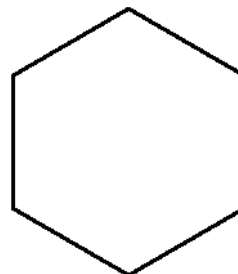
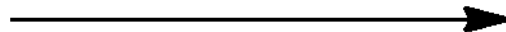
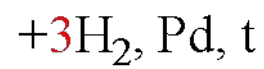
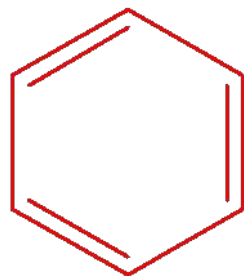
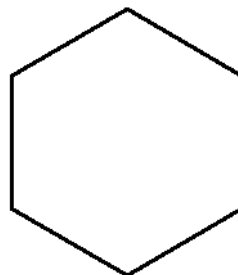
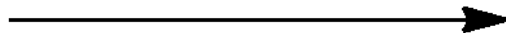
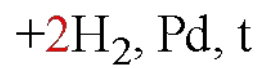
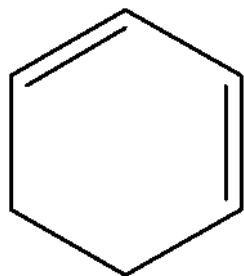


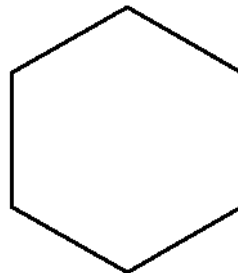
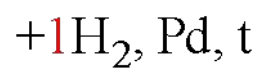
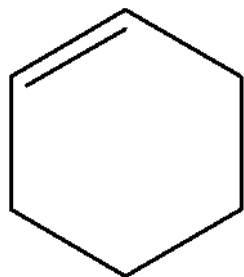
+3H₂, Pd, t



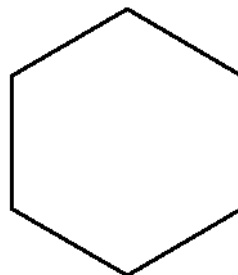
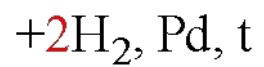
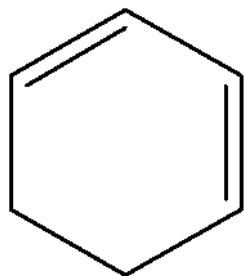


$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

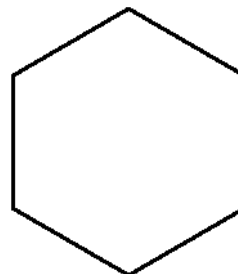
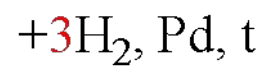
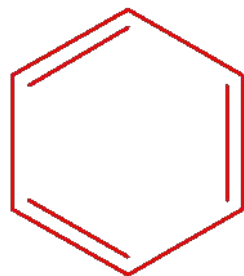


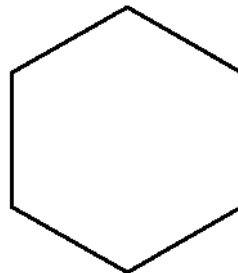
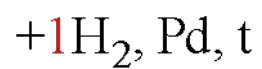
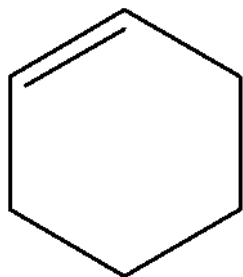


$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

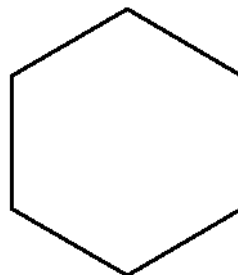
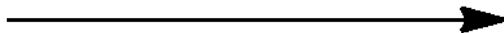
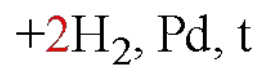
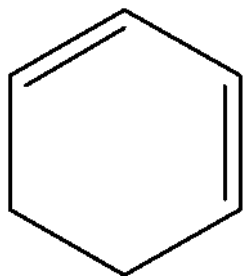


$Q=+232 \text{ кДж/моль}$

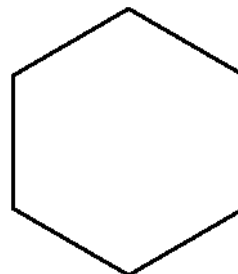
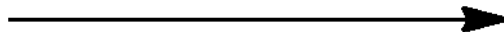
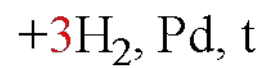
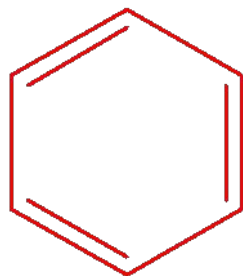




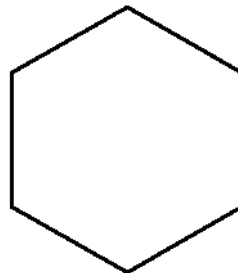
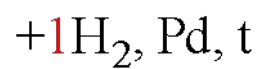
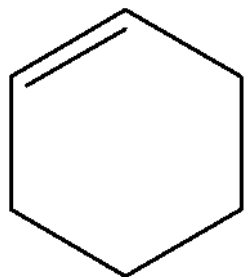
$Q=+120 \text{ кДж/моль}$



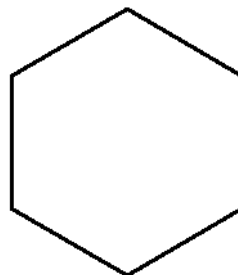
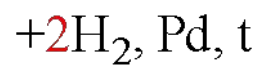
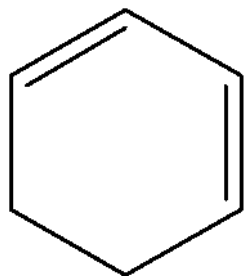
$Q=+232 \text{ кДж/моль}$



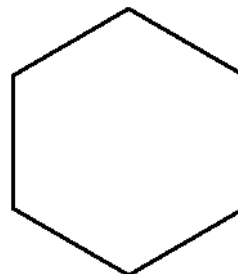
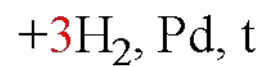
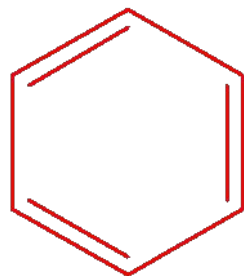
$Q=+(340-360) \text{ кДж/моль}$



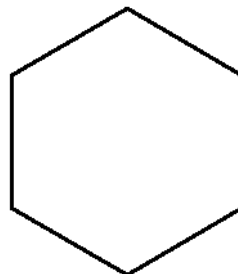
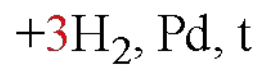
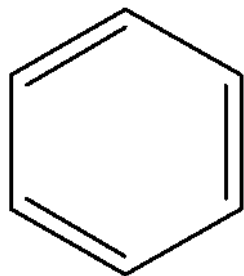
$Q=+120 \text{ кДж/моль}$

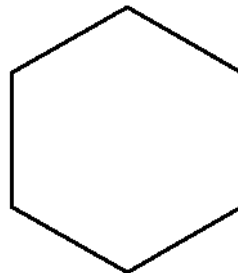
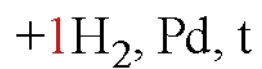
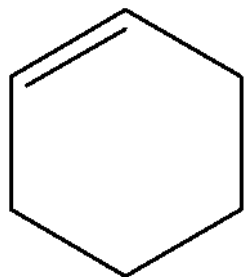


$Q=+232 \text{ кДж/моль}$

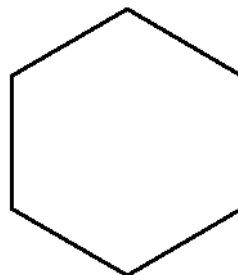
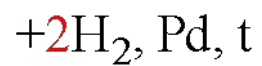
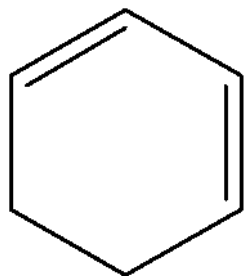


$Q=+(340-360) \text{ кДж/моль}$

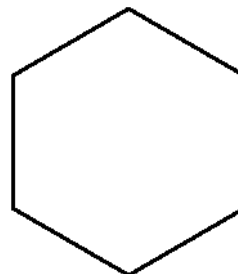
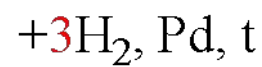
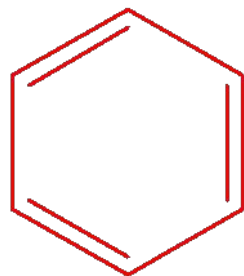




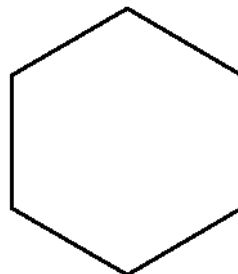
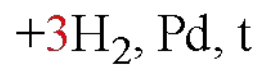
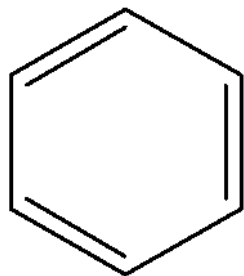
$Q=+120 \text{ кДж/моль}$



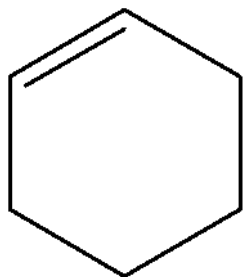
$Q=+232 \text{ кДж/моль}$



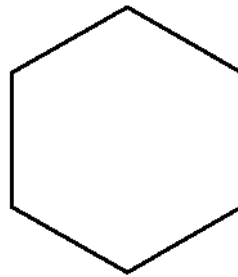
$Q=+(340-360) \text{ кДж/моль}$



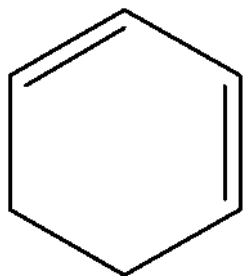
$Q=+208 \text{ кДж/моль}$



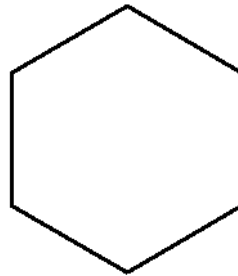
+1H₂, Pd, t



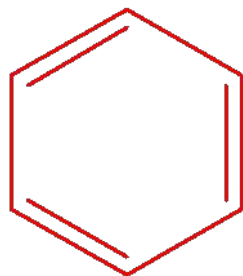
Q=+120 кДж/моль



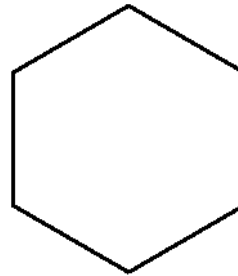
+2H₂, Pd, t



Q=+232 кДж/моль

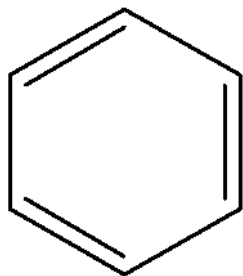


+3H₂, Pd, t

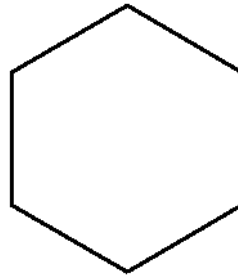


Q=+(340-360) кДж/моль

ΔQ≈150 кДж/моль



+3H₂, Pd, t



Q=+208 кДж/моль

Ароматичность – это совокупность нескольких факторов:

- 1) **Квантово-химический критерий**- подчинение правилу Хюккеля и высокая энергия стабилизации
- 2) **Геометрия молекулы**: равенство длин всех связей (0,14 нм) в бензоле и, как следствие, идеальная симметрия распределения электронной плотности.
- 3) **Химический критерий** – необычный комплекс химических свойств

Химические свойства бензола

Химические свойства бензола

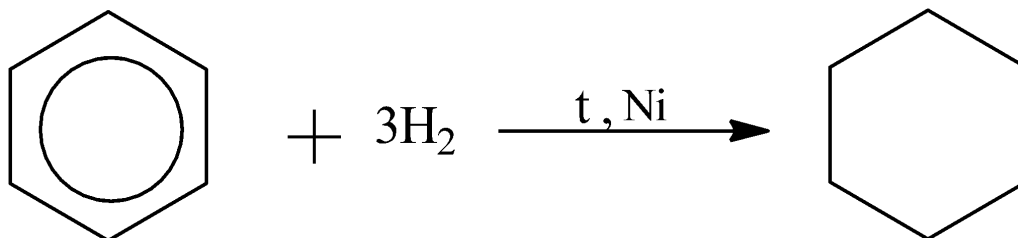
Ароматическая связь определяет свойства бензола

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

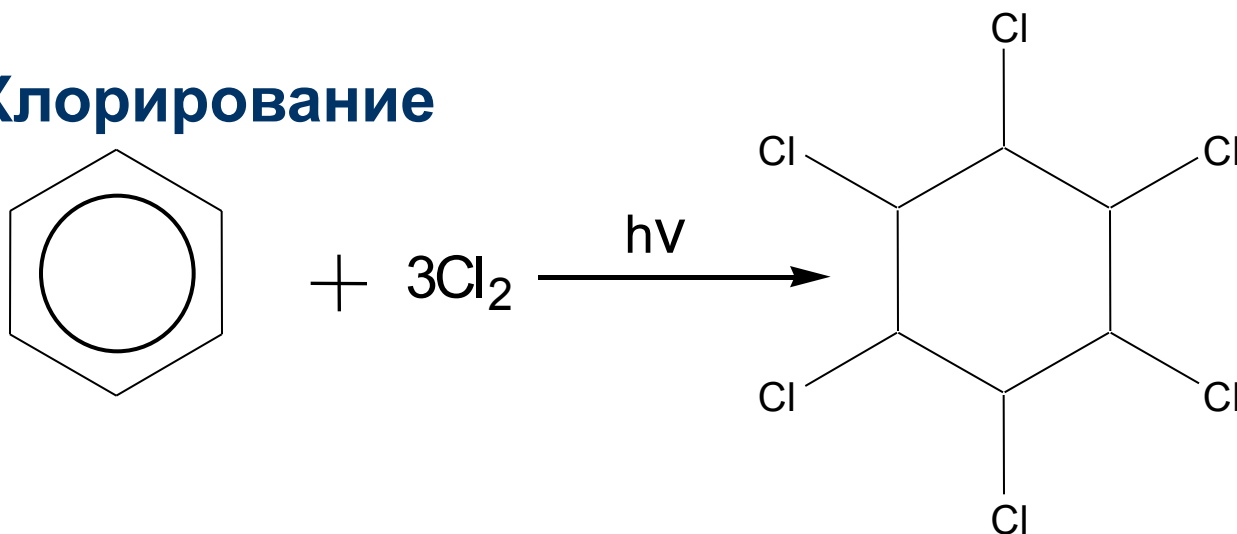
Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции электрофильного замещения S_E , и гораздо реже – присоединения.

I. Реакции присоединения

■ Гидрирование



■ Хлорирование

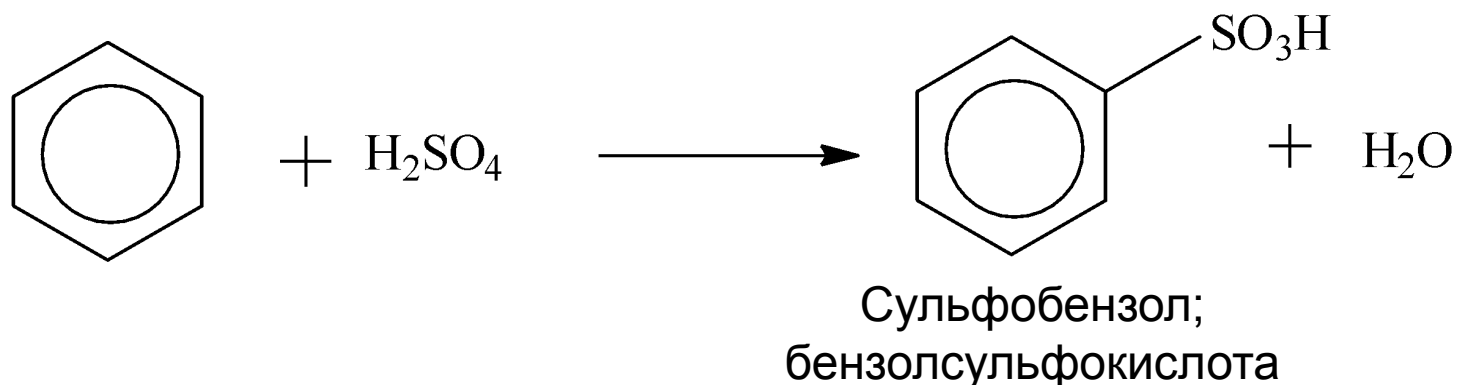


Сильный пищевой и дыхательный яд
(10^{-12} г – смертельная доза для мух).

