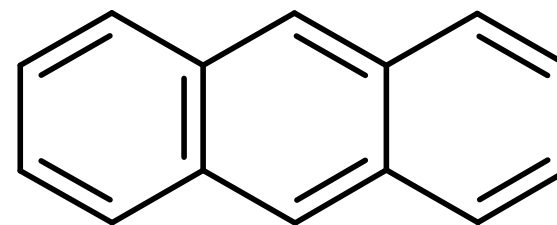
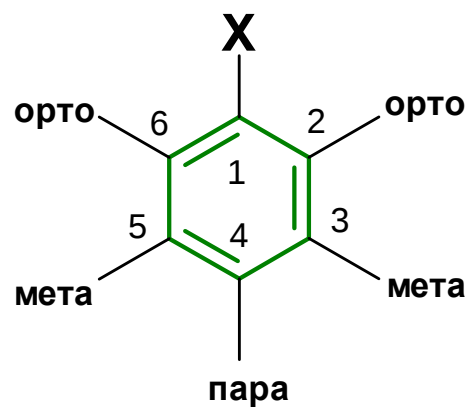
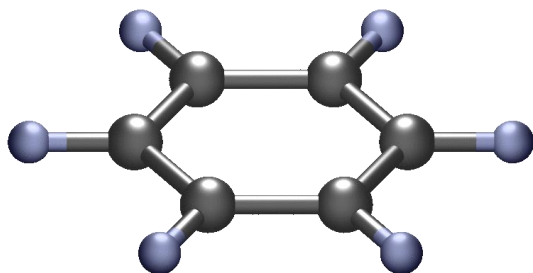




Вступ до Органічної Хімії

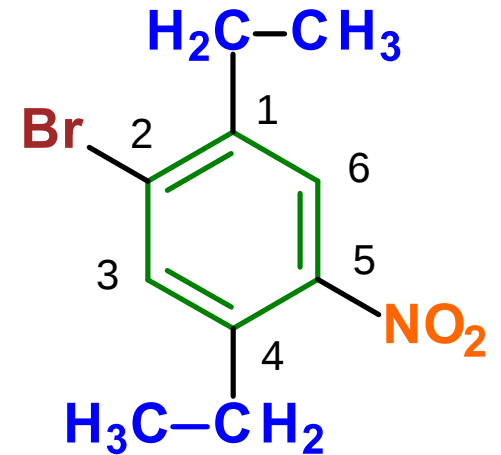
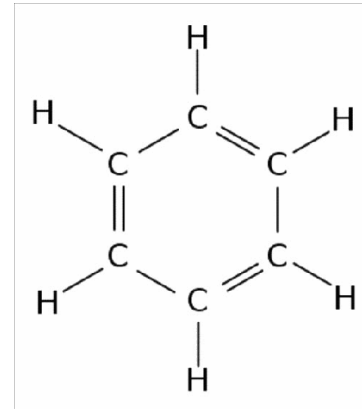


Лекція № 5. Ароматичні вуглеводні. Арени. Бензол і його гомологи.



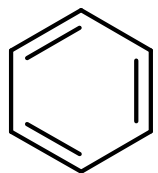
План лекції № 5

- Ароматичні вуглеводні. Арени
- Типові представники аренів. Бензол
- Фізичні властивості аренів
- Будова молекули бензолу (бензену)
- Поняття “ароматичності”
- Номенклатура та ізомерія аренів
- Промислові методи одержання ароматичних вуглеводнів
- Лабораторні методи одержання ароматичних вуглеводнів
- Хімічні властивості аренів

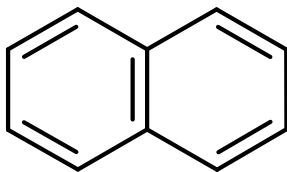


Арени

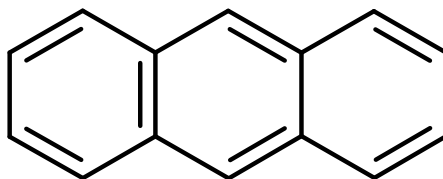
До ароматичних сполук або аренів, відноситься велика група сполук карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійке циклічне угруповання (бензольне кільце), якому притаманні особливі фізичні та хімічні властивості. До класу ароматичних вуглеводнів найпростішого типу з загальною формулою C_nH_{2n-6} (при $n \geq 6$) відносяться бензол (бензен) та велика кількість його похідних, а також похідні нафталіну, антрацену.



