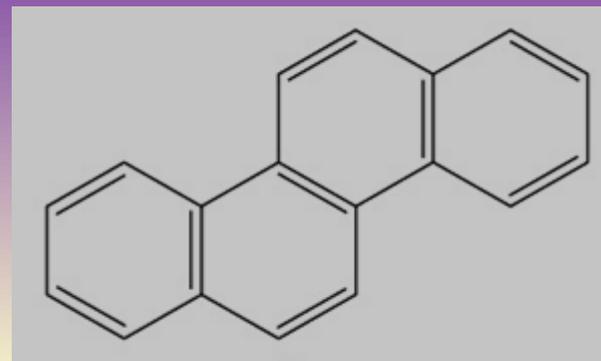
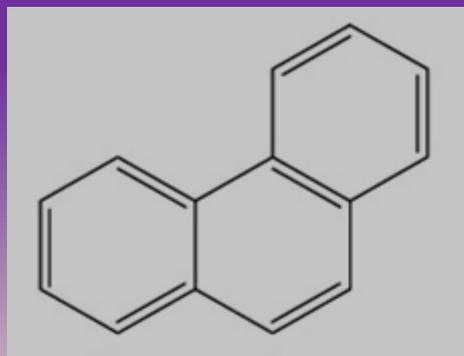
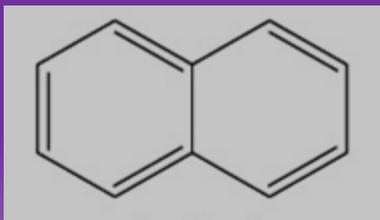


# Органическая химия

## Ароматические соединения - II часть



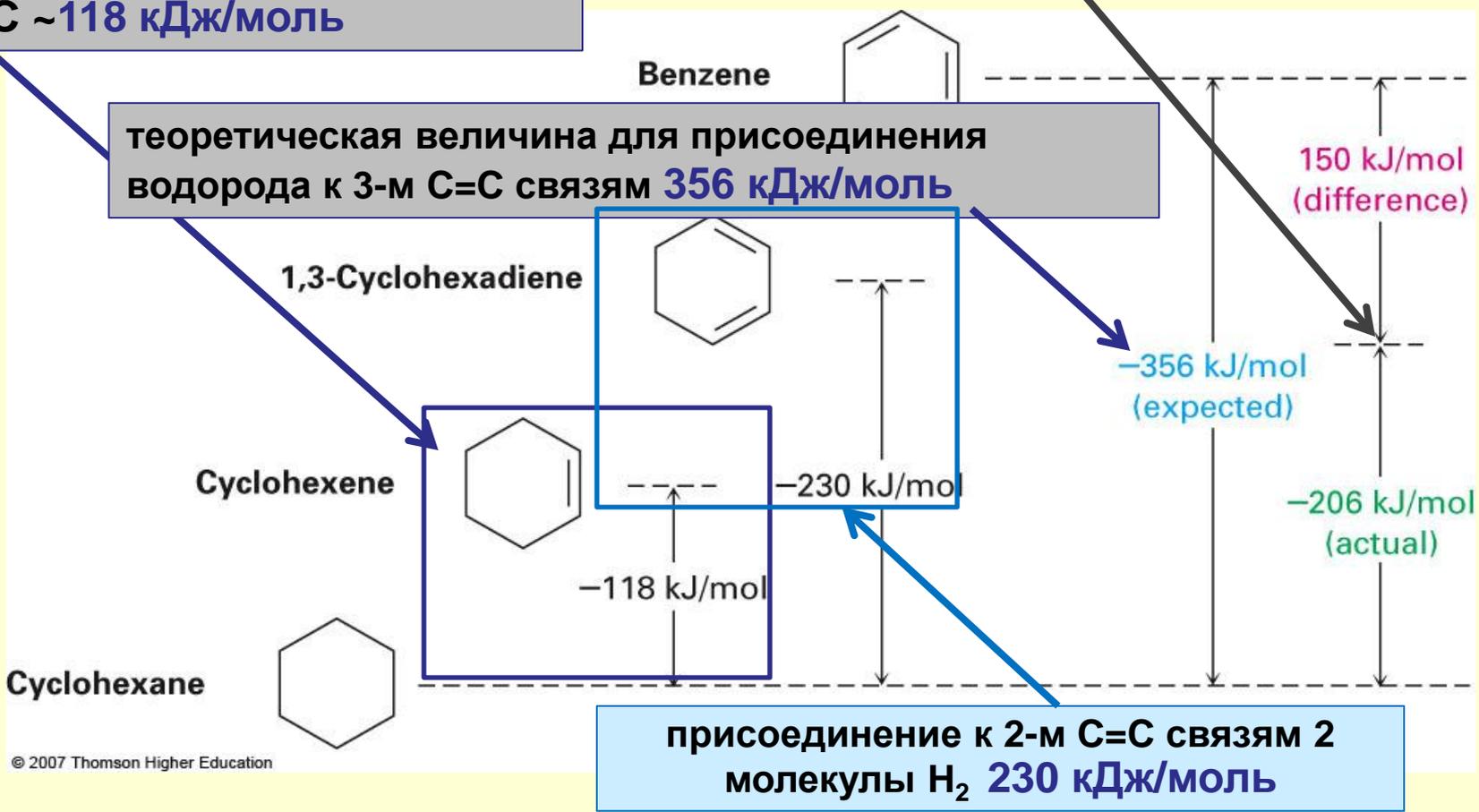
# Строение бензола

Бензол имеет 3 C=C связи, в ходе реакции гидрирования с присоединением 3-х молекул H<sub>2</sub> выделяется **206 кДж/моль**

Различие между теоретическим и экспериментальным значением ~ **150 кДж/моль**

H<sub>2</sub> + C=C ~ **118 кДж/моль**

теоретическая величина для присоединения водорода к 3-м C=C связям **356 кДж/моль**



присоединение к 2-м C=C связям 2 молекулы H<sub>2</sub> **230 кДж/моль**

# Строение бензола

□ Все С-С имеют одинаковую длину 1.39 Å

С-С - 1.54 Å

С=С - 1.34 Å

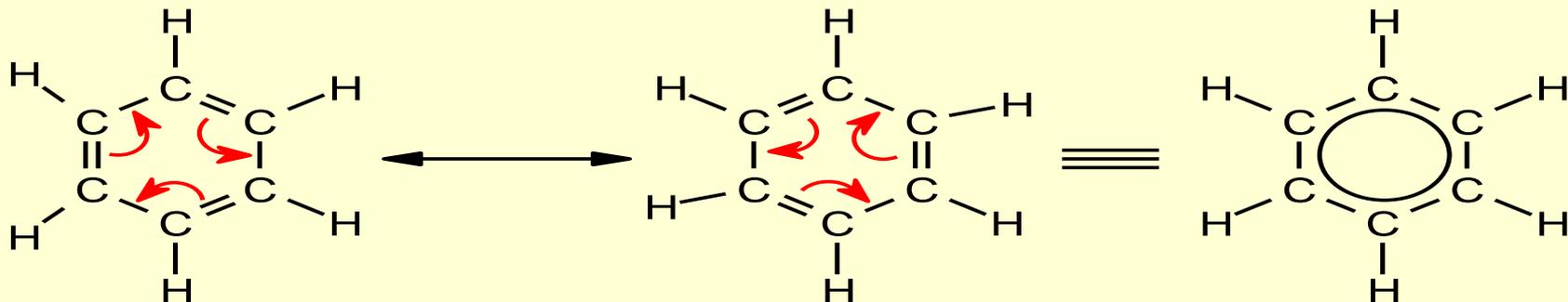
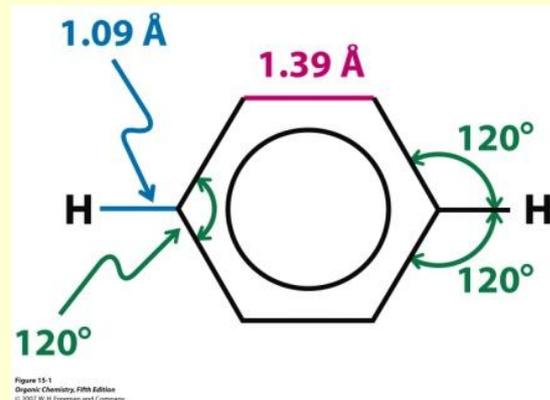
□ Электронная плотность во всех С-С связях одинаковая