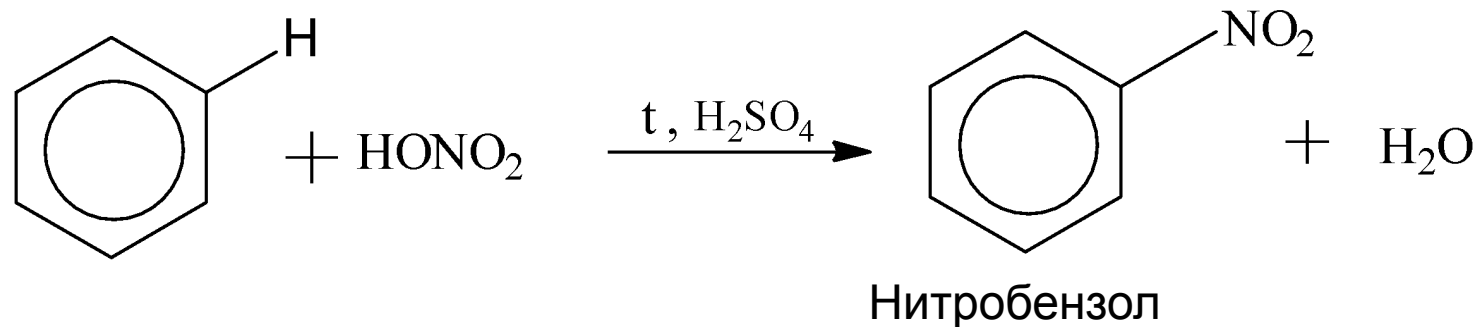
Гексахлорциклогексан
(гексахлоран - инсектицид)

II. Реакции замещения

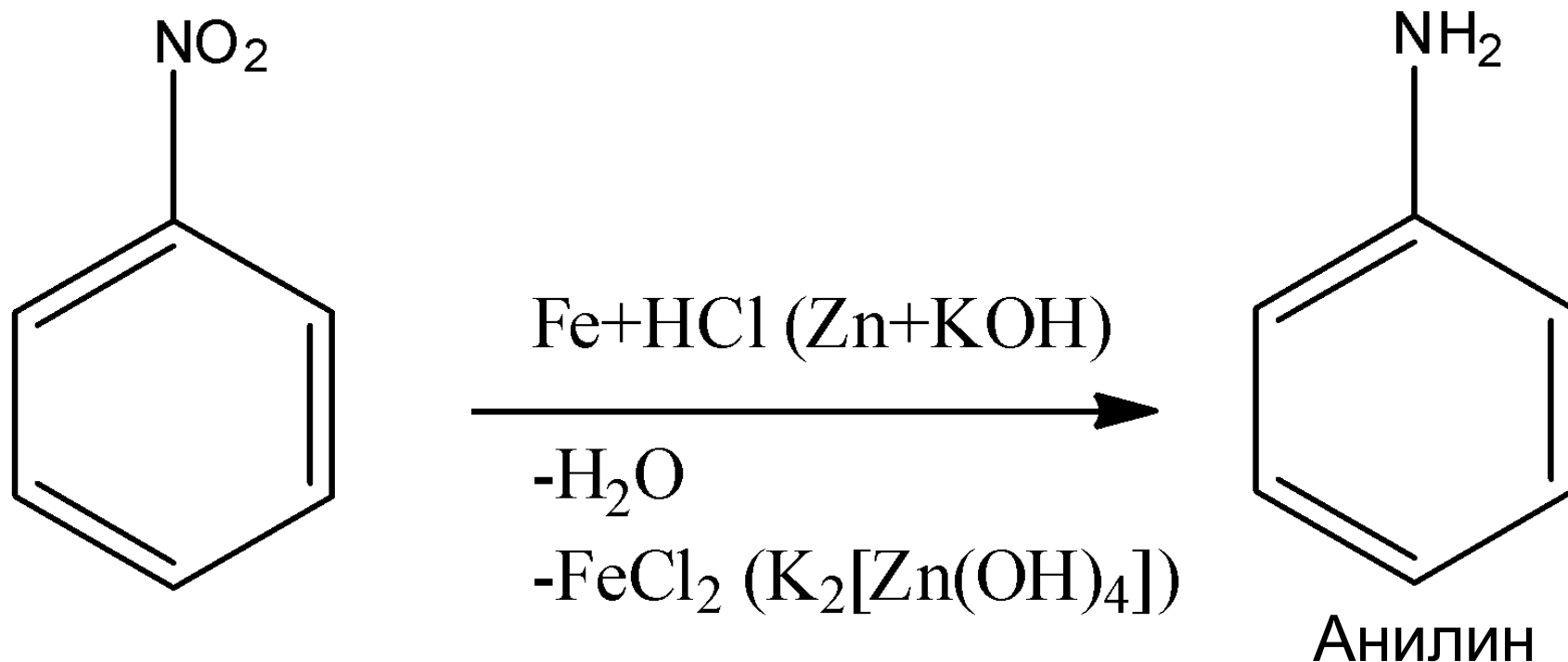
Реакция сульфирования



Реакция нитрования (нитруют смесью конц. кислот)



Реакция Зинина



Водород в момент выделения: $[\text{H}]$, а не H_2

Из анилина далее азокрасители
(рассмотрим позднее).

Теории кислот и оснований

Аррениуса

H^+

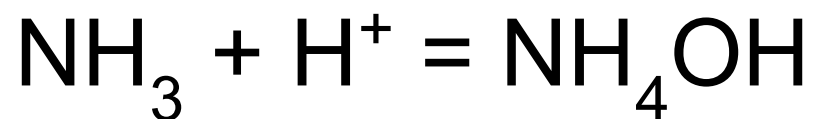
OH^-

Теории кислот и оснований

Аррениуса

H^+

OH^-

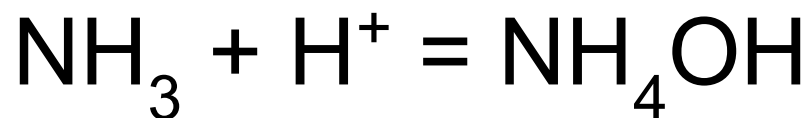


Теории кислот и оснований

Аррениуса

H^+

OH^-



Бренстеда-Лоури

Кислота: H^+

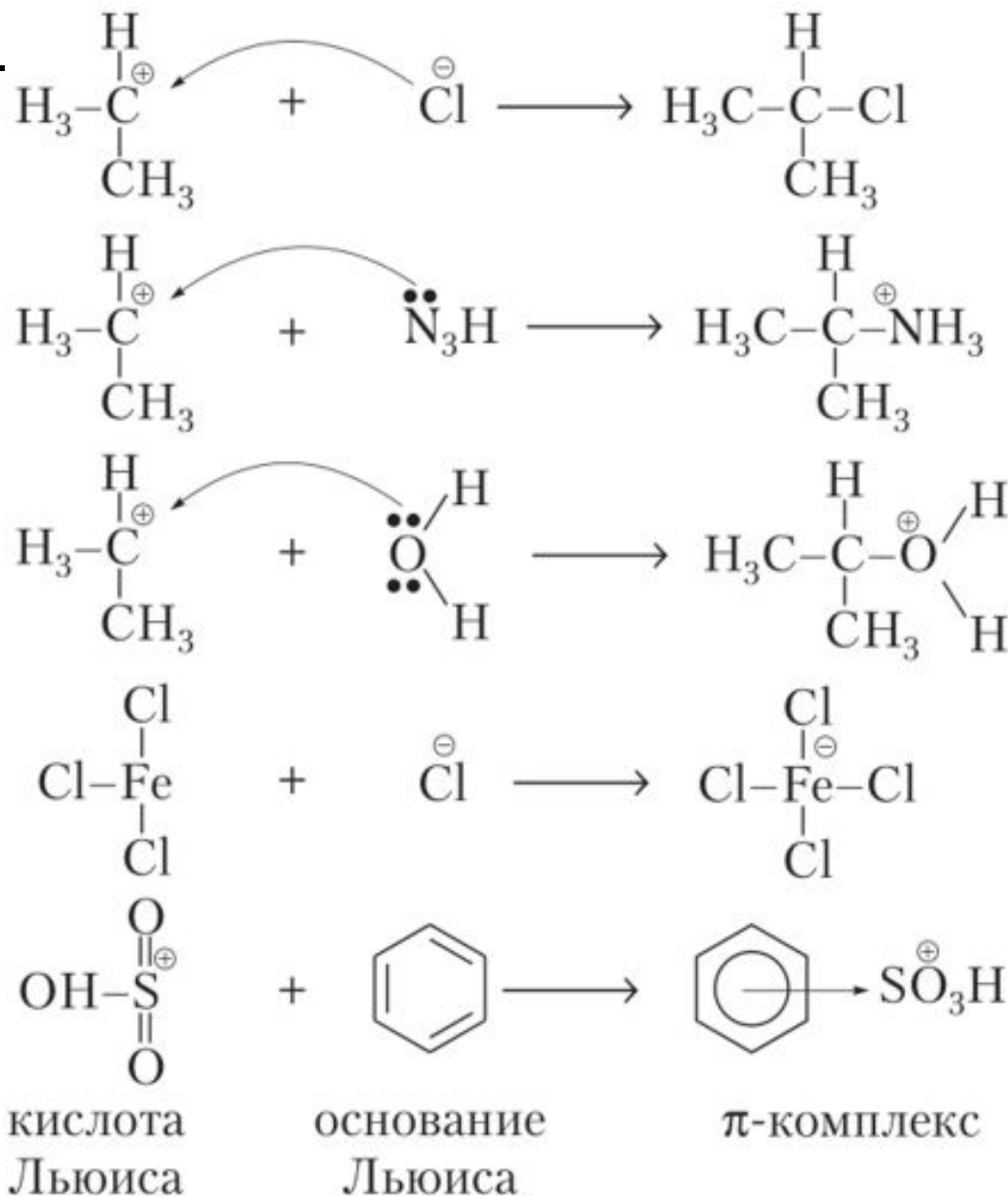
Основание – донор электронной пары

Кислоты Льюиса

-акцепторы пары электронов.

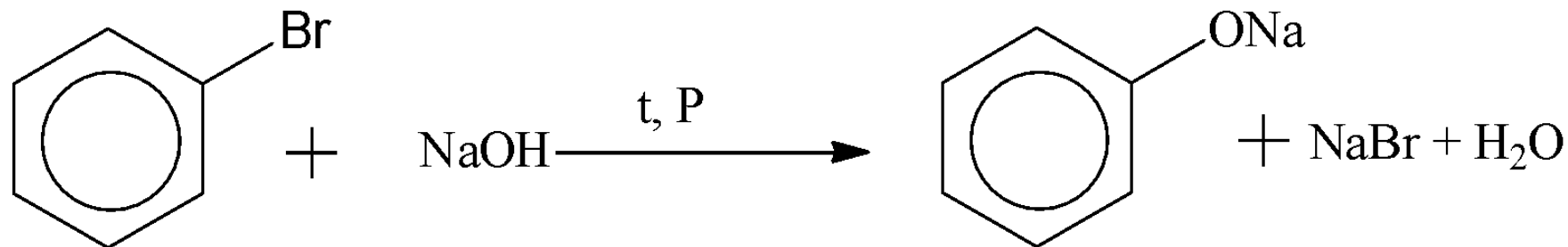
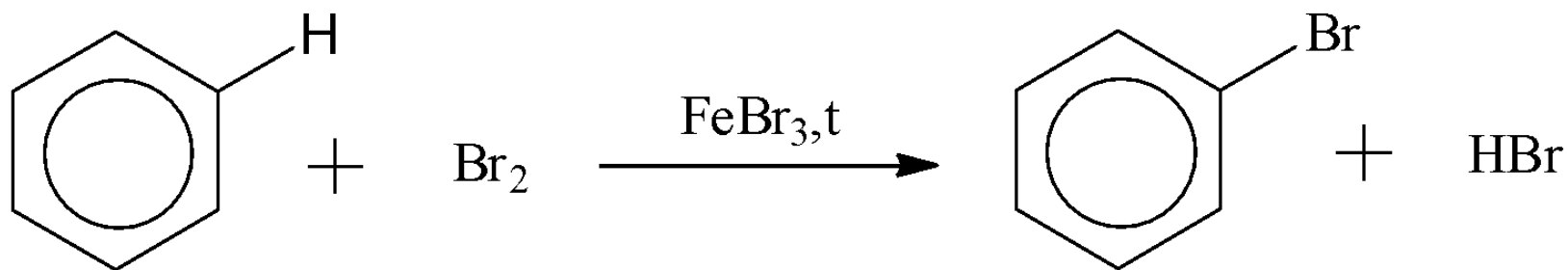
Для реакций S_E в ароматических соединениях необходимы в качестве катализатора. Чаще всего

$AlHal_3$, $FeHal_3$

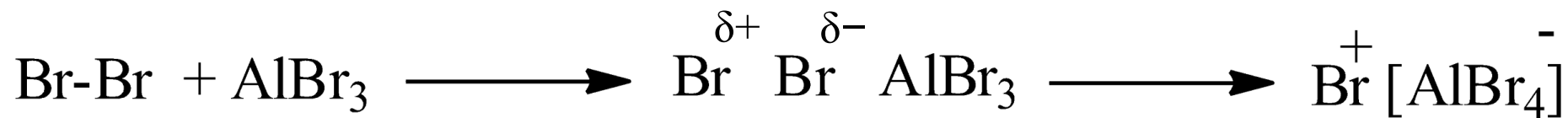


II. Реакции замещения

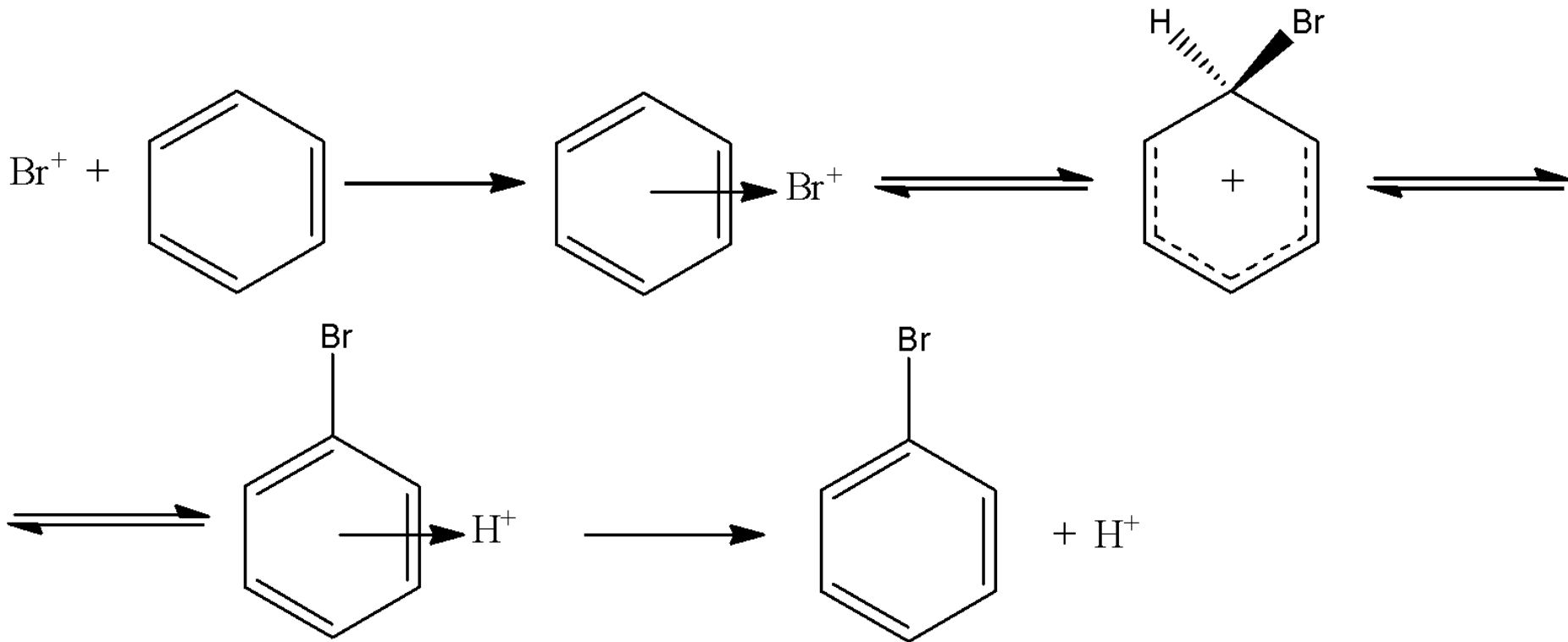
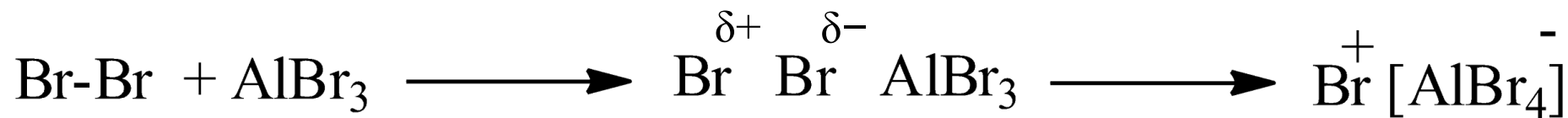
Реакция галогенирования