бензен

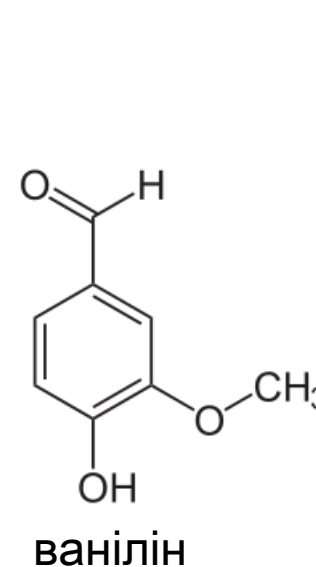


нафталін

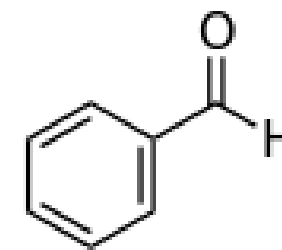


антрацен

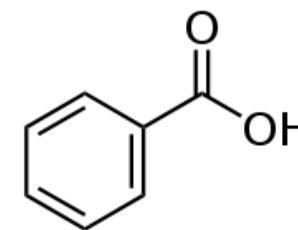
На ранній стадії розвитку органічної хімії серед відомих на той час органічних сполук виділялась група речовин, які на відміну від аліфатичних сполук або самі мали приємний запах або ж виділялись із природних сполук, наприклад, ванілін, бензальдегід. До останніх можна віднести, наприклад, толуол, виділений із толубальзаму, або бензойну кислоту, отриману із бензойної смоли. Тому такі речовини одержали назву **ароматичних сполук**.



ванілін



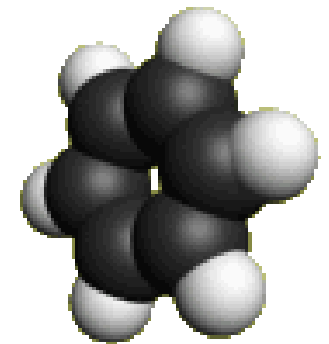
бензальдегід



бензойна кислота

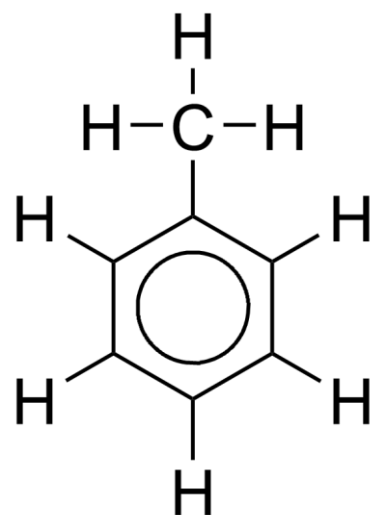
Бензол (Бензен)

Бензол — (C_6H_6) при нормальних умовах безбарвна летка рідина з характерним запахом з температурою кипіння 80°C . Бензол майже нерозчинний у воді, але сам є розчинником багатьох органічних речовин. Однак, через високу токсичність і канцерогенність його лабораторне використання наразі дуже обмежено.