□ Структура **плоская**

❖ Угол между С-С-С связями  $120^\circ$

❖ Тип гибридизации атома С -  $sp^2$

❖ Одна  $p$ -орбиталь расположена перпендикулярно плоскости шестичленного кольца



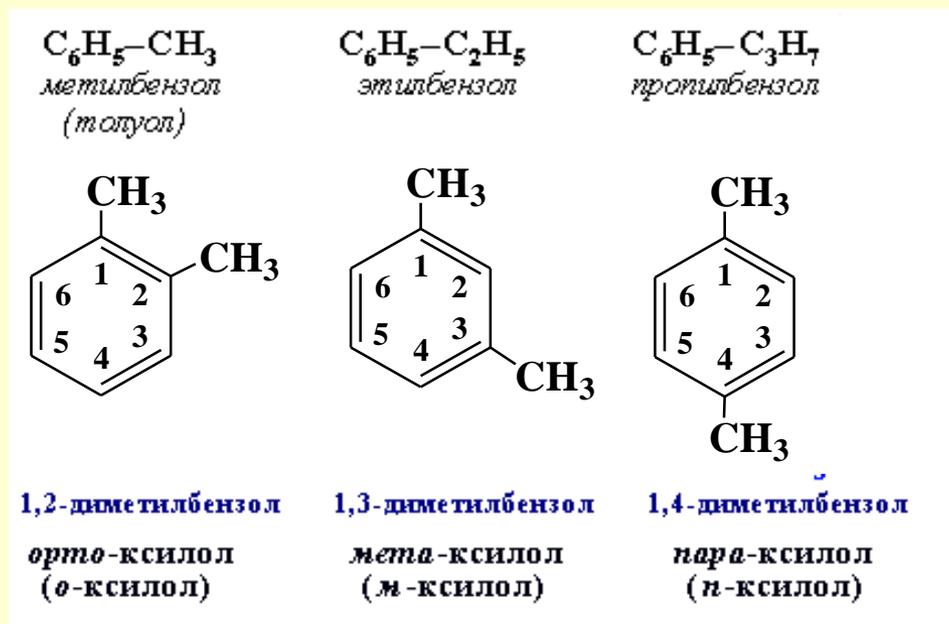
# Номенклатура

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

**орто-** (*o-*) заместители у соседних атомов углерода кольца, т.е. 1,2-

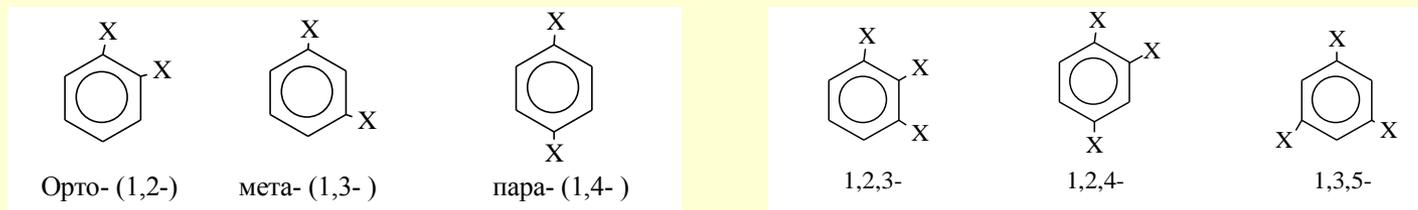
**мета-** (*m-*) заместители через один атом углерода (1,3-)

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

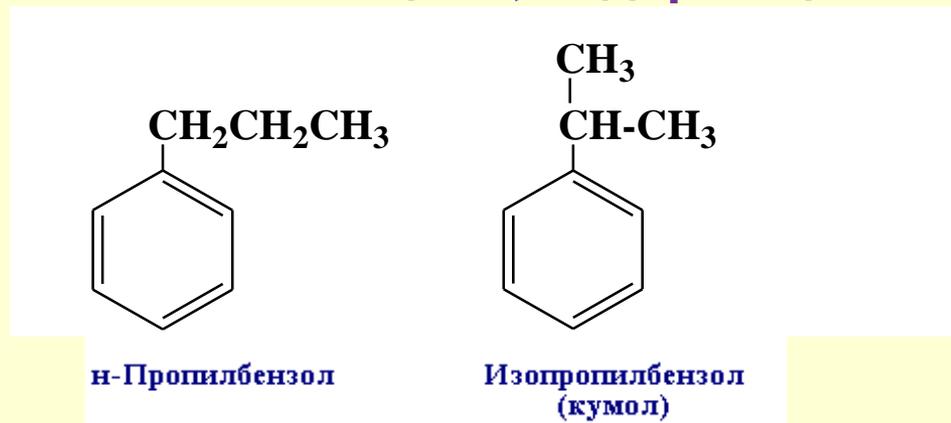


# Изомерия (структурная)

## 1) положения заместителей для замещенных бензолов



## 2) углеродного скелета в боковой цепи, содержащей не менее 3-х атомов углерода



## 3) изомерия заместителей R, начиная с $R = C_2H_5$

молекулярной формуле  $C_8H_{10}$  соответствует 4 изомера:

три ксилола  $CH_3-C_6H_4-CH_3$  (o-, m-, p-) и этилбензол  $C_6H_5-C_2H_5$

**Пространственная изомерия относительно бензольного кольца в алкилбензолах отсутствует**

# Свойства аренов

**Бензól** (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, PhH) - бесцветная жидкость со специфическим сладковатым запахом. Простейший ароматический углеводород. Бензол входит в состав бензина, широко применяется в промышленности, является исходным сырьём для производства лекарств, различных пластмасс, синтетической резины, красителей. Хотя бензол входит в состав сырой нефти, в промышленных масштабах он синтезируется из других её компонентов. Токсичен, канцерогенен



- Бесцветная жидкость со своеобразным резким запахом
- Температура плавления = 5.5 °C
- температура кипения = 80.1 °C
- плотность = 0.879 г/см<sup>3</sup>
- молярная масса = 78.11 г/моль.
- Подобно ненасыщенным углеводородам бензол горит сильно коптящим пламенем. С воздухом образует взрывоопасные смеси, хорошо смешивается с эфиром, бензином и другими органическими растворителями, с водой образует азеотропная смесь с температурой кипения 69.25 °C (91 % бензола).
- Растворимость в воде 1.79 г/л (при 25 °C)

# Способы получения аренов

- ❖ **Коксование** каменного угля. Этот процесс исторически был первым и служил основным источником бензола до Второй мировой войны. В настоящее время доля бензола, получаемого этим способом, составляет менее 10 %. Следует добавить, что бензол, получаемый из каменноугольной смолы, содержит значительное количество тиюфена, что делает такой бензол сырьем, непригодным для ряда технологичных процессов