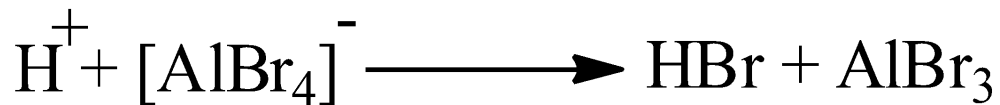
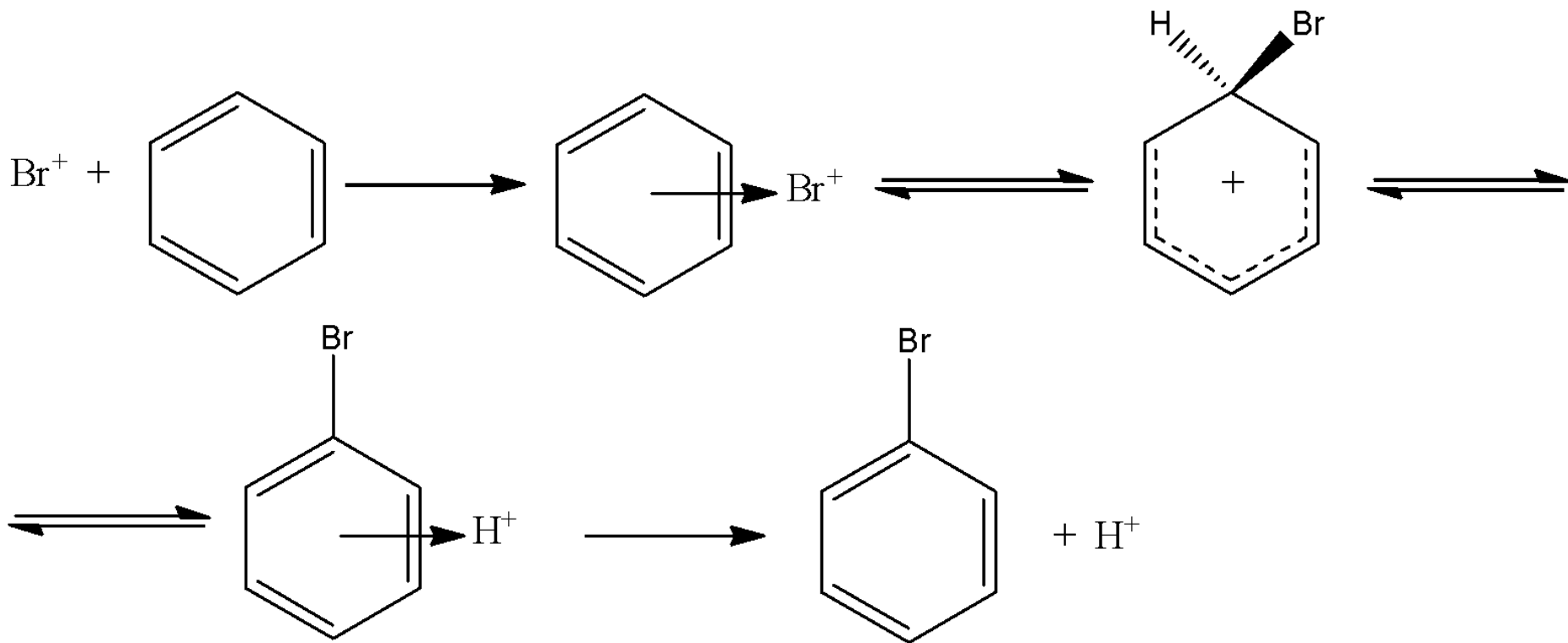
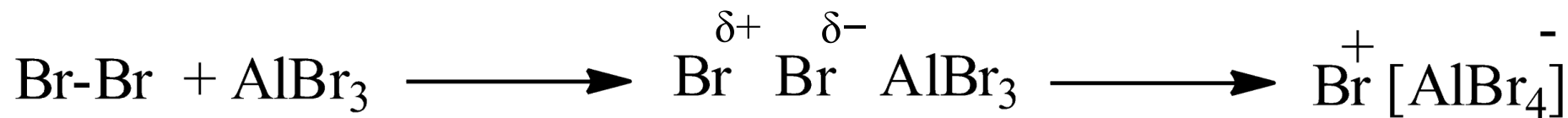
Механизм реакции электрофильного замещения S_E в ароматических соединениях



Механизм реакции электрофильного замещения S_E в ароматических соединениях



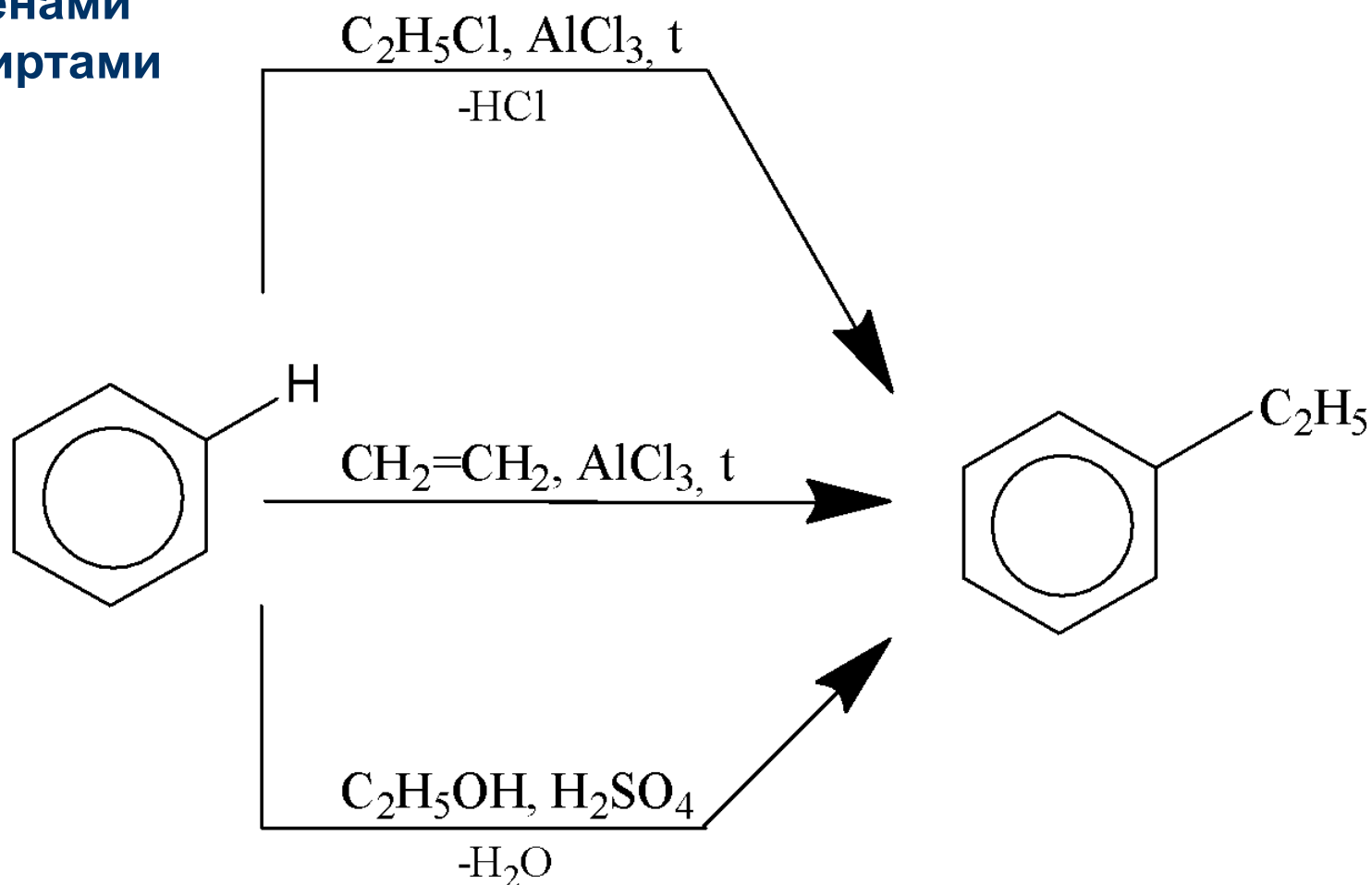
Механизм реакции электрофильного замещения S_E в ароматических соединениях



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования (реакции Фриделя-Крафтса)

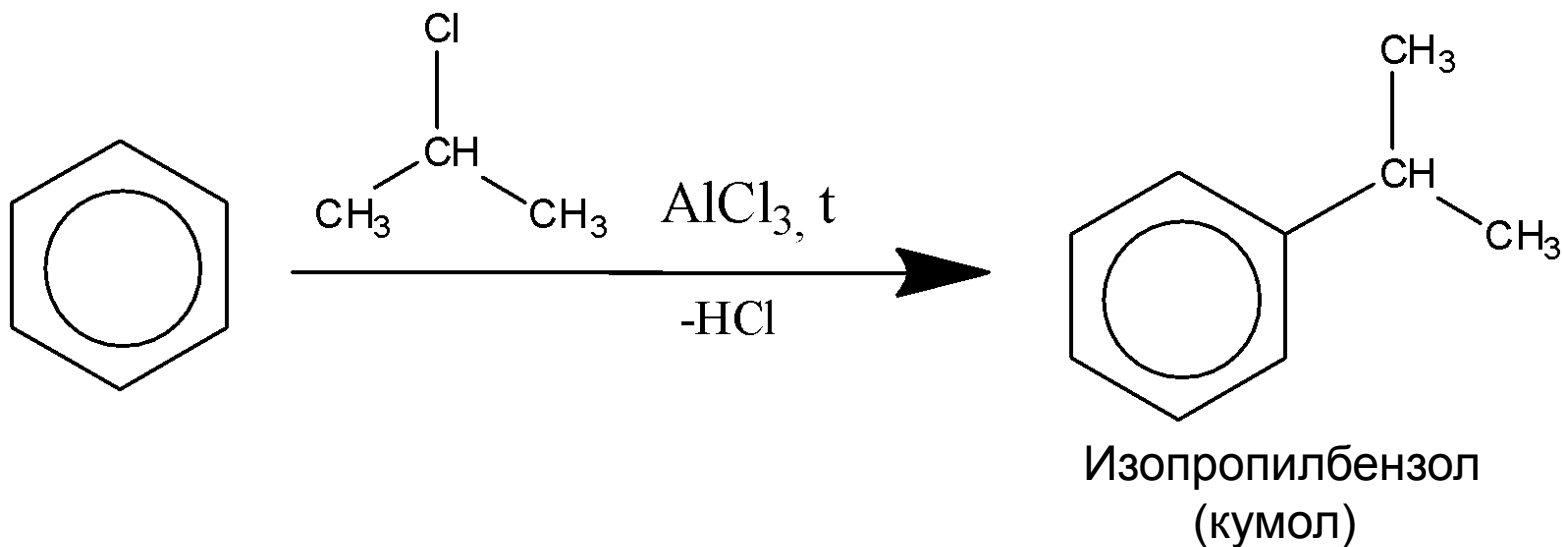
1. с галогеналканами
2. с алкенами
3. со спиртами



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса)

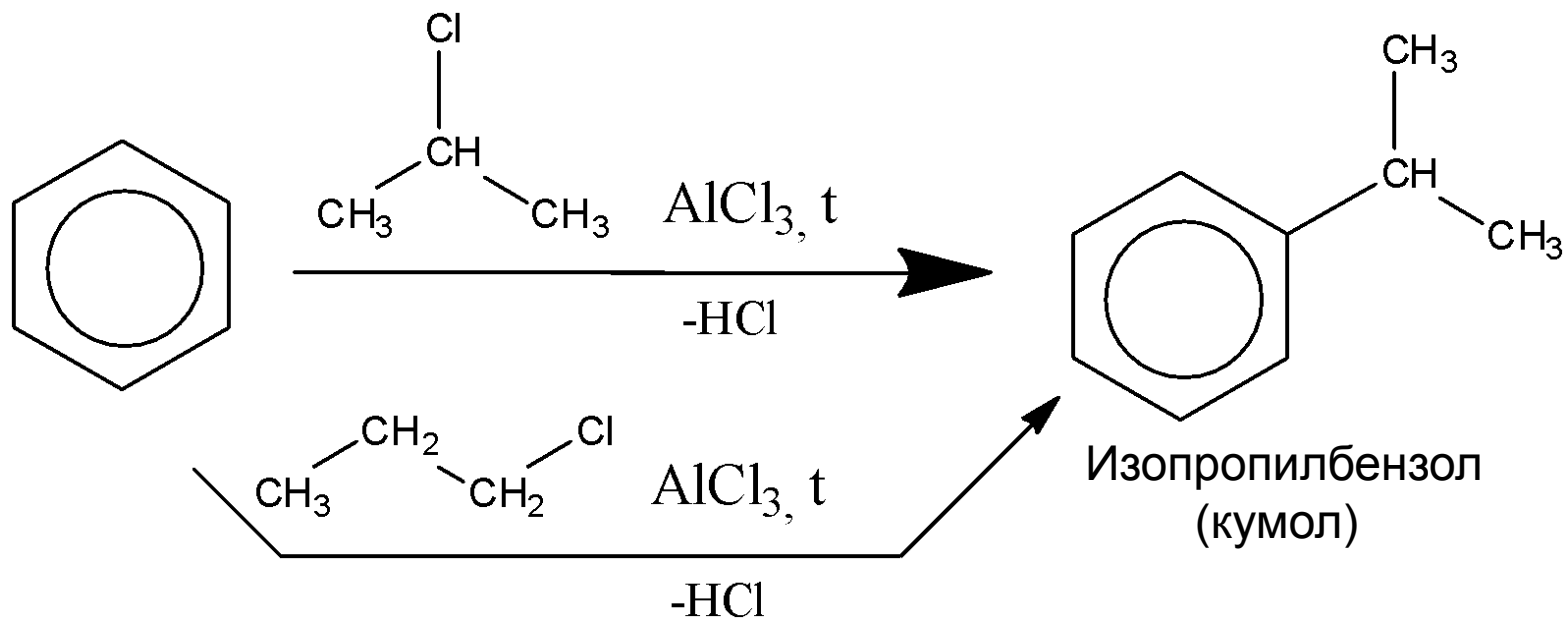
■ Но! Происходит изомеризация:



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса)

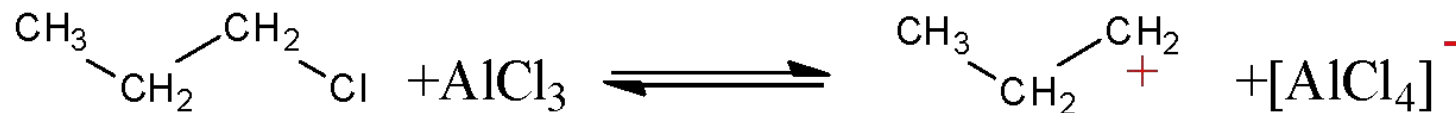
■ Но! Происходит изомеризация:



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

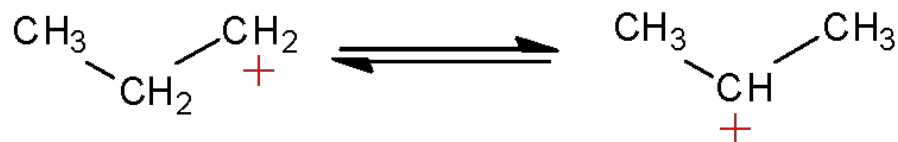
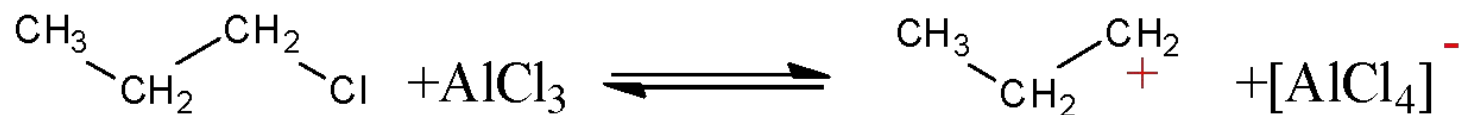
■ За счёт чего происходит изомеризация



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

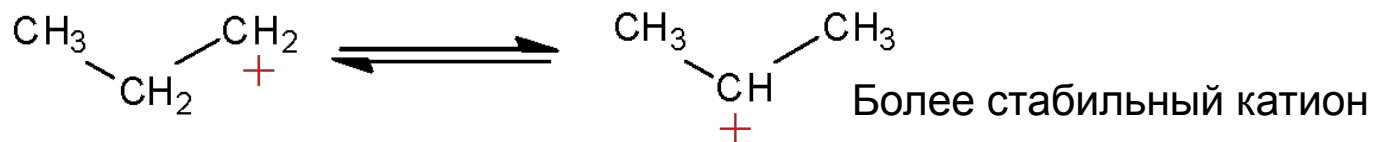
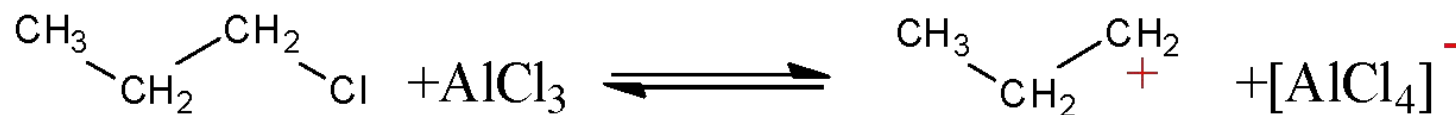
■ За счёт чего происходит изомеризация



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

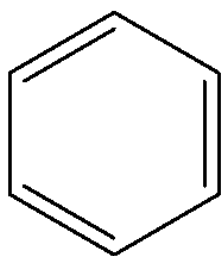
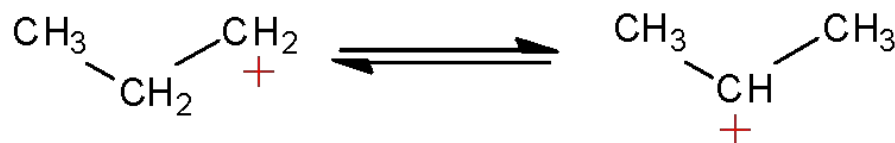
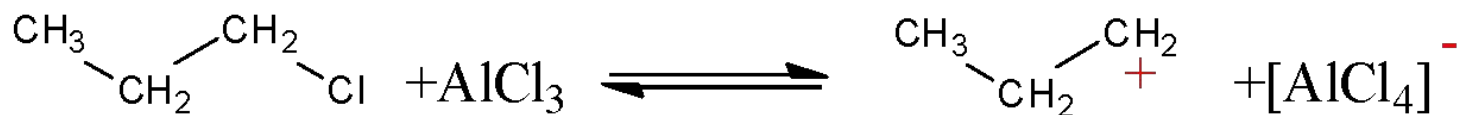
■ За счёт чего происходит изомеризация



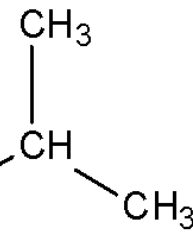
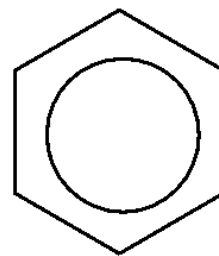
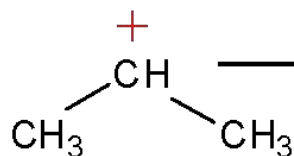
II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