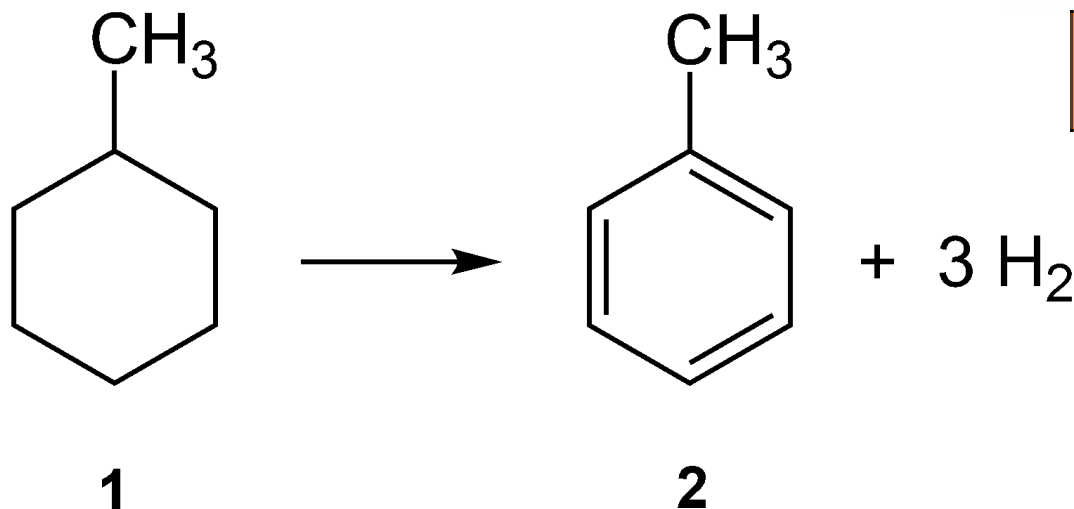


Толуол (Метилбензол)

Толуол — (толуен) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) при нормальних умовах є безбарвною рідиною з характерним запахом нафтопродуктів. У великій кількості присутній у кам'яновугільній смолі та продуктах нафтопереробки. Виділяють з продуктів каталітичного риформінгу бензинів послідовною селективною екстракцією та ректифікацією. Використовується як розчинник багатьох органічних речовин. Застосовують для одержання вибухових речовин (тринітротолуол), фарбників, для синтезу різних органічних сполук. Має сильну наркотичну дію.



толуол



Бензол (Бензен)

В 1825 році М. Фарадей виділив із світильного газу 3 г бензолу.

В 1834 році Е. Мітчерліх отримав таку ж сполуку декарбоксилюванням бензойної кислоти, а в 1845 році А. Гофман виявив бензол в кам'яновугільній смолі. Властивості цього вуглеводню, які неможливо було пояснити на основі існуючих на той час теорій, отримали перше тлумачення в 1865 р., коли Кекуле запропонував зображати структуру бензолу в вигляді циклічно розташованих 6 атомів вуглецю з простими С-С та подвійними С=С зв'язками, що чергуються. Поряд з формулою Кекуле обговорювались і інші формули бензолу.



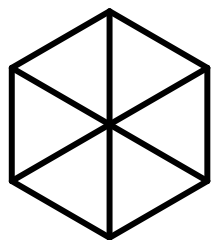
Майкл Фарадей
1791-1867



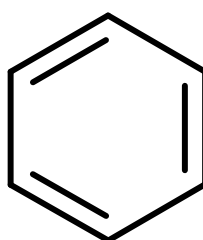
Август Вільгельм
фон Гофман
1818-1892



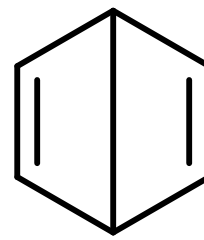
Ейльгард Мітчерліх
1794-1863



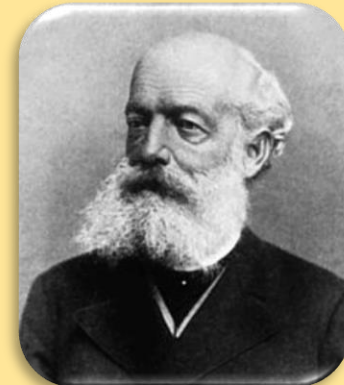
За Клаусом
(1867 р.)



За Кекуле
(1865 р.)

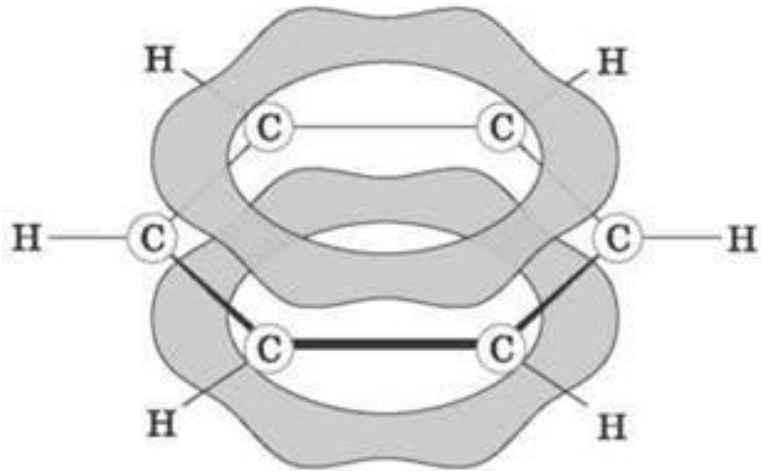


За Дюаром
(1867 р.)