При сухой перегонке 1 тонны каменного угля (при 1000-1200°C) получается примерно 55 кг каменноугольной смолы (летучие продукты коксования), из которой можно выделить следующие ароматические соединения:

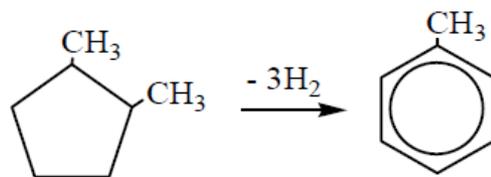
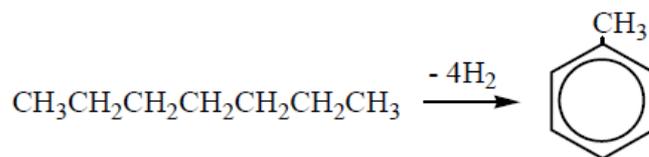
Бензол – 900 г  
Толуол – 225 г  
Ксилолы – 45 г  
Фенол – 225 г  
Крезолы – 900 г  
Нафталин – 2300 г

- ❖ Альтернативным источником получения аренов служит древесина. В самой древесине аренов нет, однако при ее пиролизе они образуются и могут быть выделены
- ❖ В странах богатых нефтью арены получают при ее переработке. Нефтяные продукты нагревают при температуре 700 °С, в результате чего из продуктов разложения нефти удастся получить 15-18% аренов

# Способы получения аренов



- ❖ Пиролиз бензиновых и более тяжелых нефтяных фракций. До 50 % бензола производится этим методом. Наряду с бензолом образуются толуол и ксилолы. В некоторых случаях всю эту фракцию направляют на стадию деалкилирования, где и толуол, и ксилолы превращаются в бензол.
- ❖ Каталитический риформинг (аромазинг) бензиновых фракций нефти. Этот процесс является основным источником бензола в США. В Западной Европе, России и Японии этим способом получают 40-60 % от общего количества вещества. В данном процессе кроме бензола образуются толуол и ксилолы. Ввиду того, что толуол образуется в количествах, превышающих спрос на него, его также частично перерабатывают в: бензол - методом гидродеалкилирования; смесь бензола и ксилолов - методом диспропорционирования



# Способы получения аренов



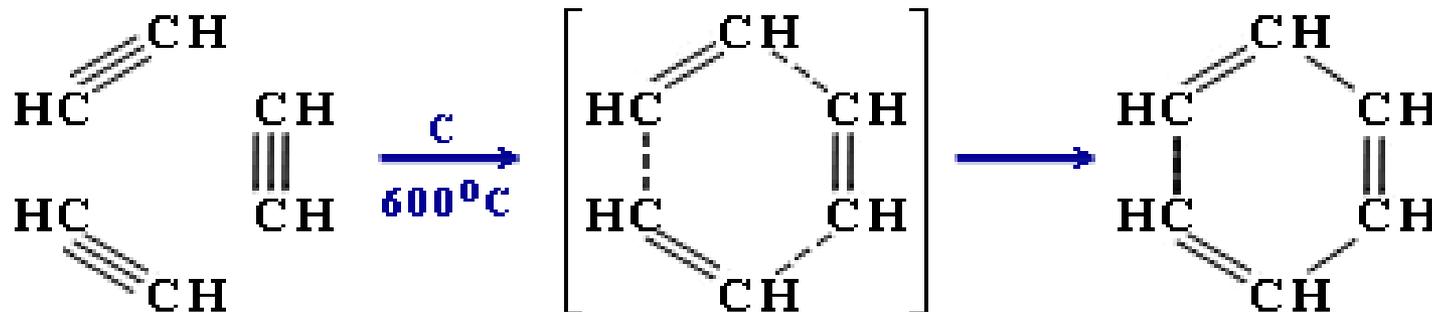
## Препаративные методы

- ❖ Тримеризация ацетилена - при пропускании ацетилена при 400 °С над активированным углем с хорошим выходом образуется бензол и другие ароматические углеводороды:  $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ .



Николай Дмитриевич  
Зелинский  
1861 – 1953 гг

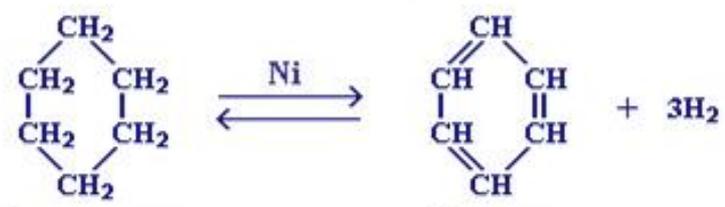
## Тримеризация алкинов над активированным углем (реакция Зелинского)



# Способы получения аренов

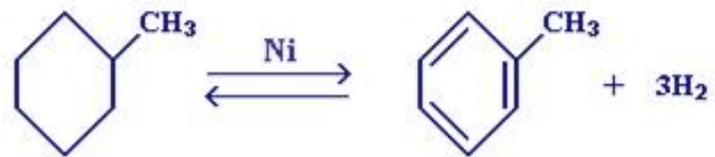


## Дегидрирование циклогексана и его производных



Циклогексан

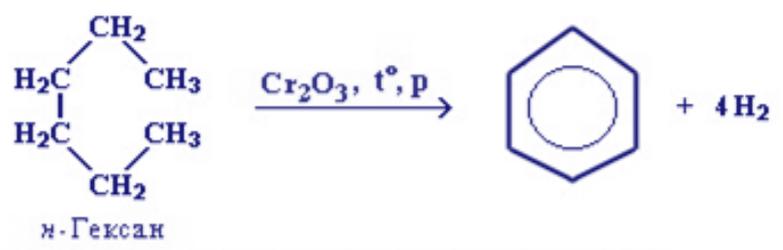
Бензол



Метилцикло-гексан

Метилбензол (толуол)

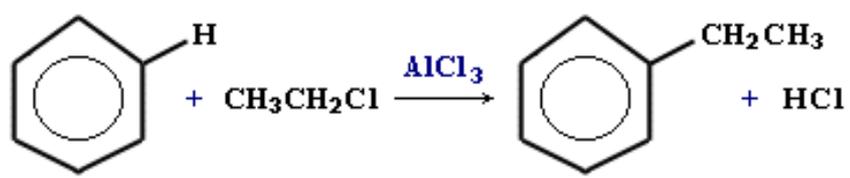
## Дегидроциклизация



n-Гексан

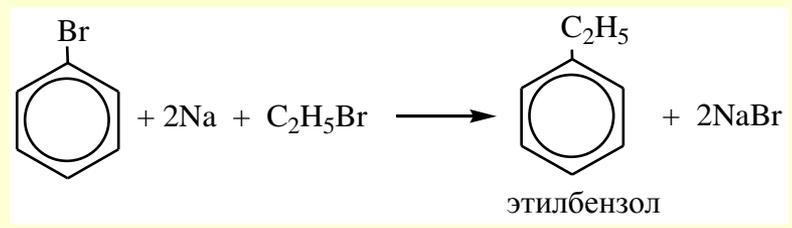
При дегидрировании этилбензола образуется производное бензола с непредельной боковой цепью – винилбензол (стирол)  $C_6H_5-CH=CH_2$  (исходное вещество для получения ценного полимера *полистирола*)