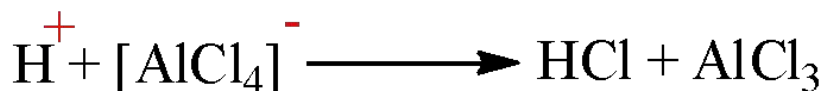
■ За счёт чего происходит изомеризация



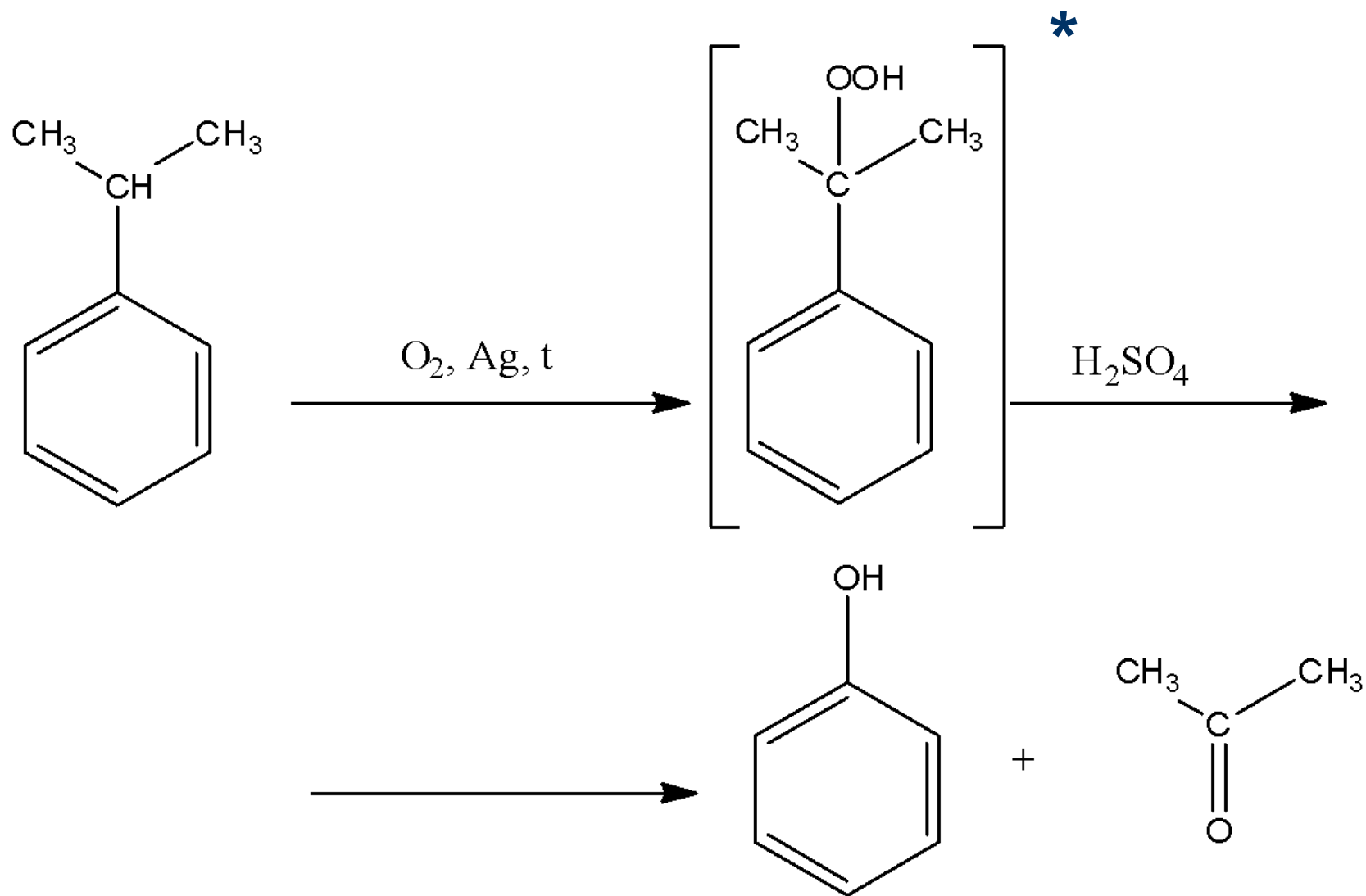
+



+H⁺



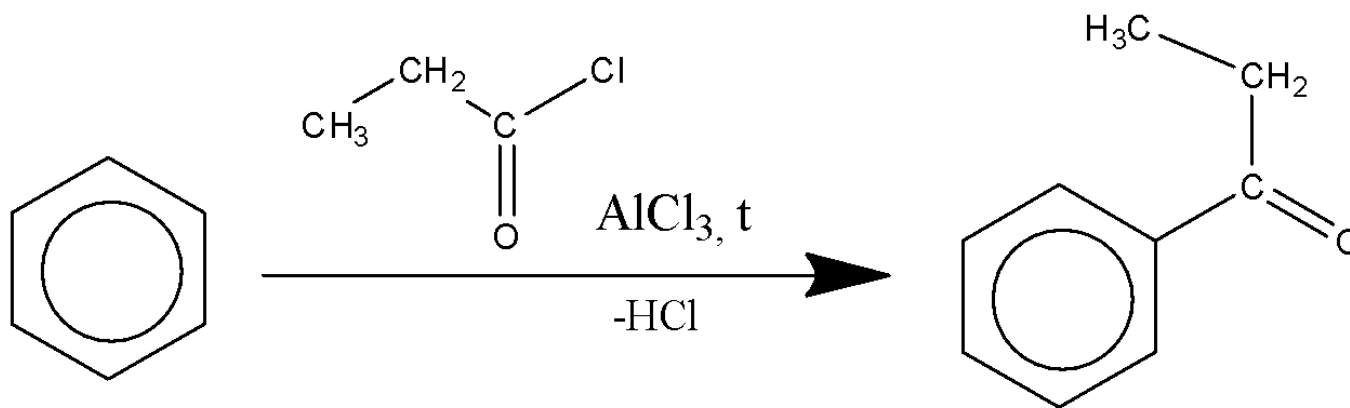
Зачем нужен кумол



II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

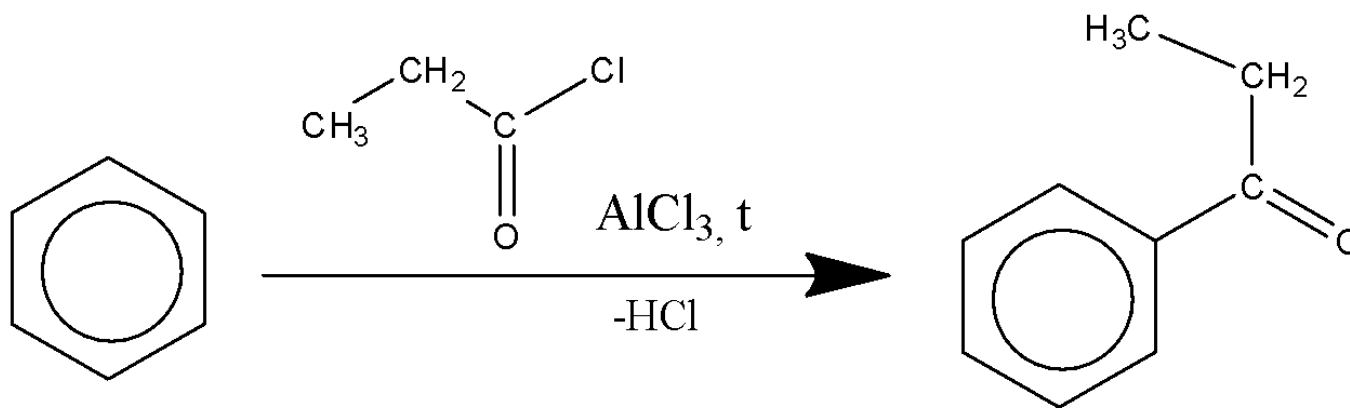
- Как избежать изомеризации – реакция с ацилгалогенидами
(хлорангидридами карбоновых кислот)



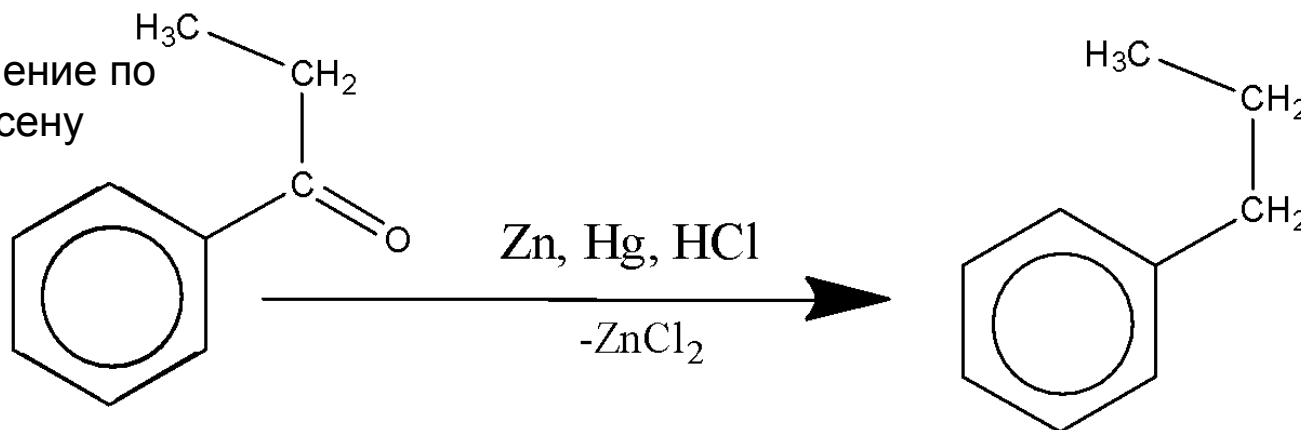
II. Реакции замещения

Реакции алкилирования
(реакции Фриделя-Крафтса).

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

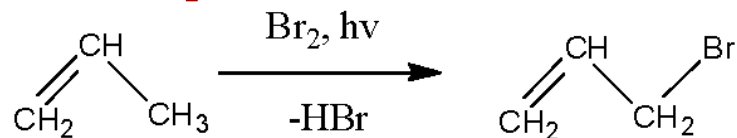


*Восстановление по
Клемменсену

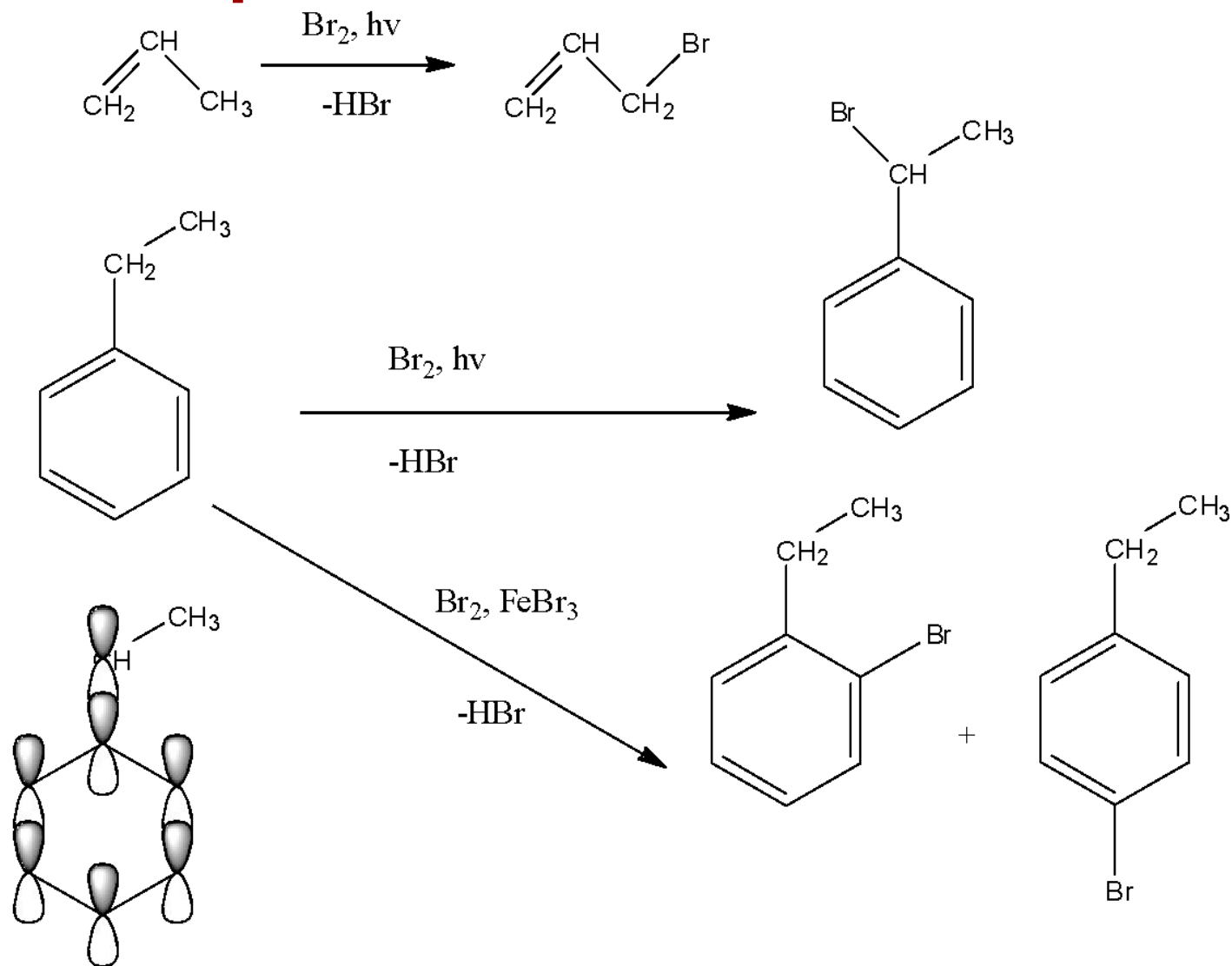


*

II. Реакция радикального замещения (α-галогенирование - реакция Львова)



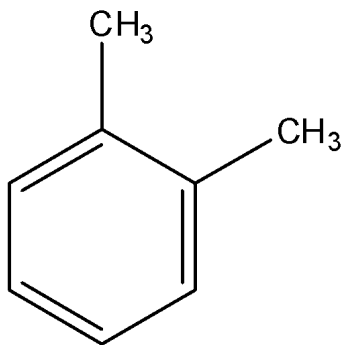
II. Реакция радикального замещения (α-галогенирование - реакция Львова)



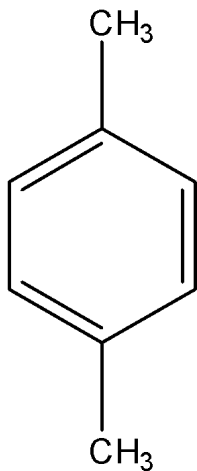
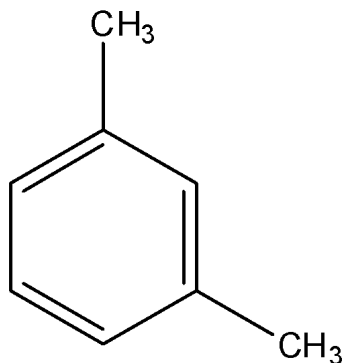
**Реакции электрофильного
замещения с производными бензола**

**Ориентационные эффекты
заместителей**

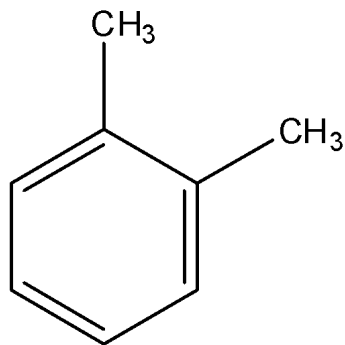
Номенклатура производных бензола



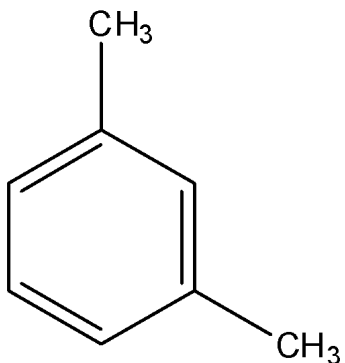
1,2-диметилбензол;
орто-диметилбензол (о-диметилбензол)



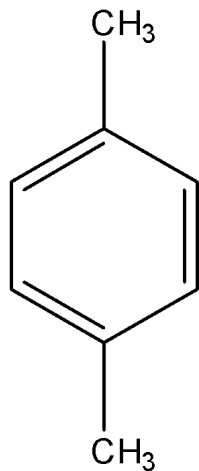
Номенклатура производных бензола



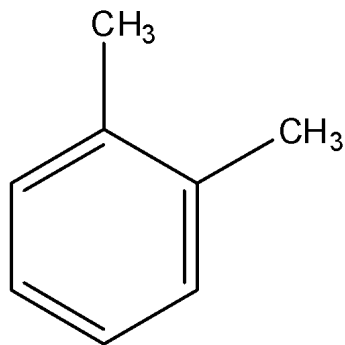
1,2-диметилбензол;
орто-диметилбензол (о-диметилбензол)



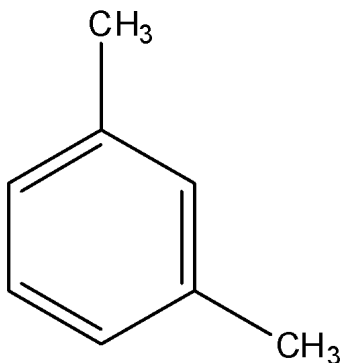
1,3-диметилбензол;
мета-диметилбензол (м-диметилбензол)