Фрідріх Август
Кекуле
1829-1896

Будова молекули бензену



π -електронна хмара в молекулі бензену

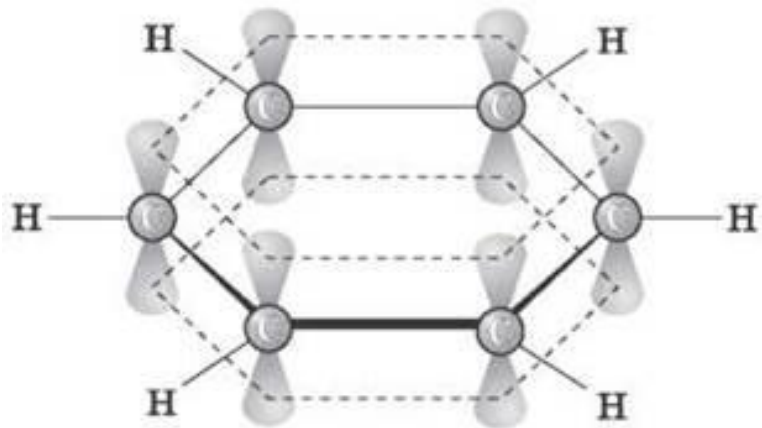
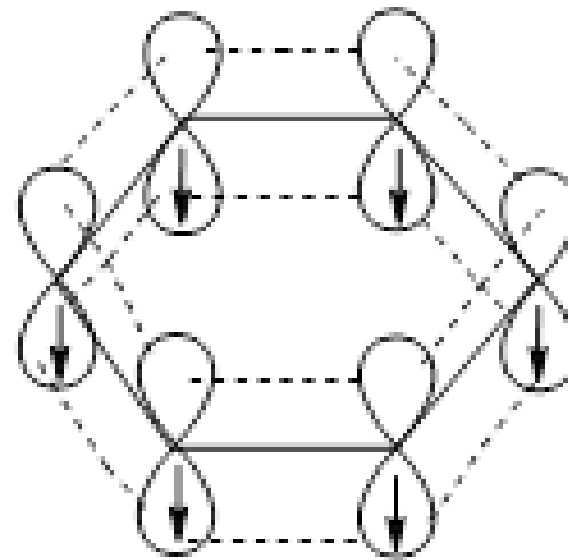
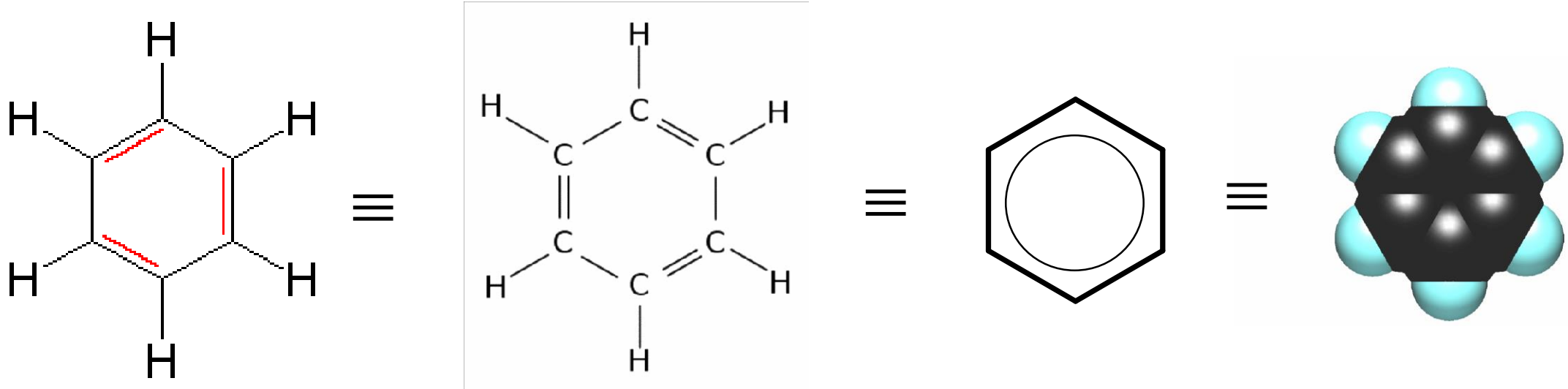