## Алкилирование бензола галогеналканами или алкенами



Этилбензол

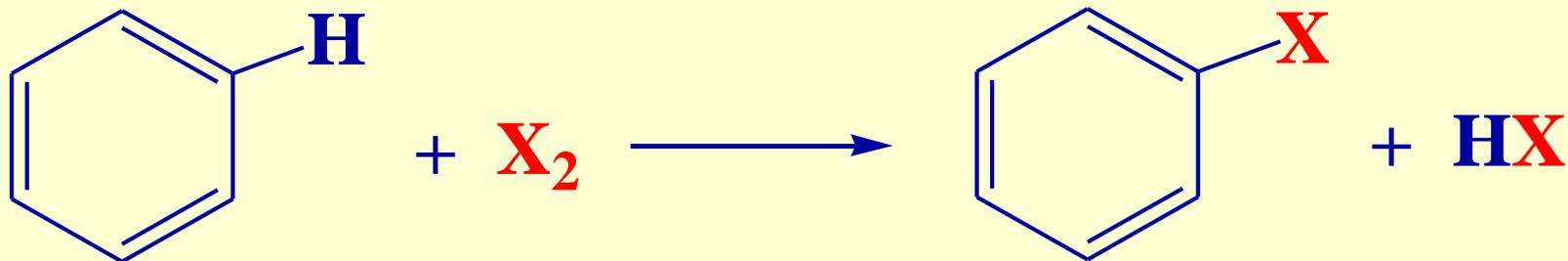
## Реакция Вюрца-Фиттига



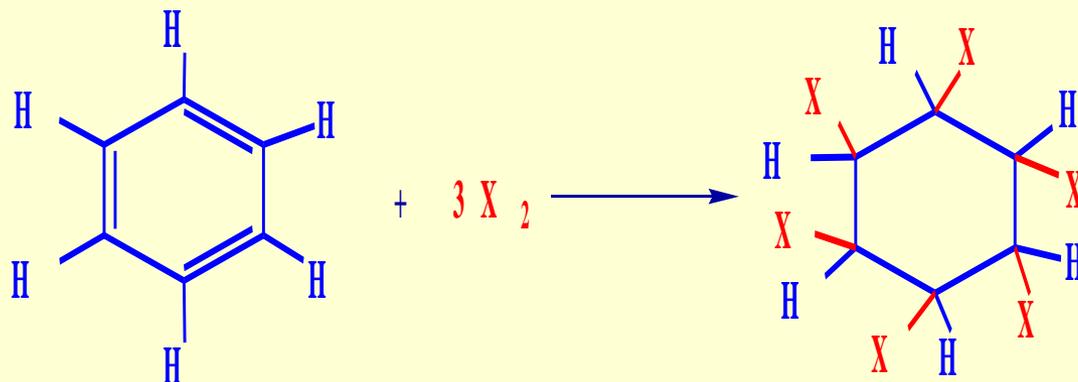
этилбензол

# Типы органических реакций

## 1. Реакции замещения

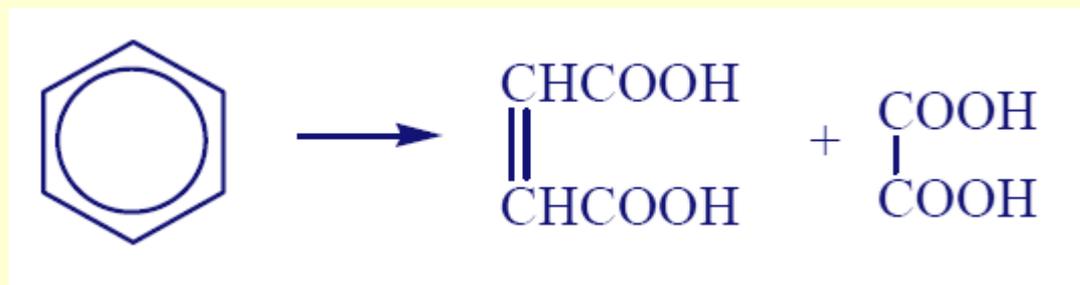
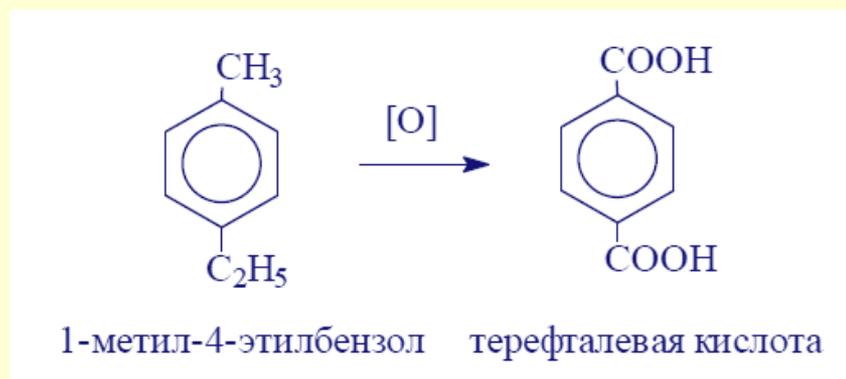
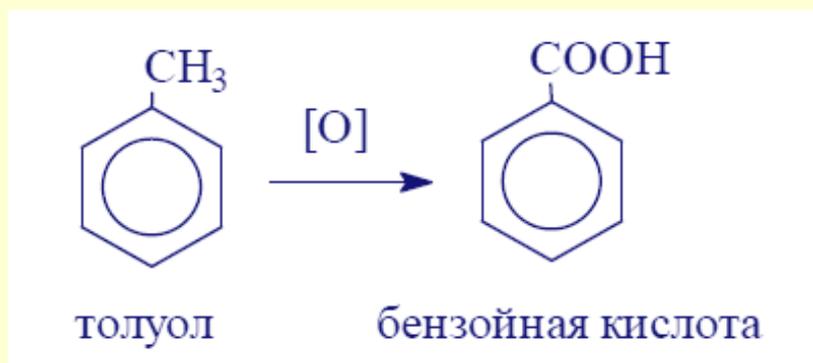


## 2. Реакции присоединения



# Химические свойства

## Реакции окисления ароматических углеводородов



# Химические свойства

## Реакции замещения

### Присоединение водорода



### Присоединение галогенов.

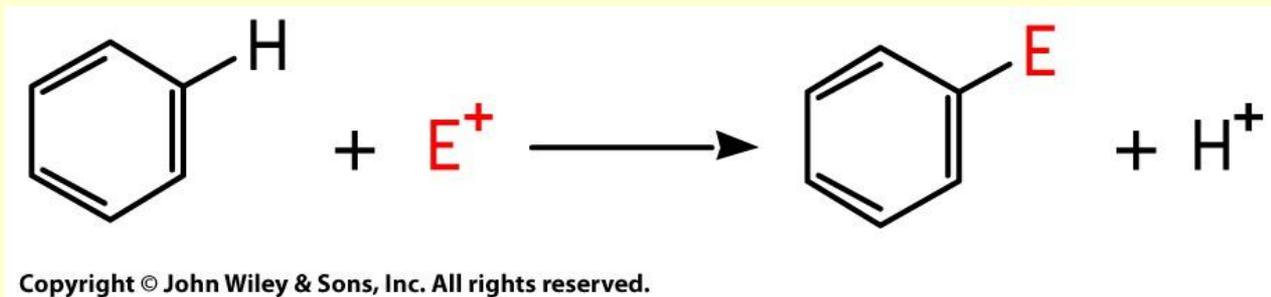


## Электрофильное замещение в ароматическом ряду

### 1). Галогенирование



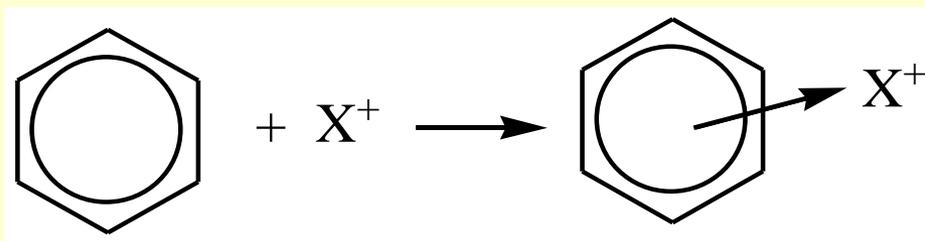
# Электрофильное замещение



Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре предшествует распад молекулы реагента XY на электрофильную частицу  $X^+$  и анион  $Y^-$