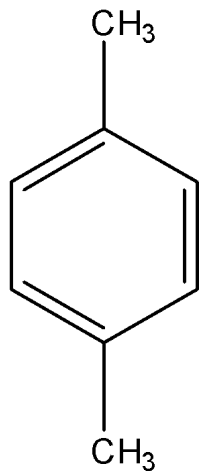
Номенклатура производных бензола



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



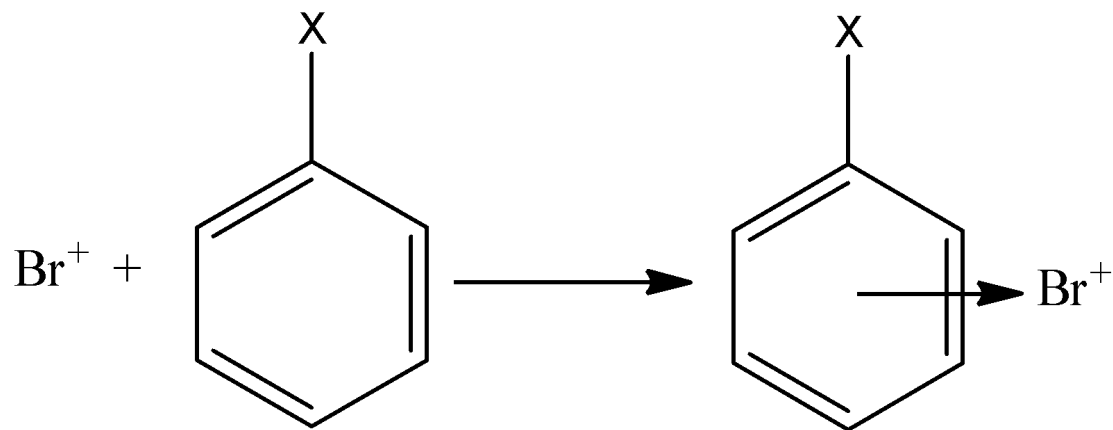
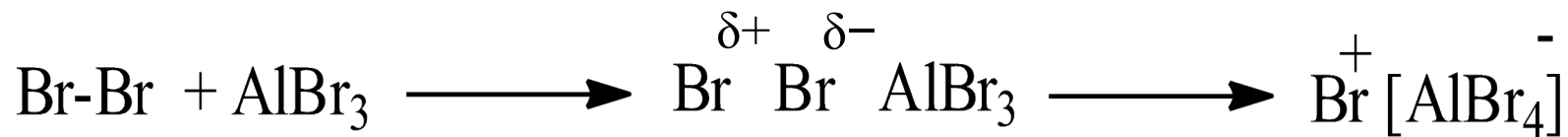
1,3-диметилбензол;
мета-диметилбензол (м-диметилбензол)



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

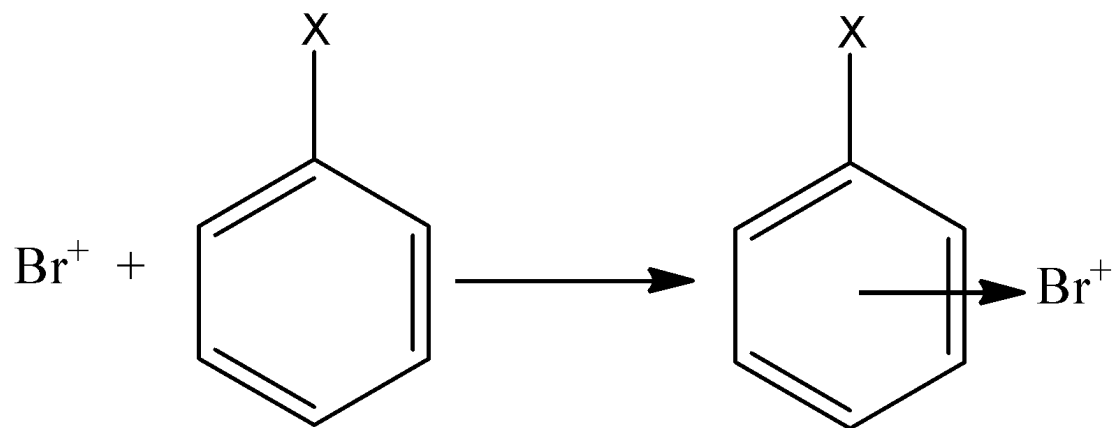
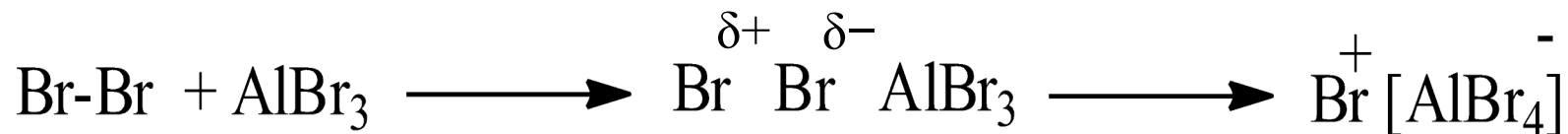
Химические свойства бензола

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 .

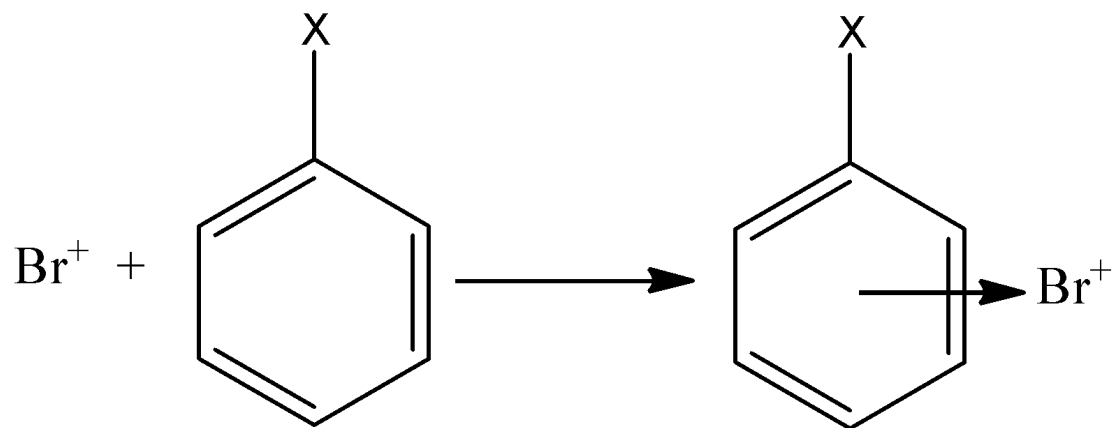
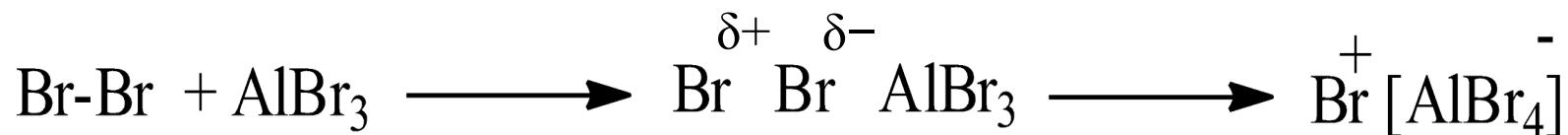


Протекание реакции зависит от:

- заряда атакующего катиона

Химические свойства бензола

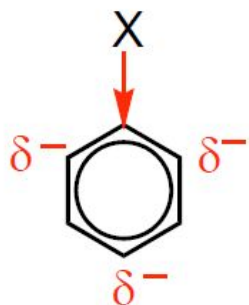
Наиболее характерными реакциями для ароматических углеводородов являются реакции **электрофильного замещения S_E** .



Протекание реакции зависит от:

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

Ориентанты I рода Донорные



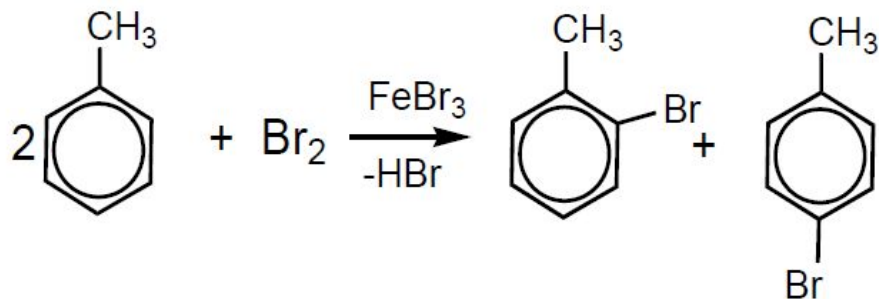
орто-, пара-ориентанты

X:

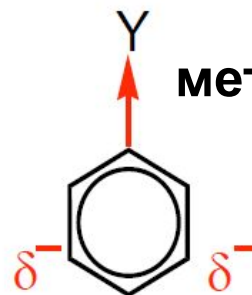
а) Alk-, -OH, -OR, NH₂, -NHR, -NR₂
активируют – ускоряют реакцию

б) F-, Cl-, Br-, I-

Дезактивируют – замедляют реакцию



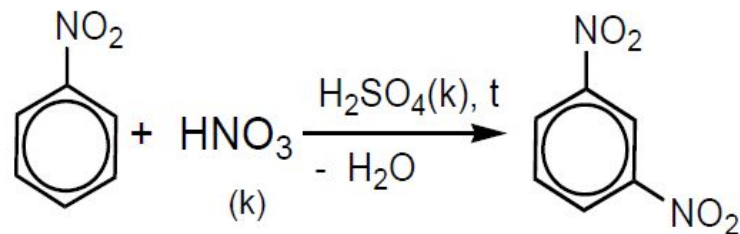
Ориентанты II рода Акцепторные



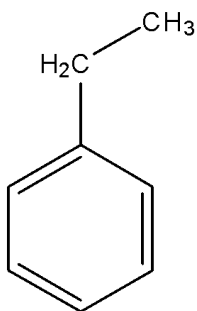
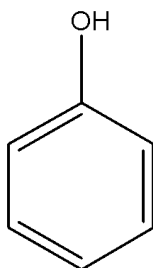
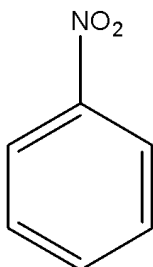
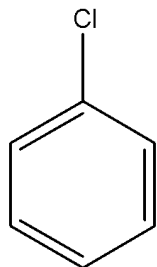
мета-ориентанты

Y:

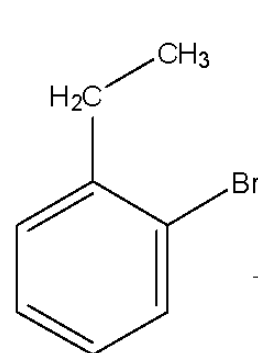
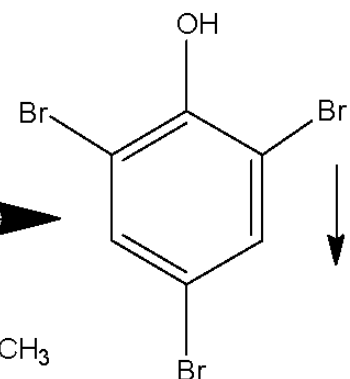
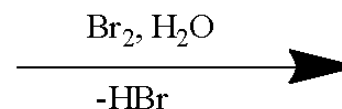
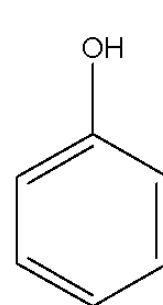
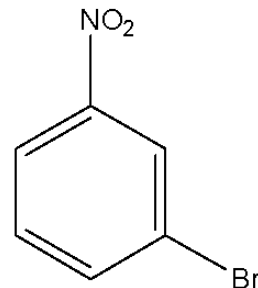
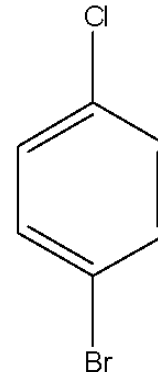
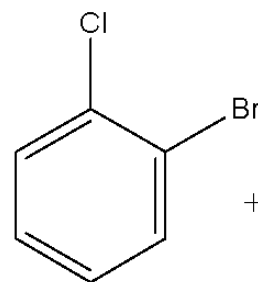
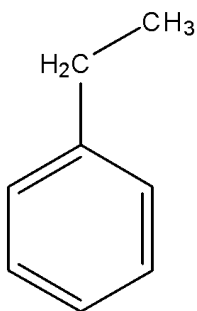
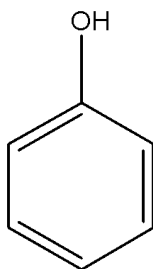
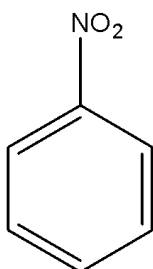
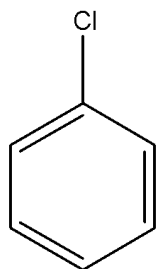
-NO₂, -COOH, -C(O)H, -SO₃H
сильно дезактивируют -
замедляют реакцию



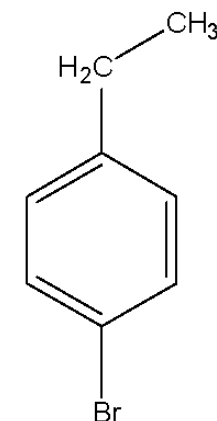
Задание: расположите соединения
в порядке увеличения активности в
реакции электрофильного
замещения с бромом:



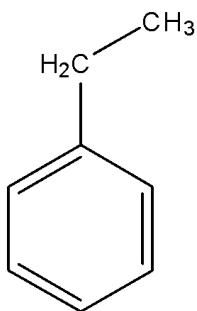
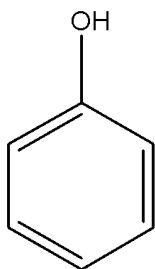
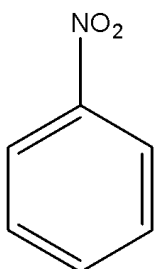
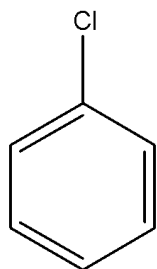
Задание: расположите соединения в порядке увеличения активности в реакции электрофильного замещения с бромом:



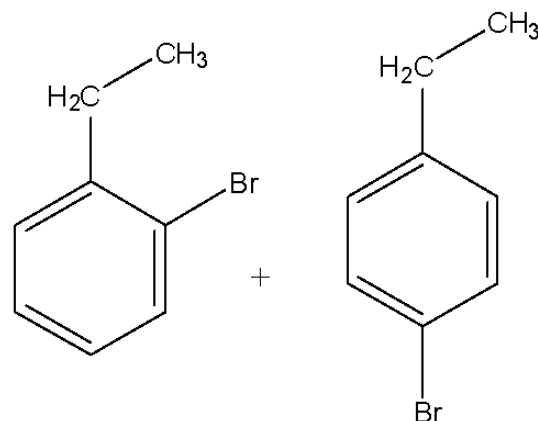
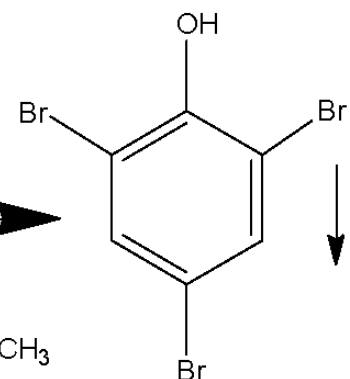
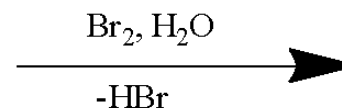
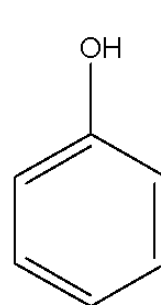
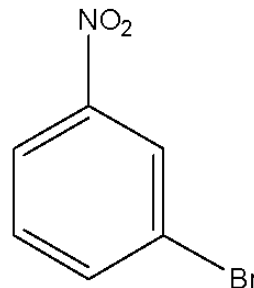
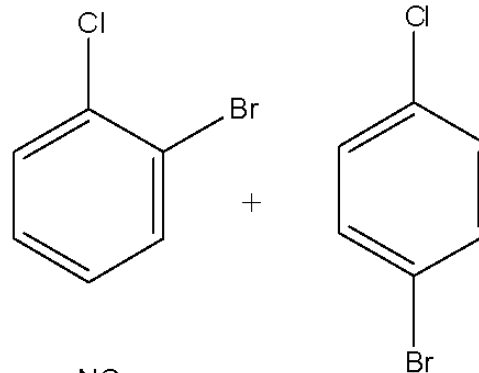
+



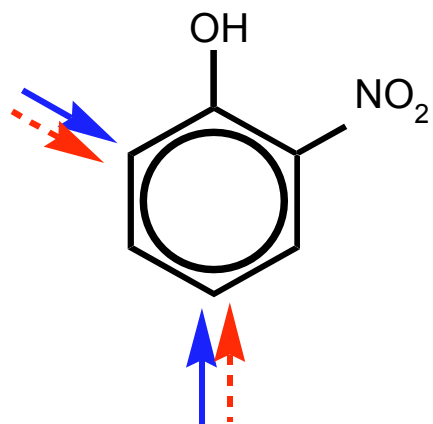
Задание: расположите соединения в порядке увеличения активности в реакции электрофильного замещения с бромом:



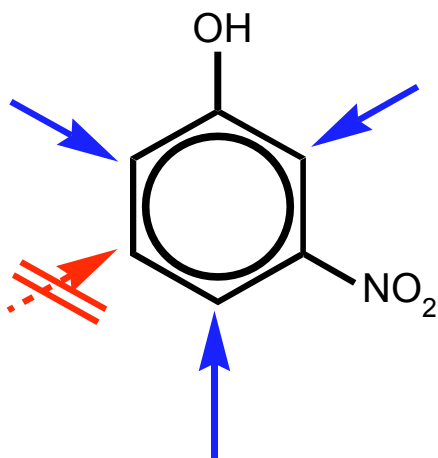
Нитробензол—хлорбензол—
этилбензол—фенол



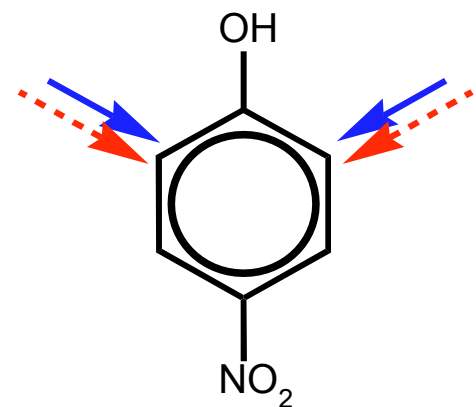
Согласованная и несогласованная ориентация



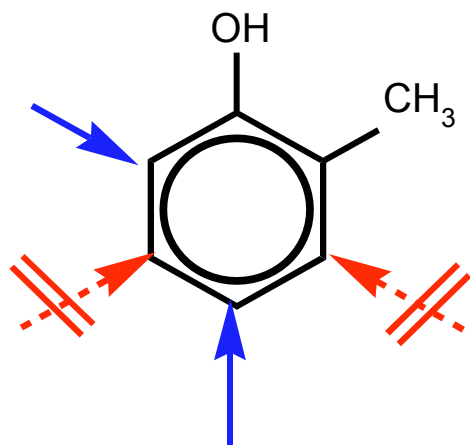
согл.