Схема делокалізації π -електронів



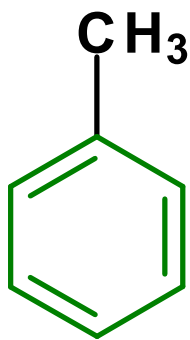
Атоми вуглецю в молекулі бензену знаходяться в стані sp^2 -гібридизації (за рахунок наявності трьох гібридних орбіталей). Четверта орбіталь кожного атома карбону негібридизована і розташовується перпендикулярно до площини шестикутника. Негібридизовані орбіталі перекриваються із сусідніми орбіталями над і під площиною шестикутника, утворюючи таким чином замкнену π -електронну хмару.

Будова молекули бензену

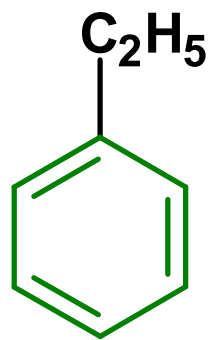


Поширена структурна формула бензену, запропонована в 1865 році німецьким ученим А. Кекуле, являє собою цикл із подвійними й одинарними зв'язками між атомами Карбону, що чергуються. В молекулі бензену всі атоми Карбону й Гідрогену перебувають в одній площині, причому атоми Карбону розташовані у вершинах правильного шестикутника з однаковою довжиною зв'язку між ними, яка дорівнює 0.139 нм, і всі валентні кути становлять 120° .

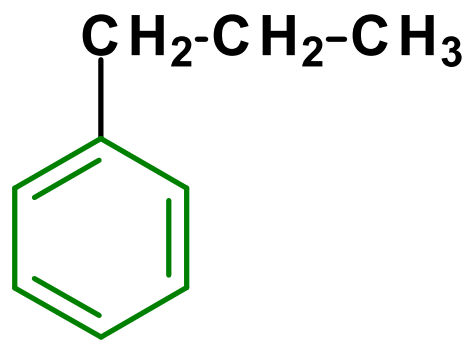
Гомологи бензолу



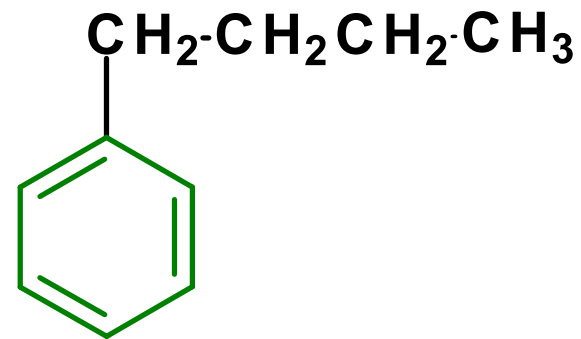
метилбензол



етилбензол



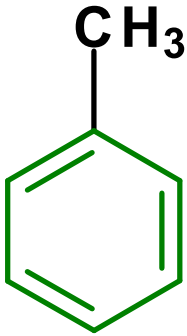
пропилбензол



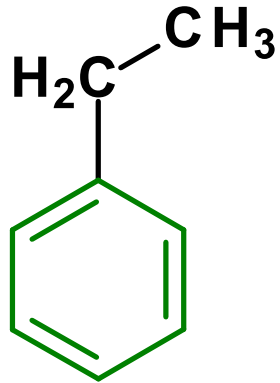
бутилбензол

Тривіальні назви похідних бензолу

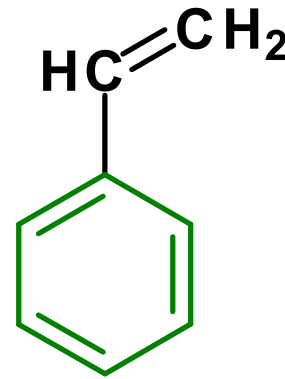
Деякі тривіальні назви похідних бензолу



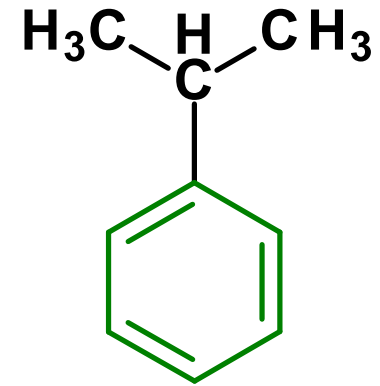
толуол
(метилбензол)