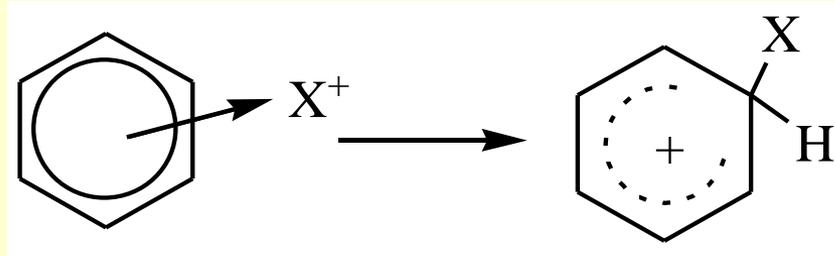


**1 стадия** Электрофильное замещение - образование  $\pi$ -комплекса



# Электрофильное замещение

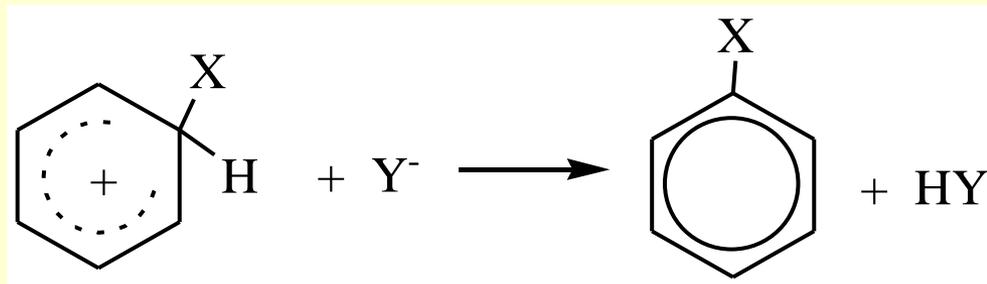
**2 стадия** Электрофильное замещения - образование  $\sigma$ -комплекса



$\sigma$ -Комплекс не обладает ароматической структурой

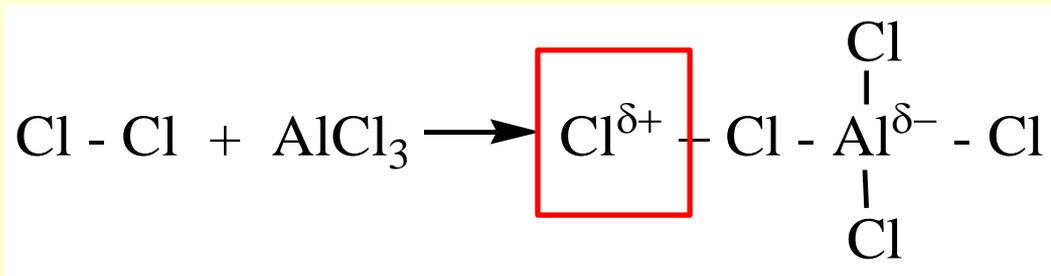
Электрофильная частица “вытягивает” из шести  $\pi$ -электронов ароматической системы два электрона для образования обычной ковалентной связи с одним из атомов углерода кольца

**3 стадия** Электрофильное замещение - превращение  $\sigma$ -комплекса в ароматический продукт замещения путем отщепления атома водорода в виде протона

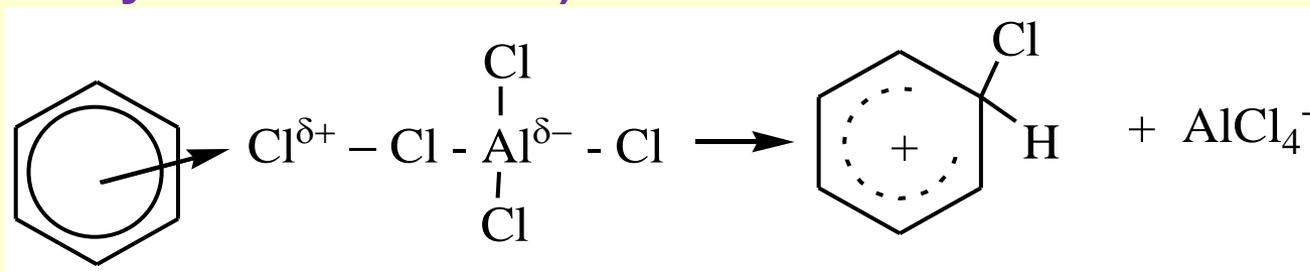


# Хлорирование/бромирование аренов

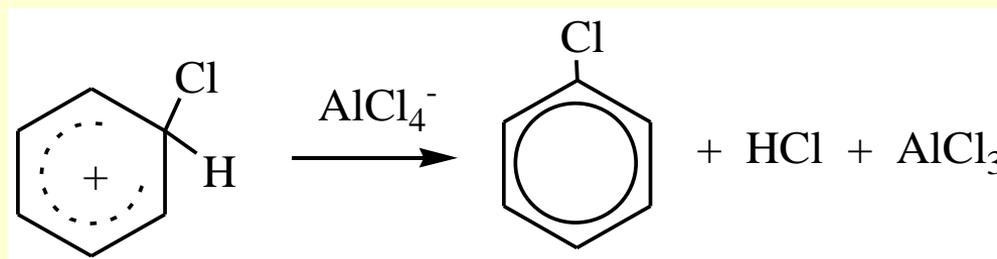
**Стадия 1** Образование электрофильной частицы