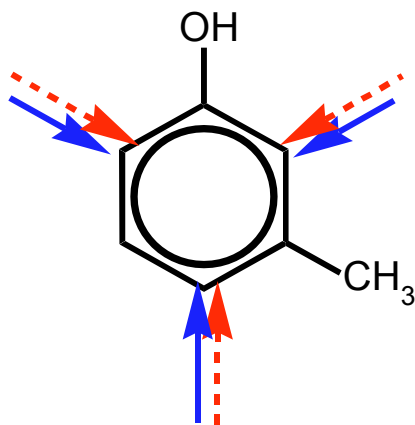
несогл.



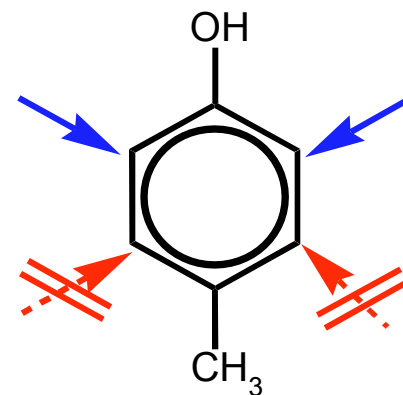
согл.



несогл.

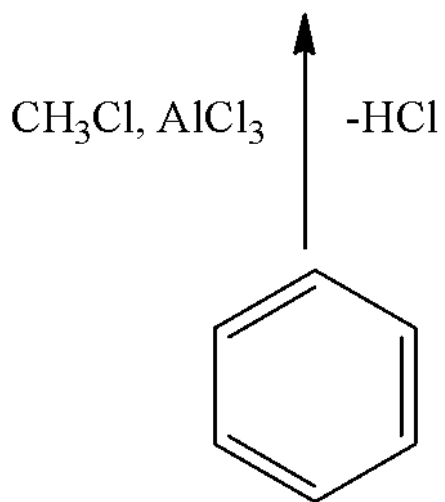
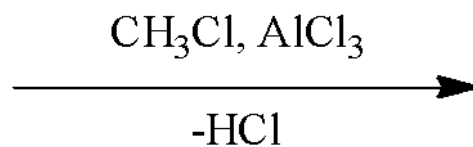
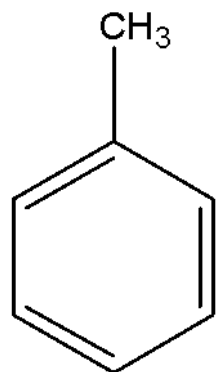


согл.

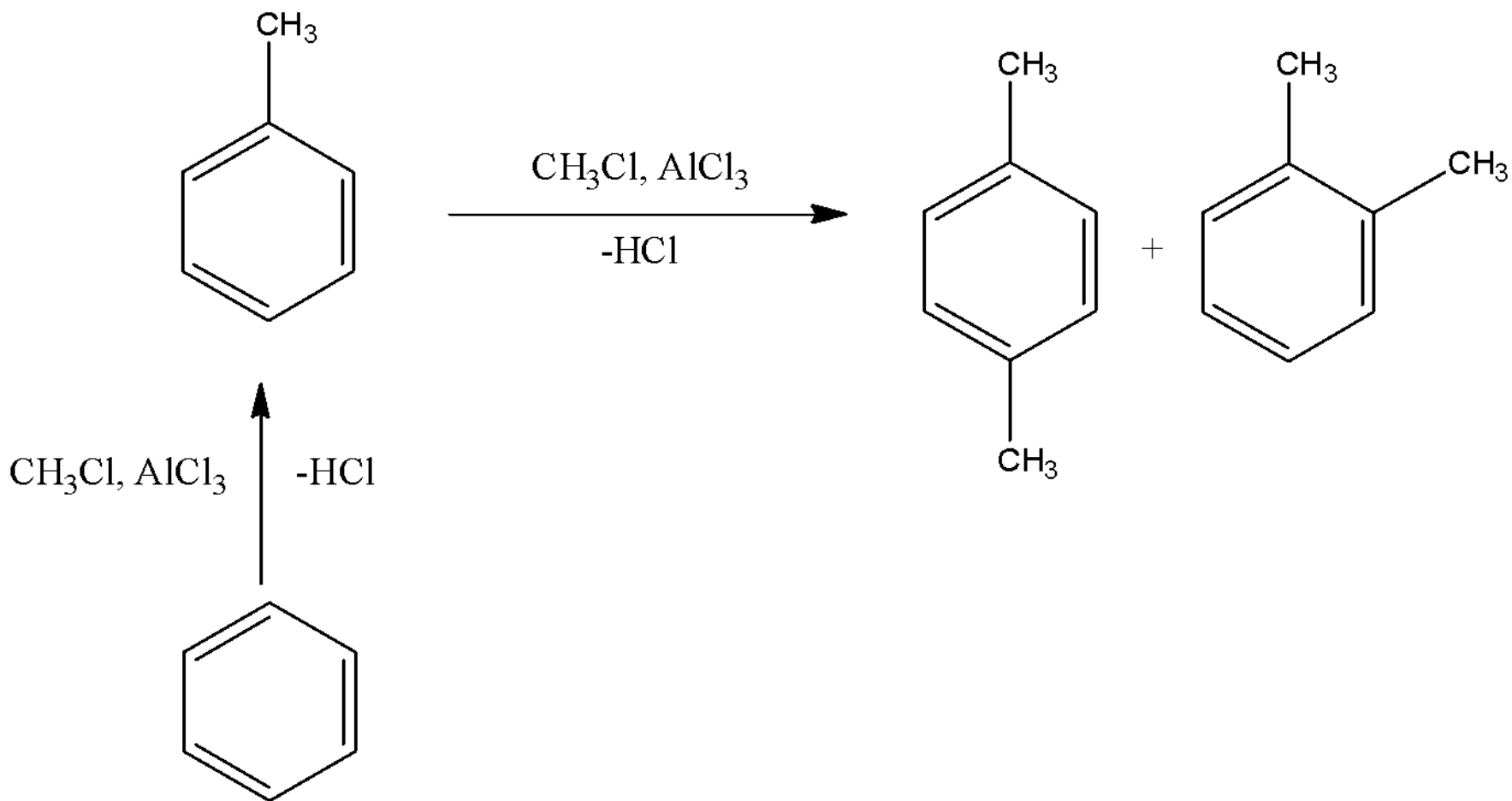


несогл.

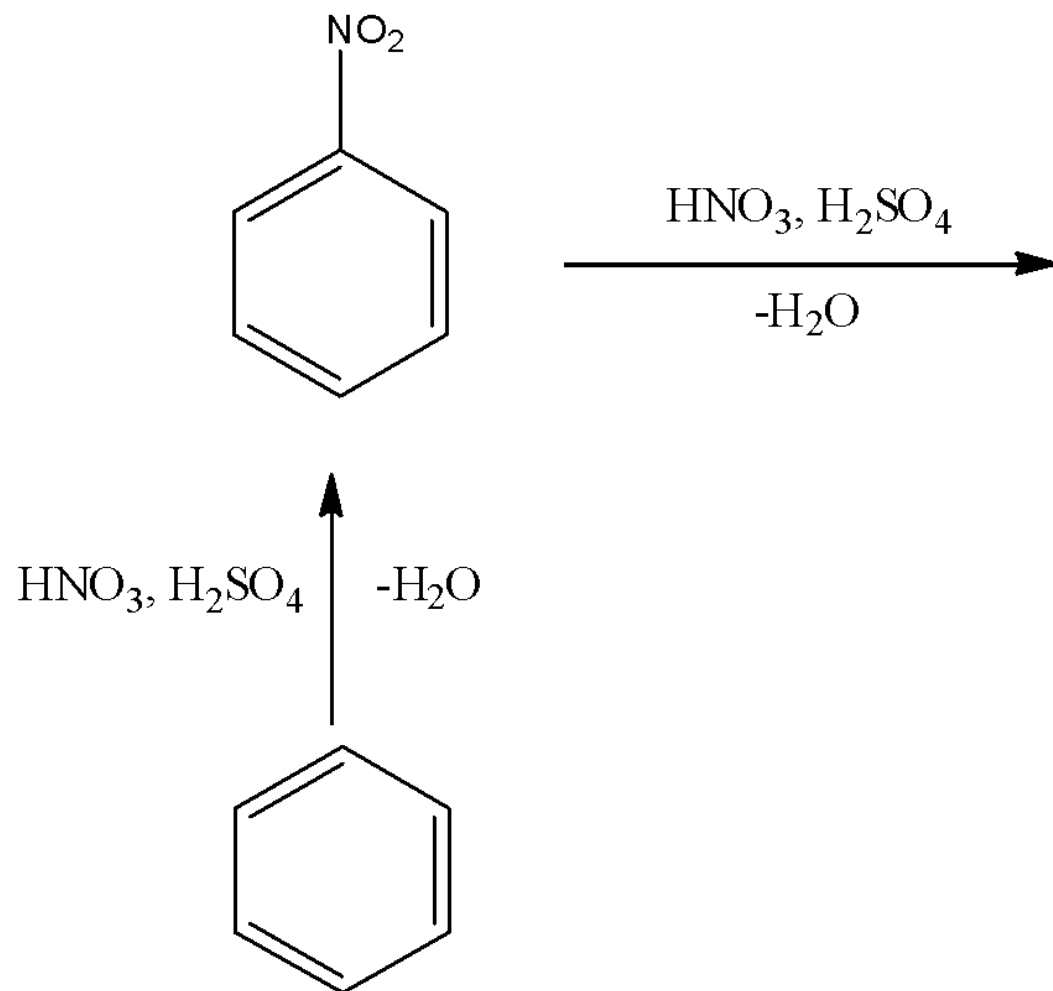
Кто куда



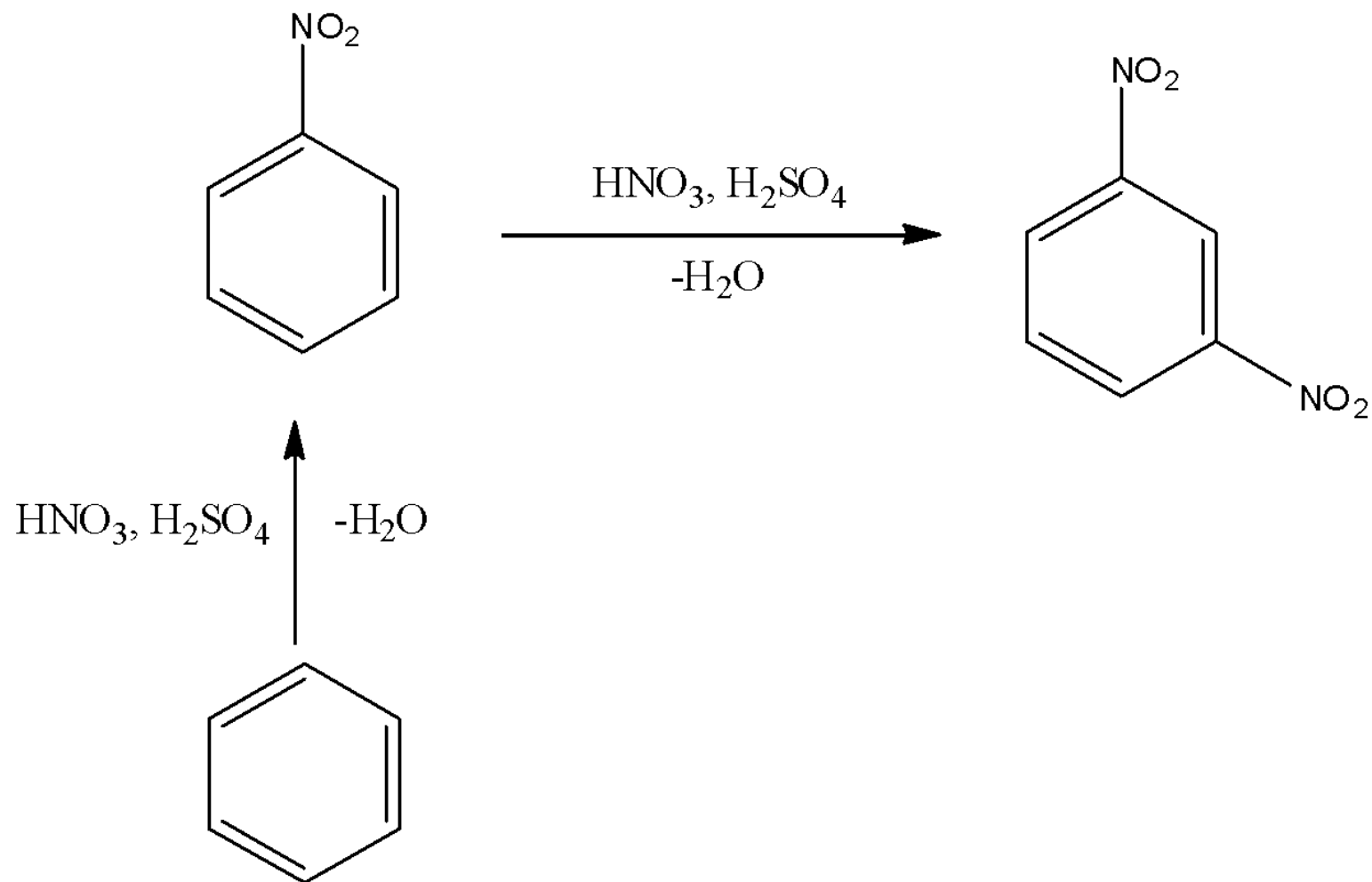
Кто куда



Кто куда

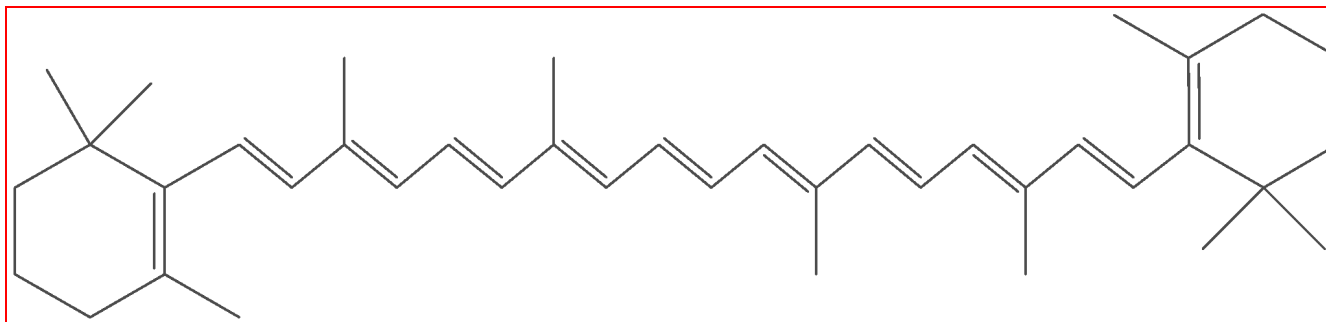


Кто куда



Реакции замещения с производными бензола

**Теория цветности, получение
азокрасителей**



α-каротин

(франц. *carrot* – морковь)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ бесцветный

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ бесцветный

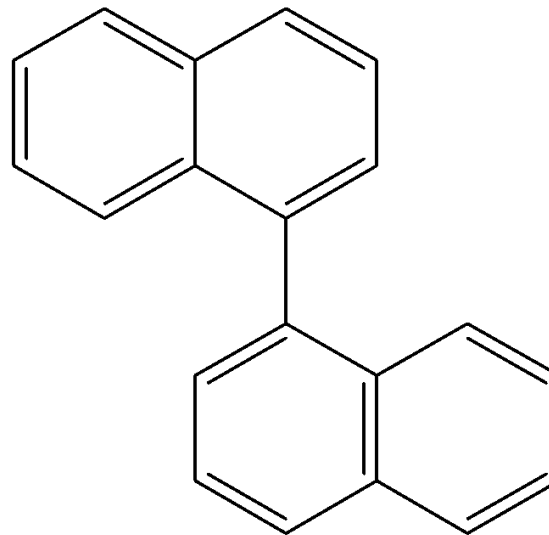
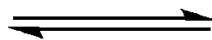
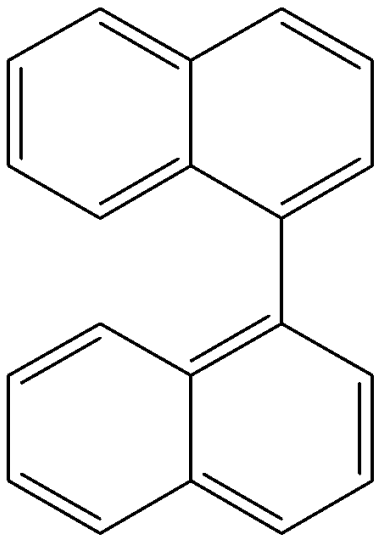
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ желто-зеленый

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ желтый

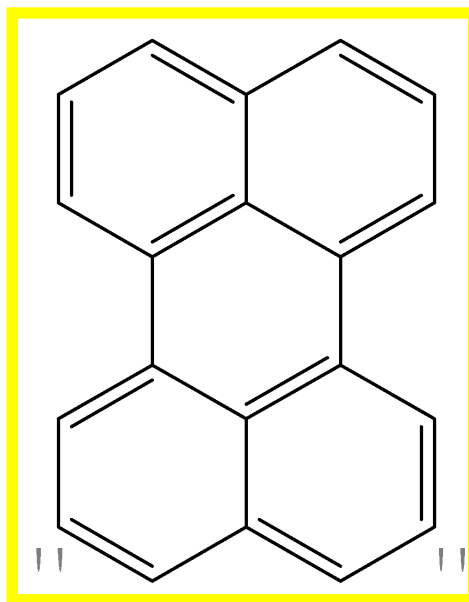
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$ оранжевый

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH—C}_6\text{H}_5$

красно-оранжевый



бесцветный



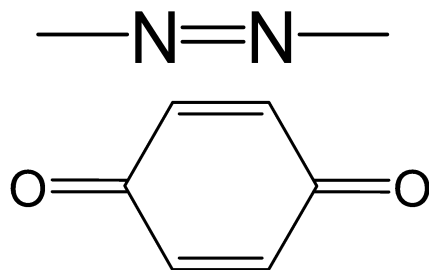
жёлтый

Хромофоры

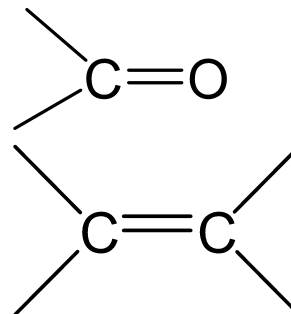
(греч. хромо – цвет, феро – несу)



сильные

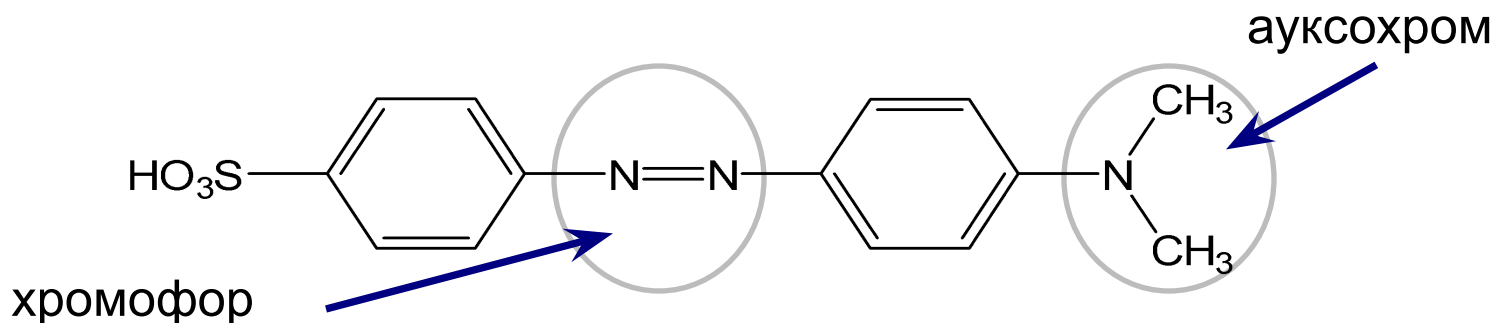


слабые

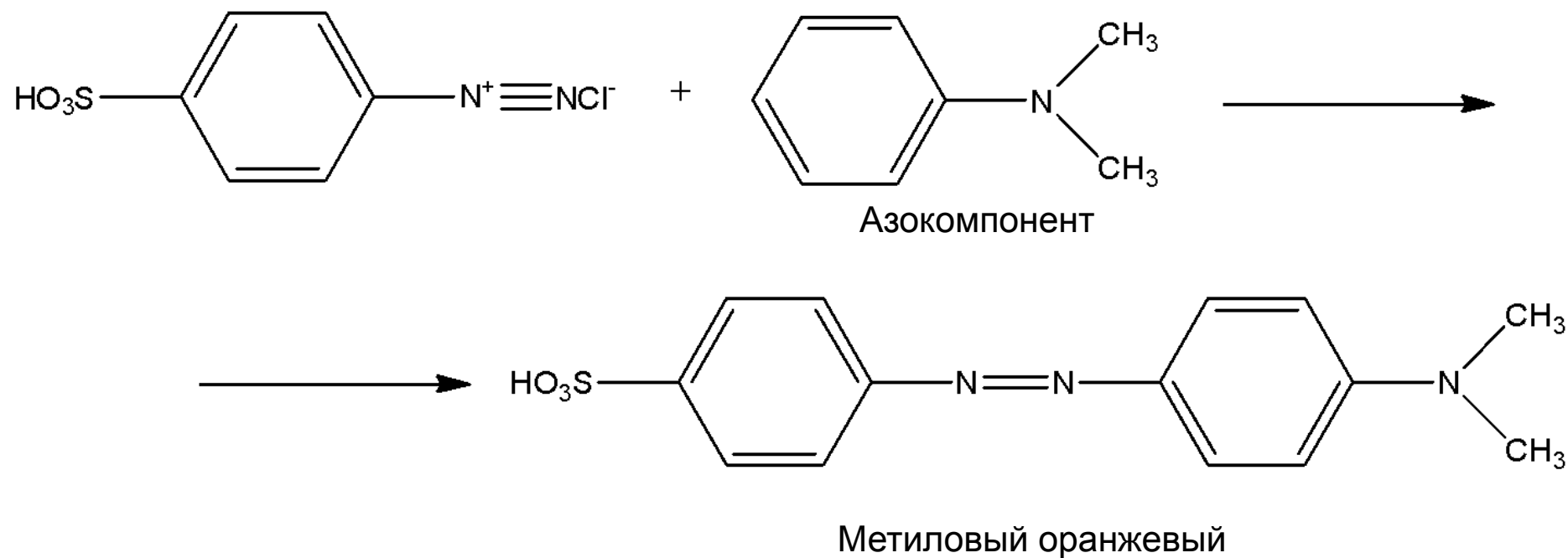
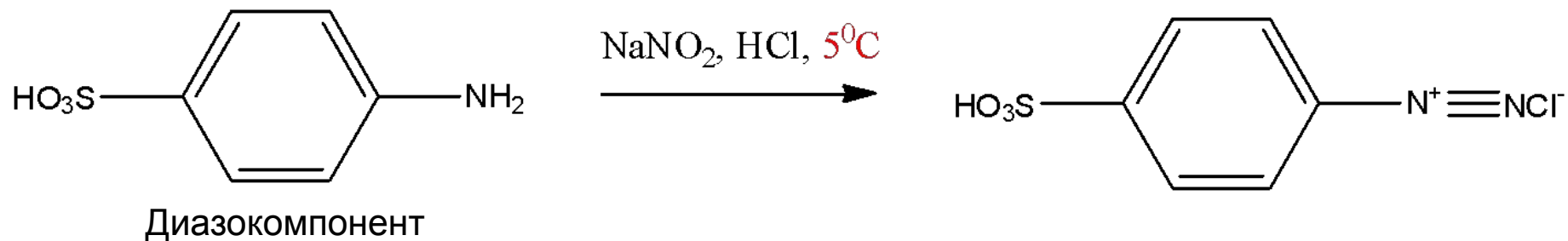


Ауксохромы

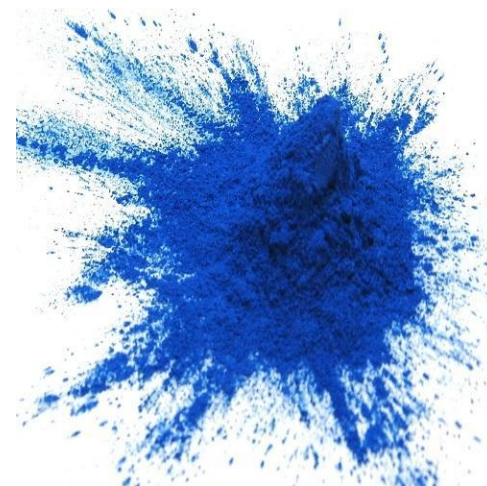
(греч. ауксо – увеличивать) -OH, -NR₂



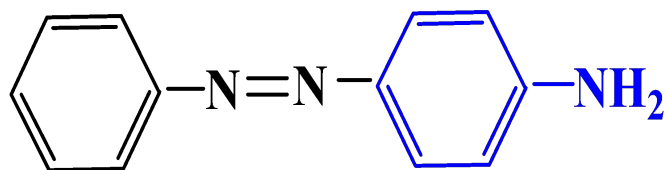
Реакция азосочетания



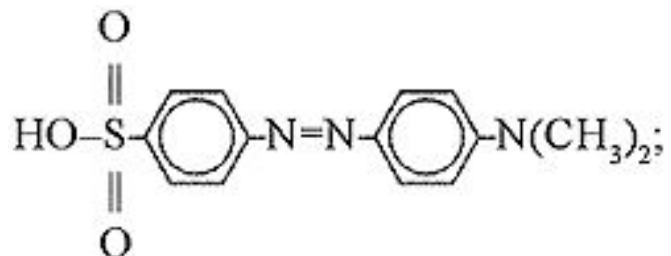
Реакции алкилирования (реакции Фриделя-Крафтса) с производными бензола. Азосочетание - азокрасители



Метилоранж,
Basic Red 76
Direct Brown
Direct Blue Dyes

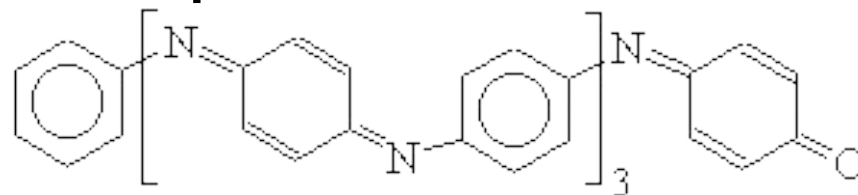


Анилиновый желтый



Метилловый оранжевый

1863 г. **Анилиновый
черный**



Реакции окисления бензола и алкилбензолов

III. Реакции окисления

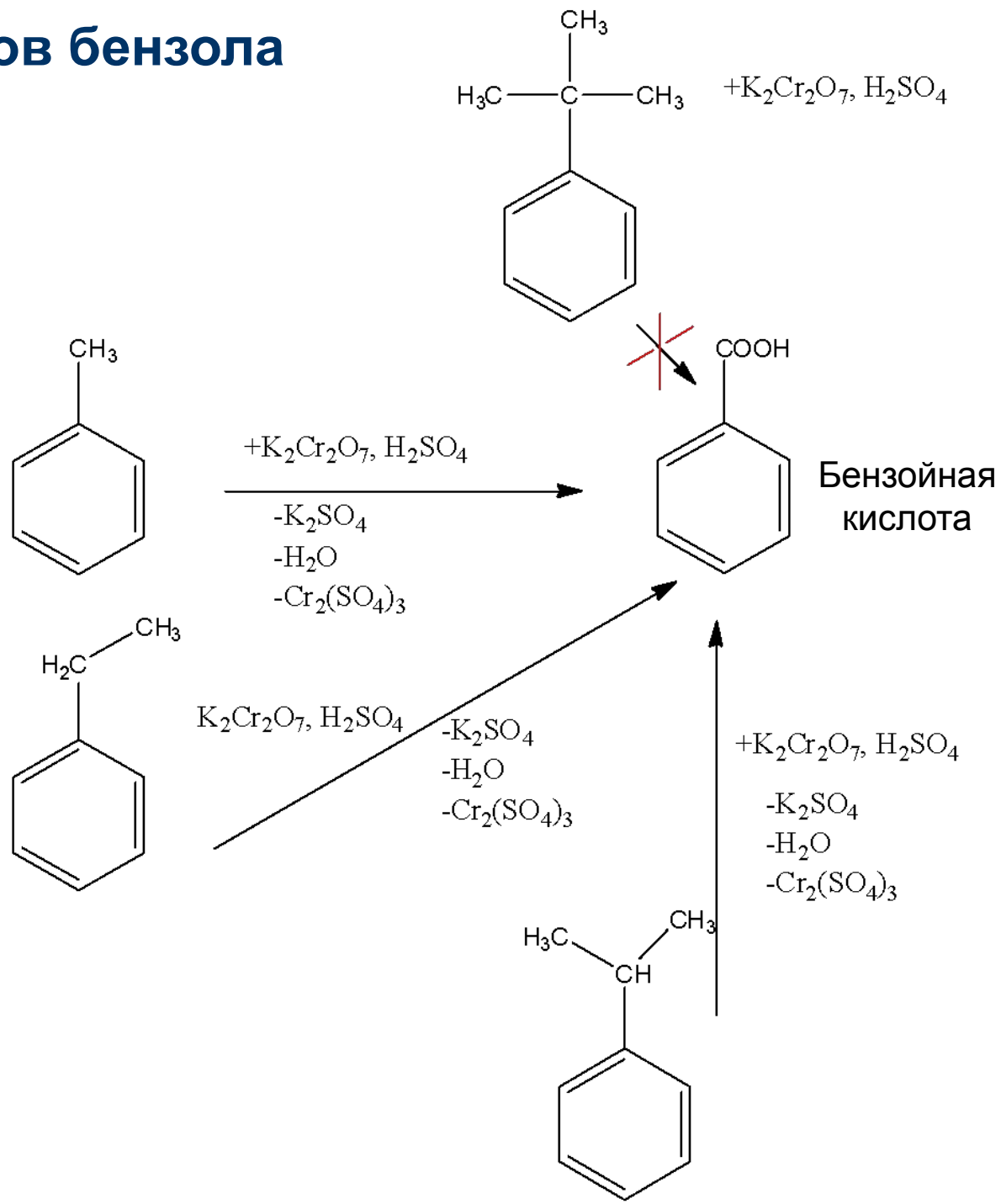
Горение (бензол горит коптящим пламенем)



Неполное окисление (с KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде)

Реакция не идёт. Бензол устойчив к действию окислителей

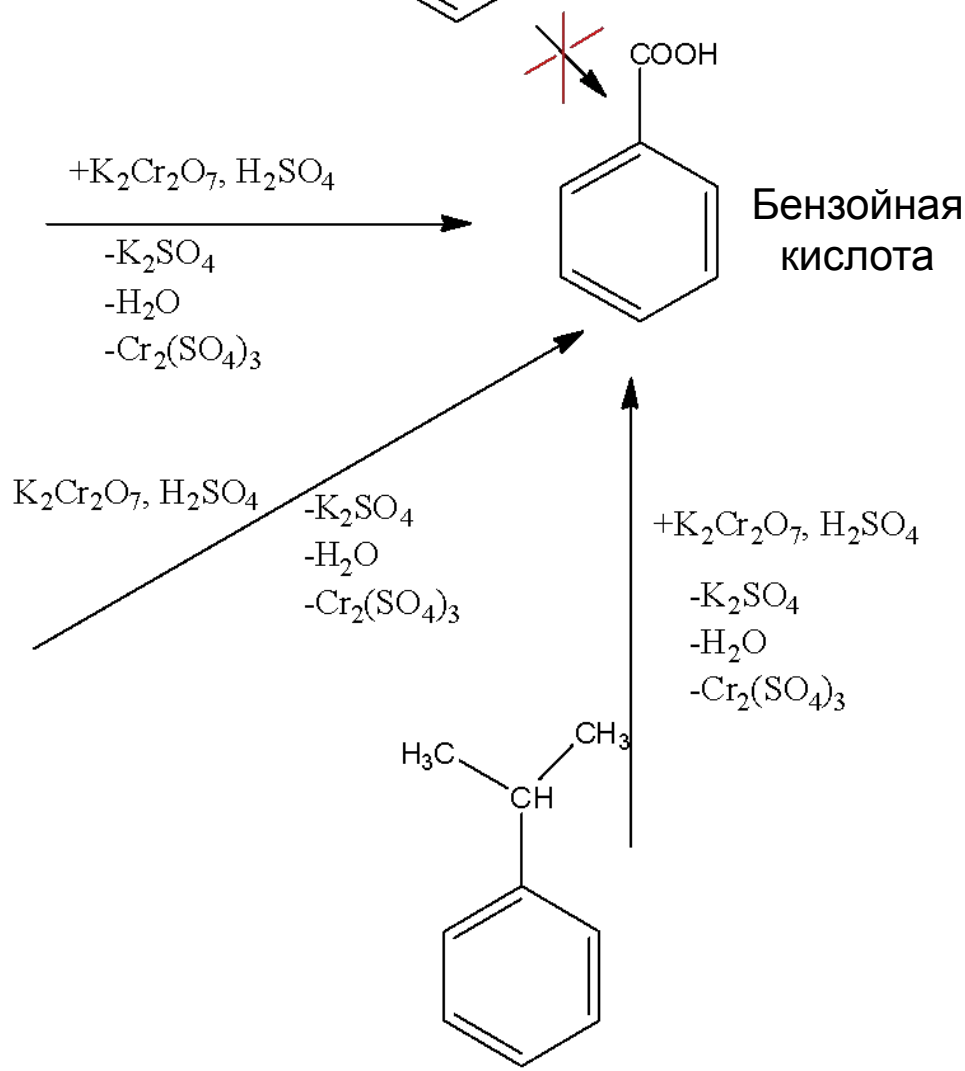
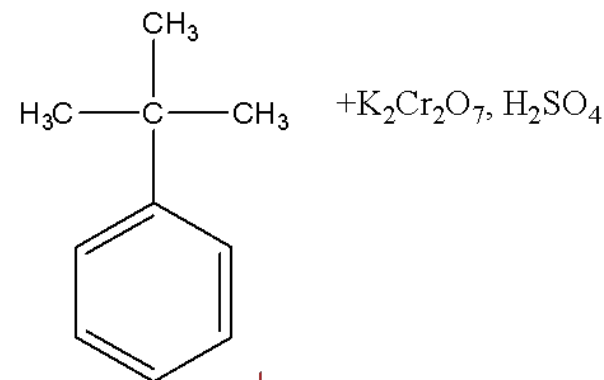
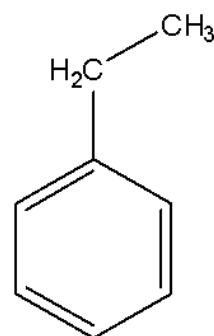
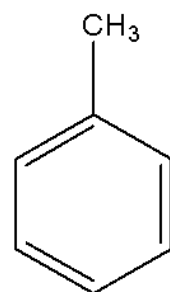
Окисление гомологов бензола