**Стадия 2** Взаимодействие  $E^+$  с нуклеофильным реагентом (в данном случае с бензолом)

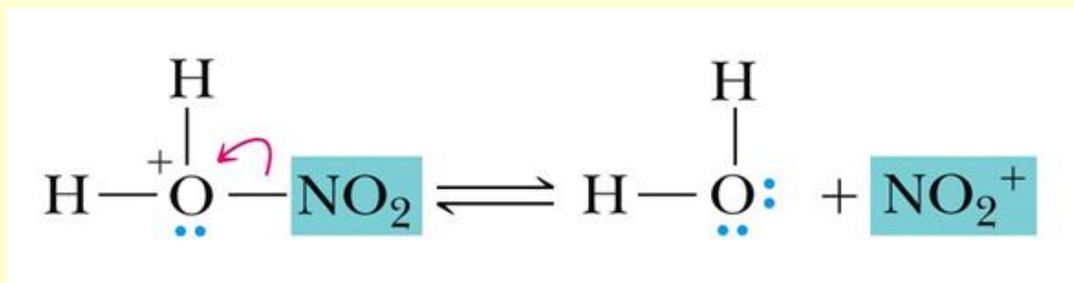
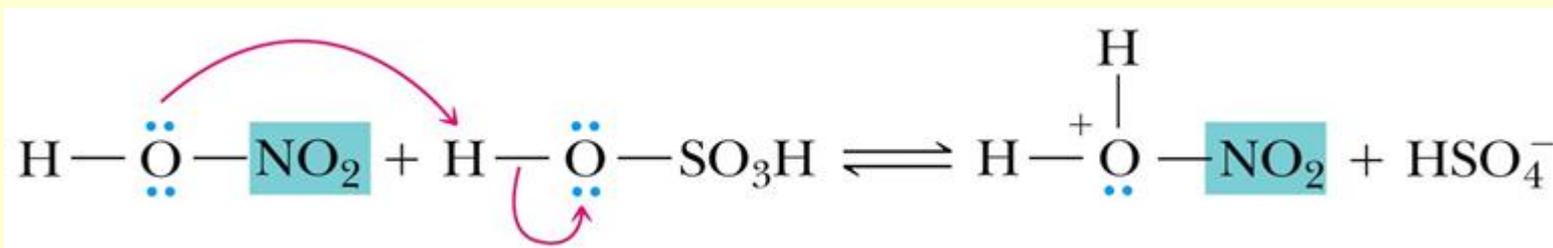
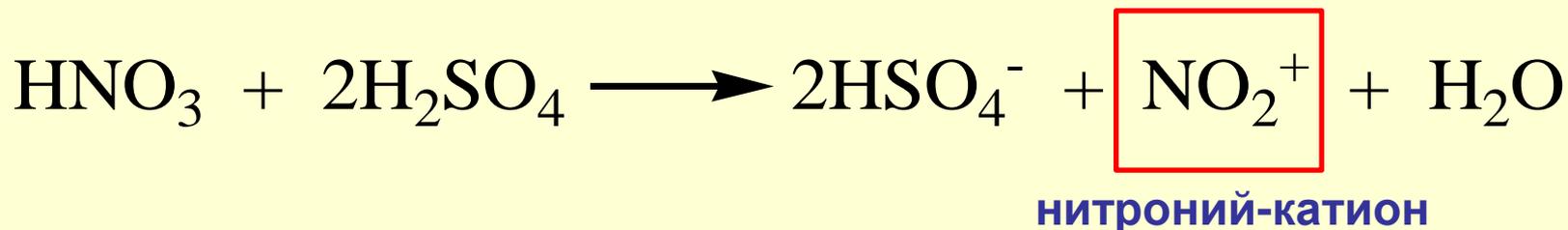


**Стадия 3**  $\sigma$ -Комплекс отщепляет протон и превращается в продукт замещения (хлорбензол)



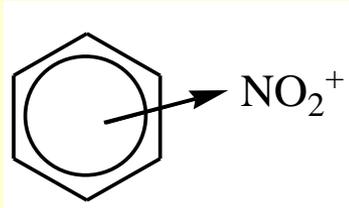
# Нитрование аренов

## Стадия 1 Образование электрофильной частицы

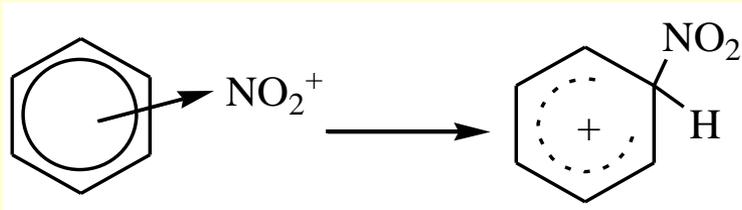


# Нитрование аренов

**Стадия 2** Взаимодействие  $E^+$  с нуклеофильным реагентом (в данном случае с бензолом)

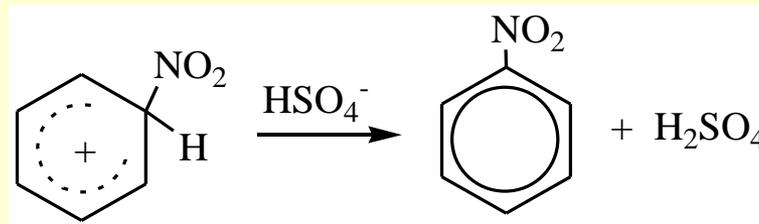


Образование  $\pi$ -комплекса в результате взаимодействия  $\pi$ -электронов бензольного кольца с положительно заряженной частицей нитроний-катиона



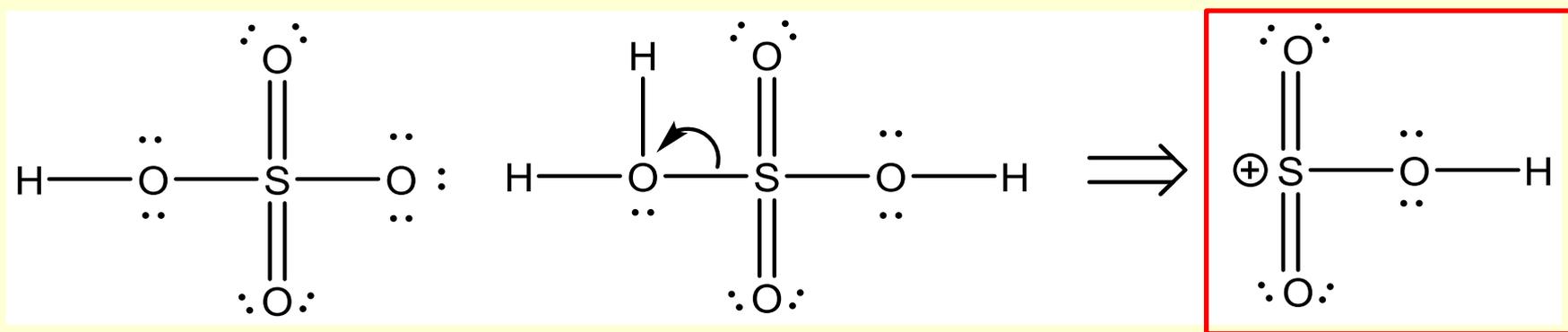
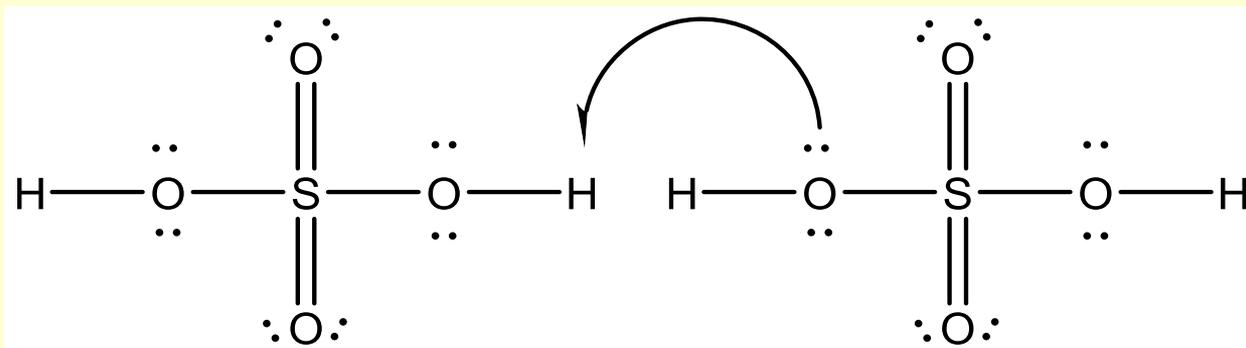
Переход  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс