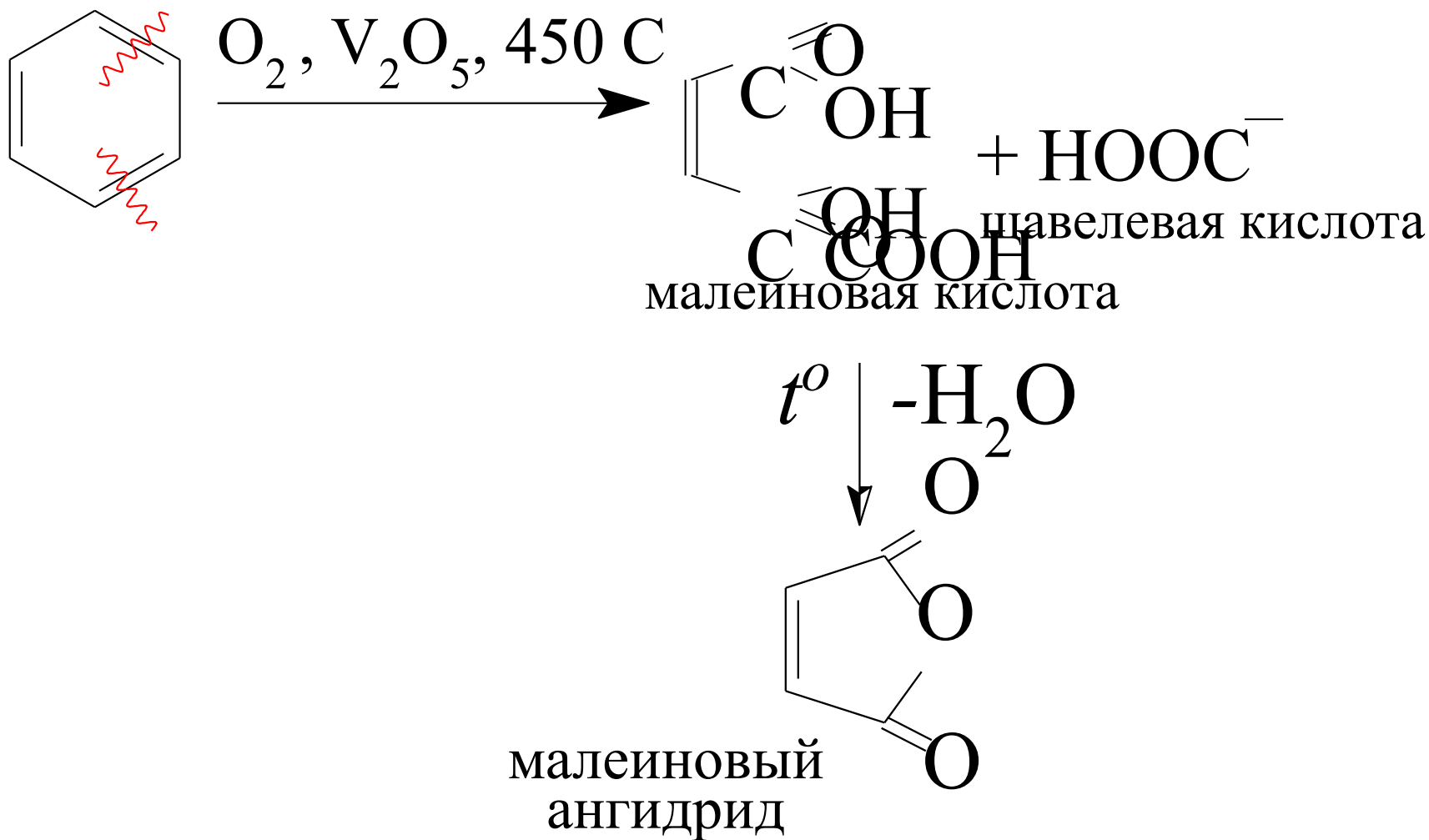
Окисление гомологов бензола

Если у соседнего с кольцом атома углерода есть атом(ы) водорода – идёт окисление до бензойной кислоты.

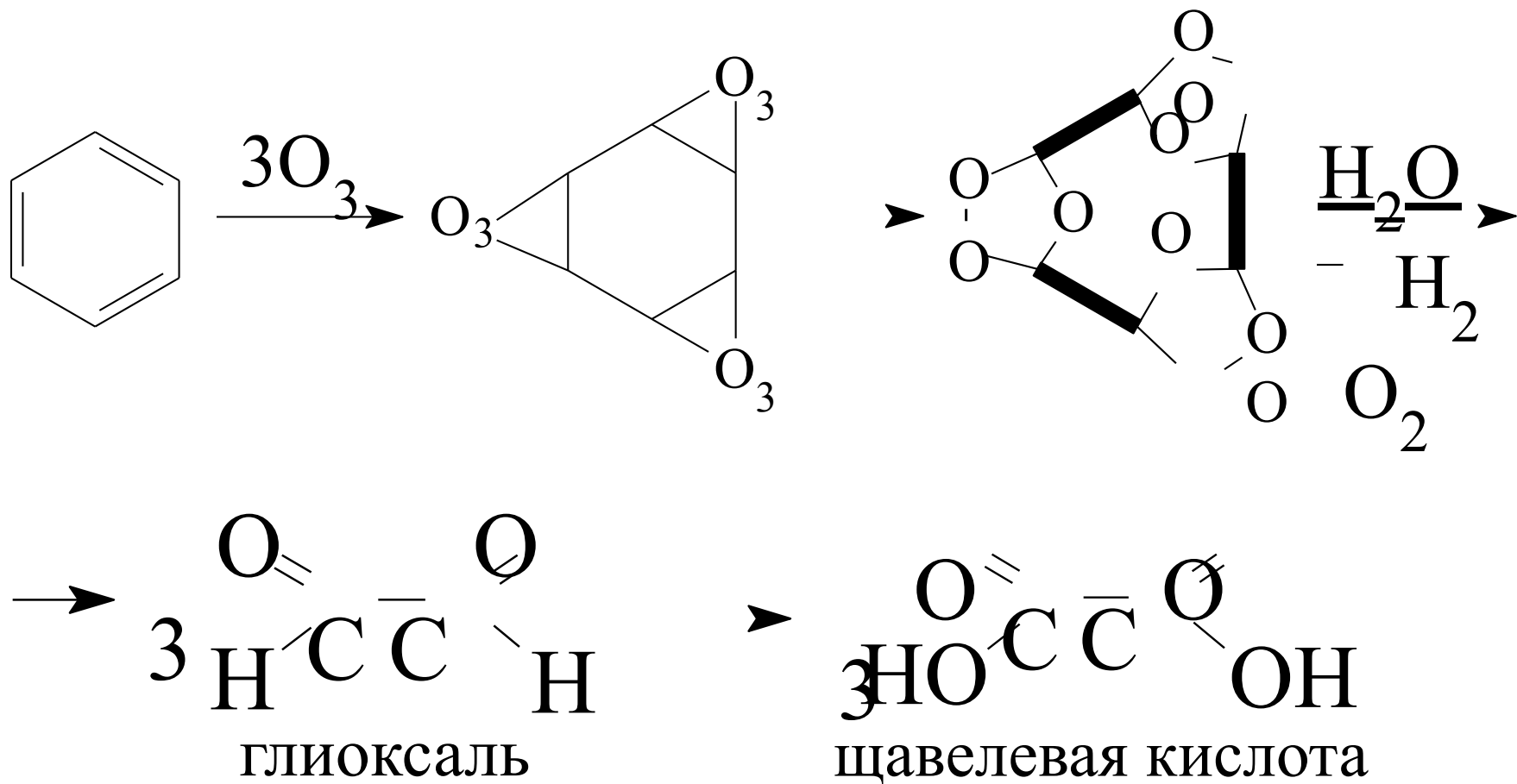
Если атомов водорода у углерода нет (например, трет-бутил), то окисления не происходит.



Окисление бензола



Озонирование



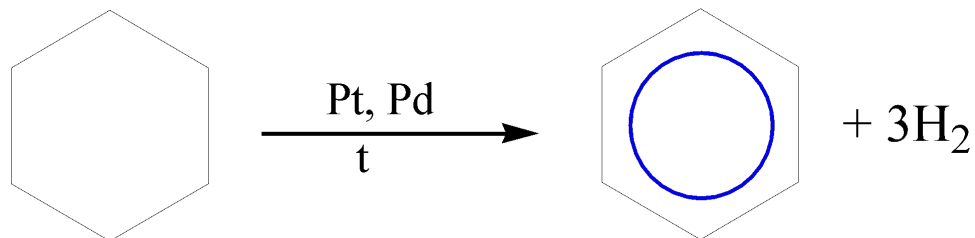
Получение бензола

Получение бензола

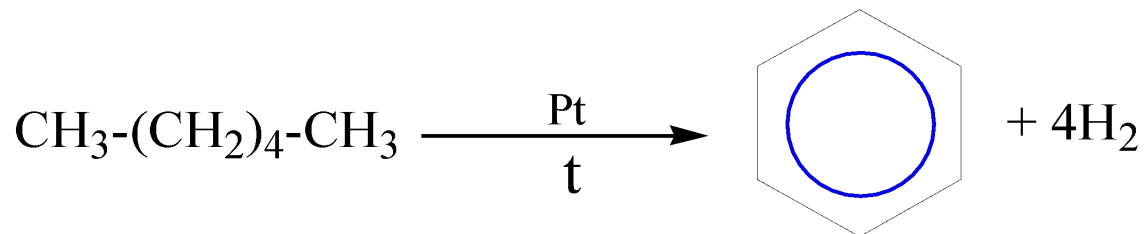
В промышленности:

1) переработка нефти и угля

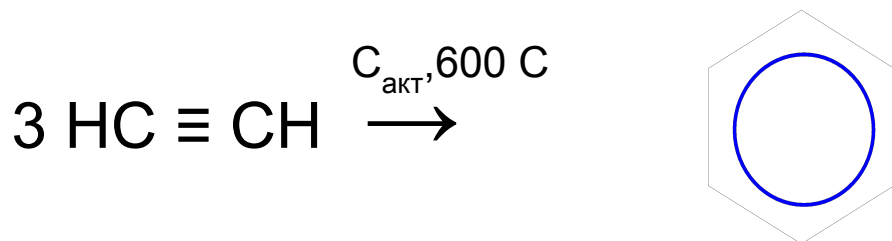
2) дегидрирование циклогексана



3) дегидроциклизация (ароматизация) гексана

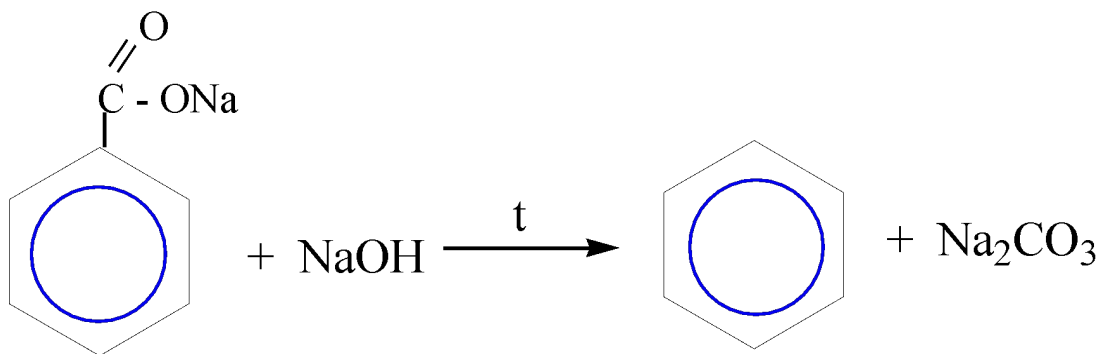


4) Полимеризация ацетилена (реакция Бертло-Зелинского)

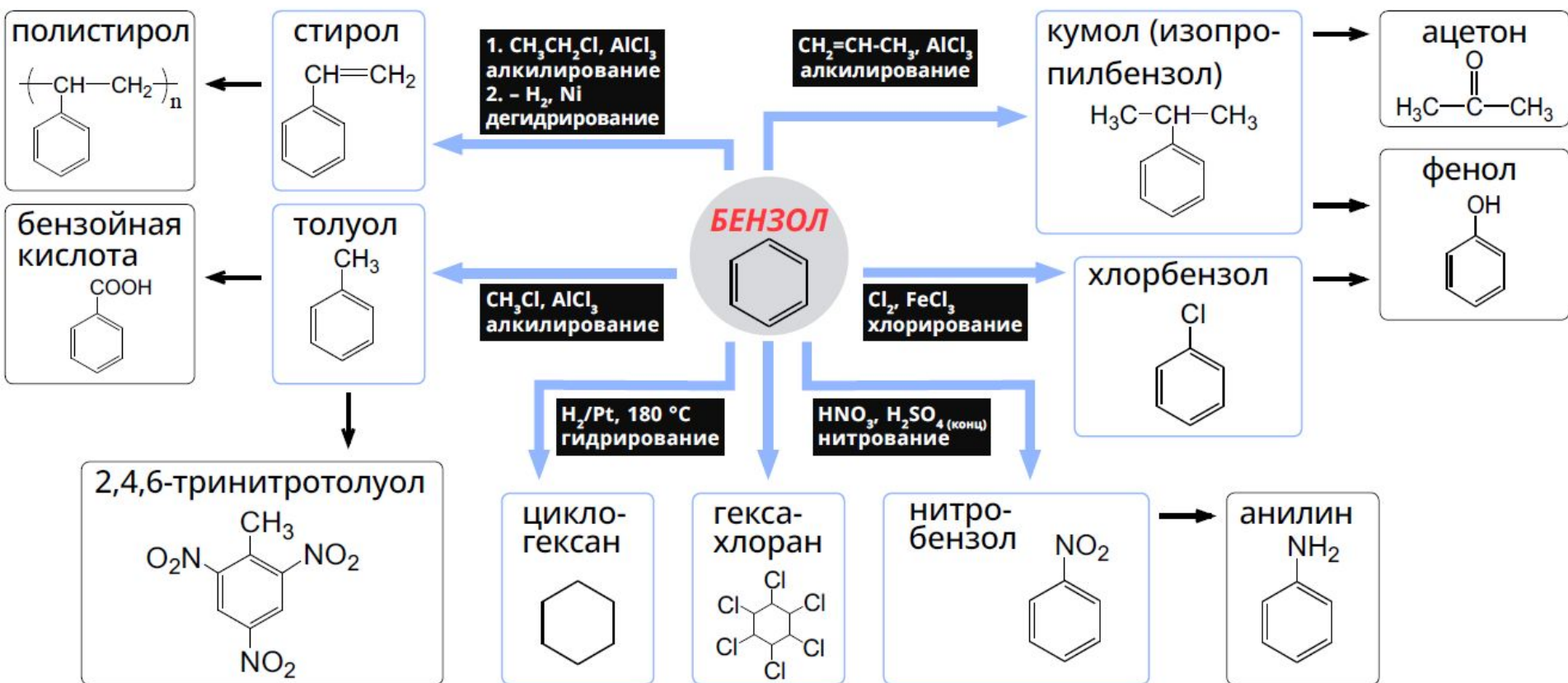


■ В лаборатории

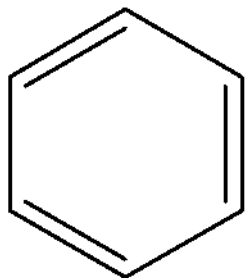
**Сплавление солей бензойной кислоты
со щелочами**



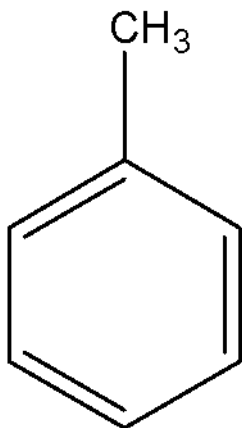
Синтезы на основе бензола



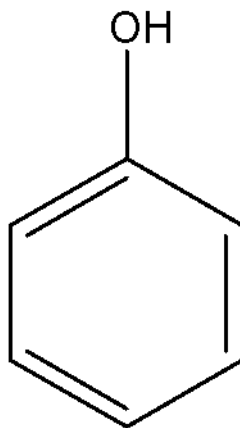
Тривиалочки 🤪



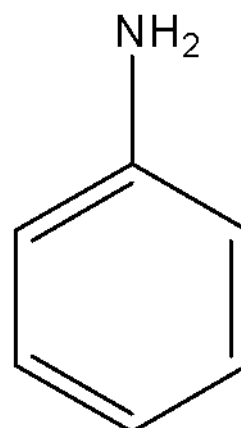
бензол



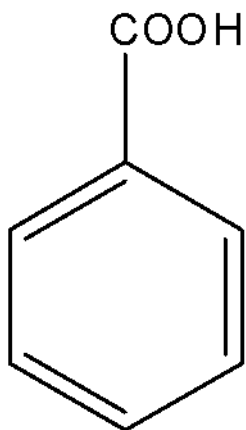
толуол



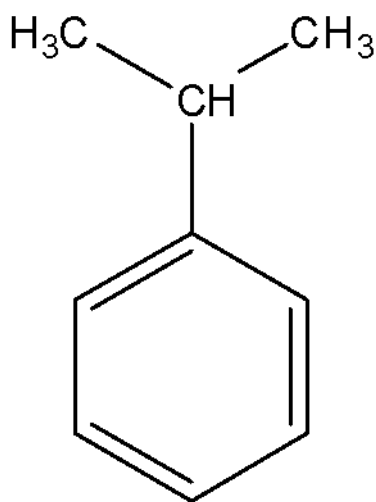
фенол



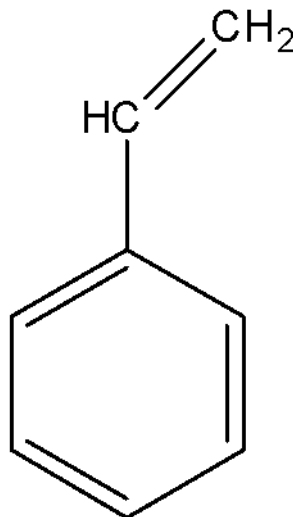
анилин



бензойная
кислота



кумол



стирол

Задачи

Какой объём бензола ($\rho=0,9$ г/мл) потребуется для получения 30,75 г нитробензола, если массовая доля выхода продукта составляет 90%.

При сжигании гомолога бензола массой 0,92 г в кислороде получили оксид углерода (IV), который пропустили через избыток раствора гидроксида кальция. При этом образовался осадок массой 7 г. Определите формулу углеводорода и назовите его.

Сколько перманганата калия потребуется для получения газа, необходимого для превращения 39 г бензола в гексахлоран? Составьте уравнения протекающих реакций.