**Стадия 3**  $\sigma$ -Комплекс отщепляет протон и превращается в продукт замещения



# Сульфирование аренов

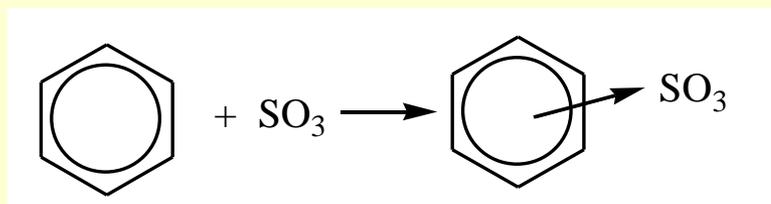
## Стадия 1 Образование электрофильной частицы



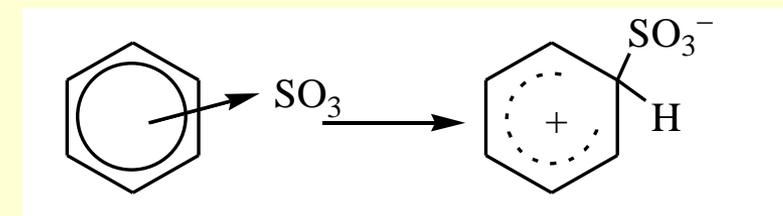
сульфоний-катион

# Сульфирование аренов

**Стадия 2** Взаимодействие  $E^+$  с нуклеофильным реагентом (в данном случае с бензолом)

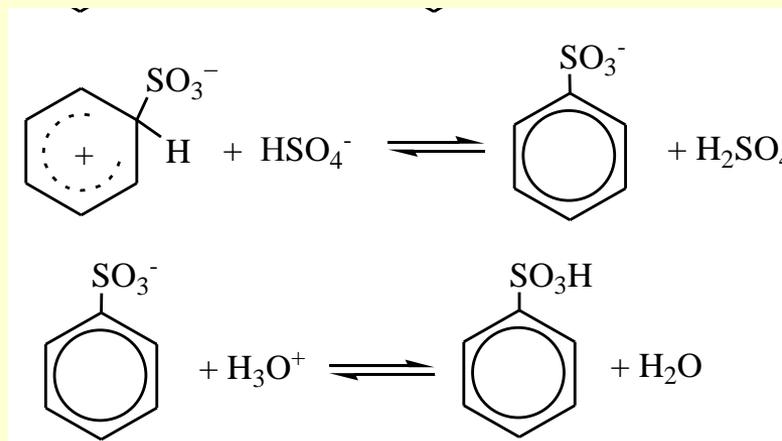


Образование  $\pi$ -комплекса в результате взаимодействия  $\pi$ -электронов бензольного кольца с положительно заряженной частицей сульфоний-катиона

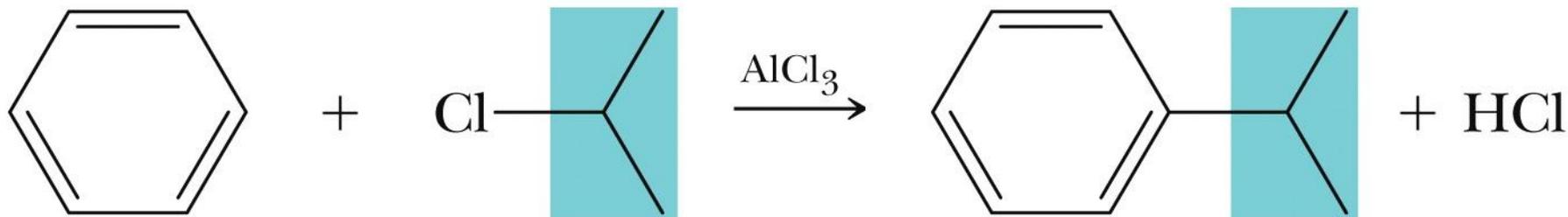


Переход  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс

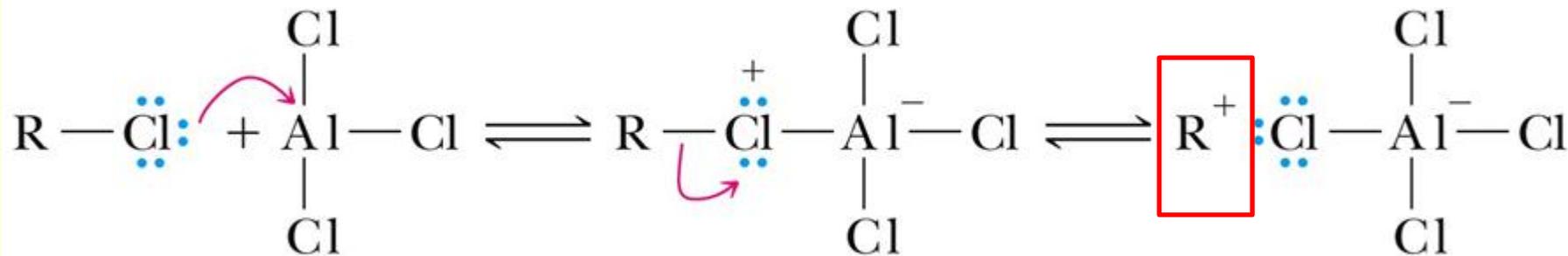
**Стадия 3**  $\sigma$ -Комплекс отщепляет протон и превращается в продукт замещения



# Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



## Стадия 1 Образование электрофильной частицы

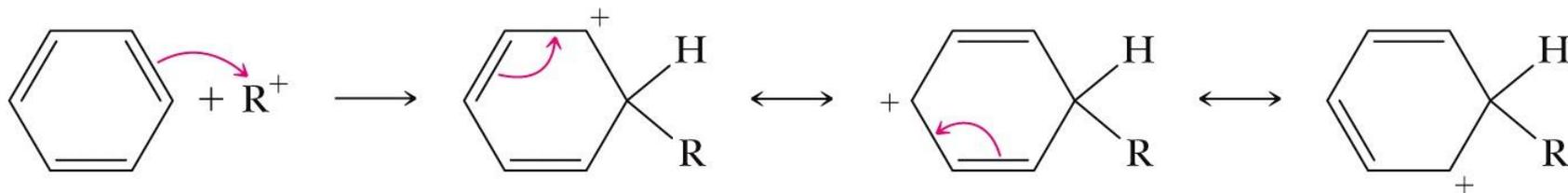


Молекулярный комплекс  
с частичным сдвигом  
заряда

карбоний-катион

# Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

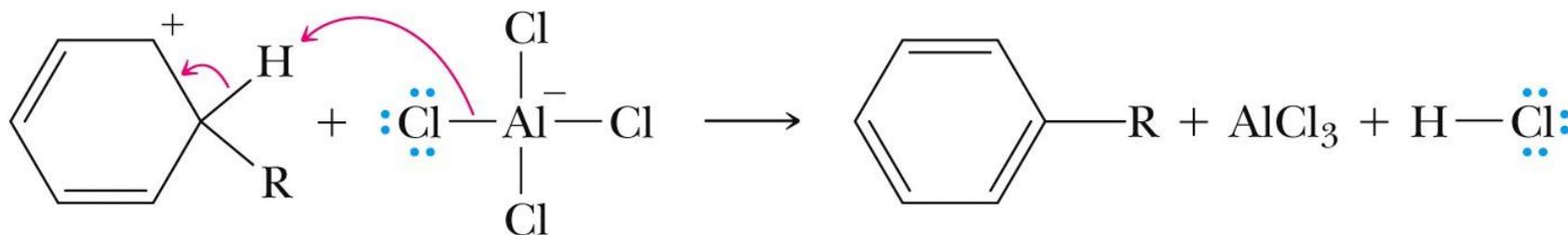
**Стадия 2** взаимодействие  $E^+$  с нуклеофильным реагентом (в данном случае с бензолом)



Образование  $\pi$ -комплекса в результате взаимодействия электронов бензольного кольца с положительно заряженной частицей карбоний-катиона

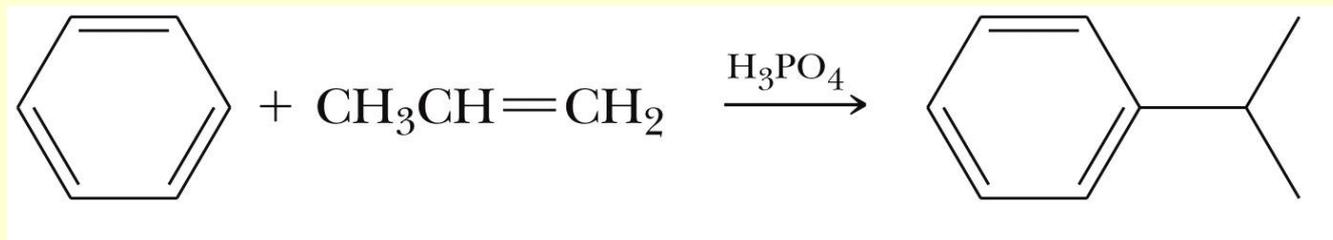
В  $\pi$ -комплексе переход в  $\sigma$ -комплекс

**Стадия 3**  $\sigma$ -Комплекс отщепляет протон и превращается в продукт замещения

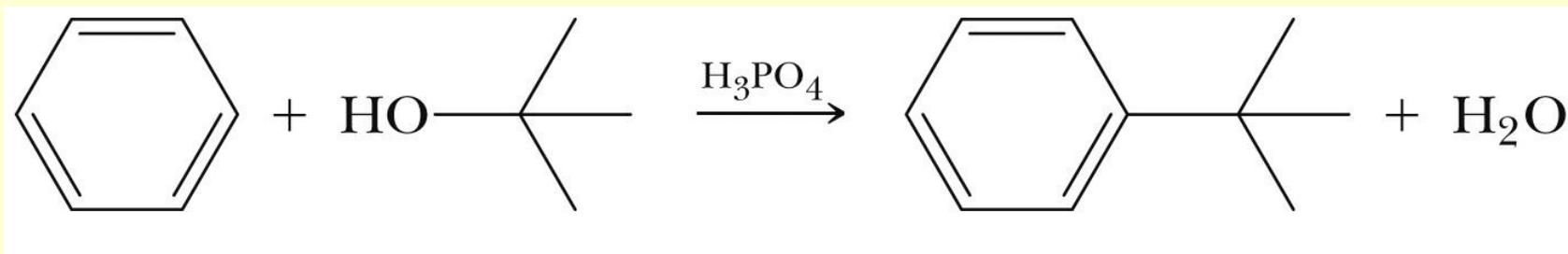


# Алкилирование аренов

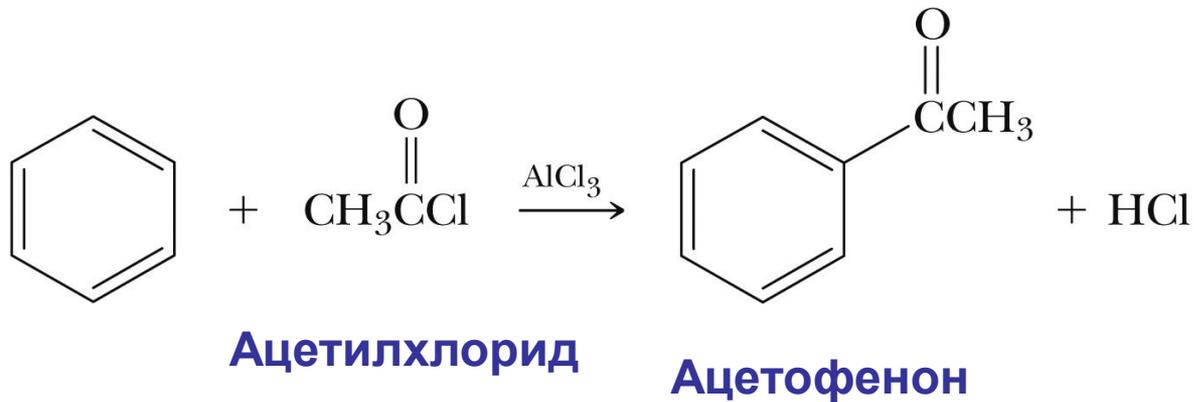
Алкилирование аренов алкенами в присутствии кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$



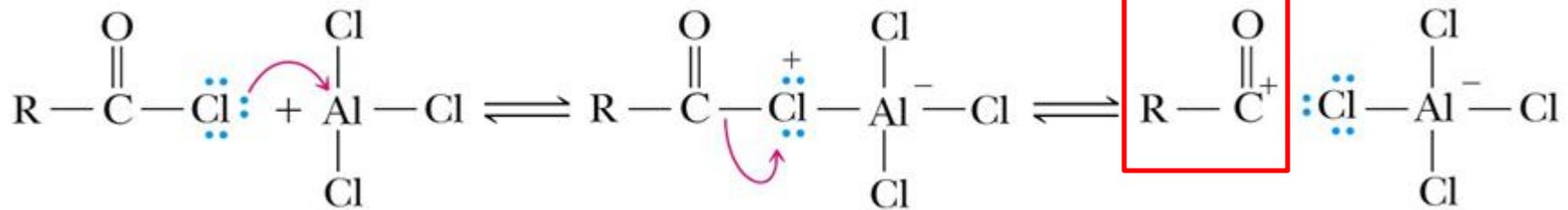
Алкилирование аренов спиртами в присутствии кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$



# Ацилирование аренов



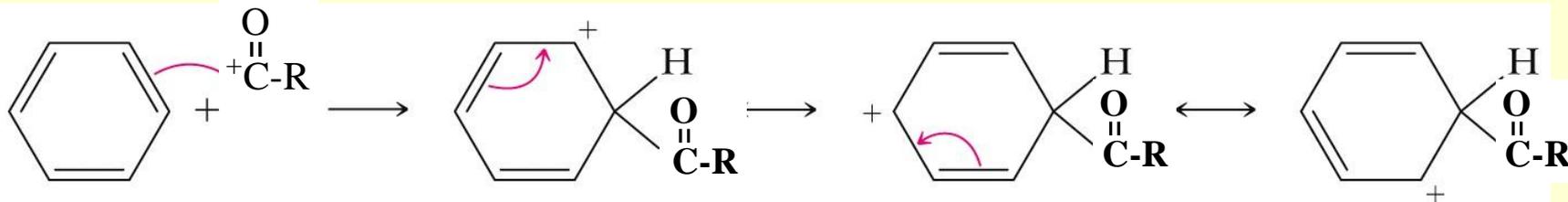
## Стадия 1 Образование электрофильной частицы



Молекулярный комплекс  
с частичным сдвигом  
заряда

# Ацилирование аренов

**Стадия 2** Взаимодействие  $E^+$  с нуклеофильным реагентом (в данном случае с бензолом)



Образование  $\pi$ -комплекса в результате взаимодействия электронов бензольного кольца с положительно заряженной частицей карбоний-катиона

В Переход  $\pi$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс

**Стадия 3**  $\sigma$ -Комплекс отщепляет протон и превращается в продукт замещения