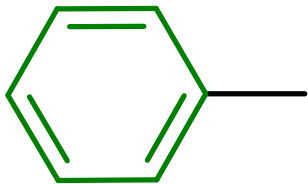
етилбензол



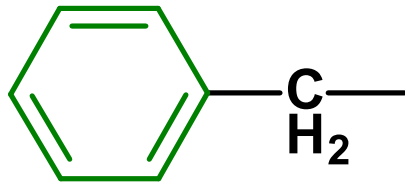
стирол
(стирен,
вінілбензол)



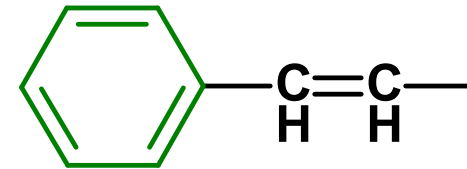
кумол
(ізопропилбензол)



феніл



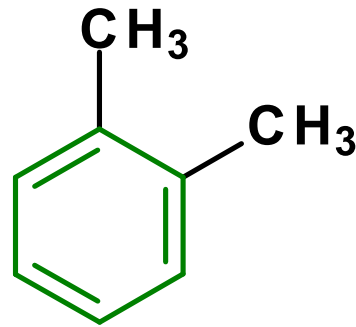
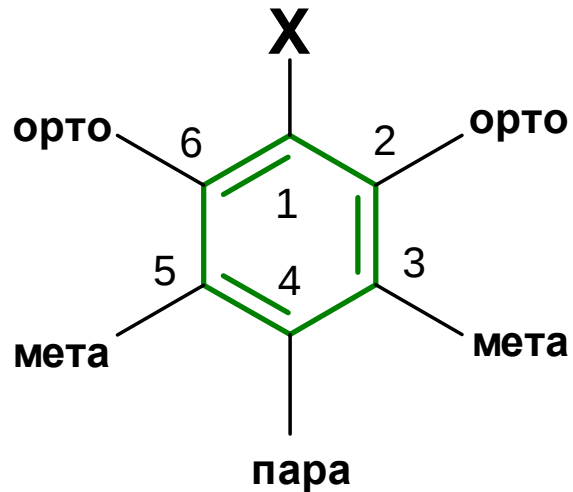
бензил



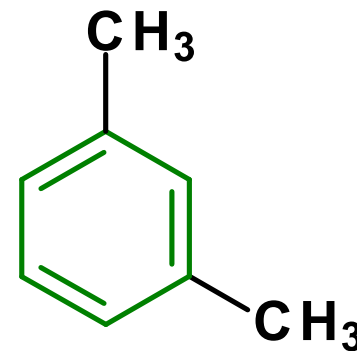
стирил

Тривіальні назви похідних бензолу

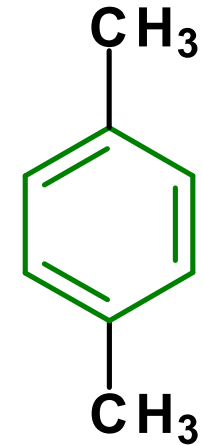
Деякі тривіальні назви похідних бензолу



орто-ксилол



мета-ксилол

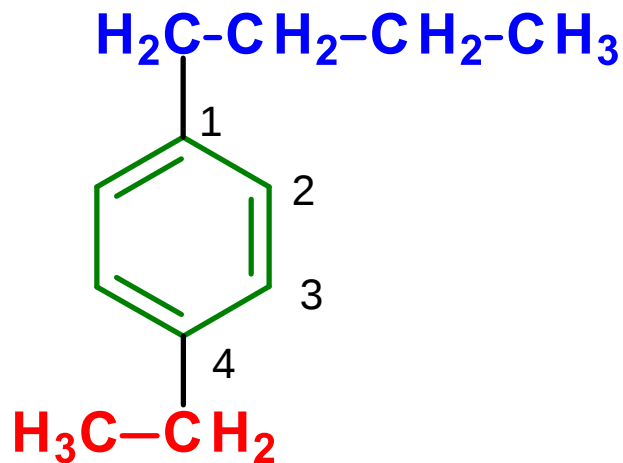


пара-ксилол

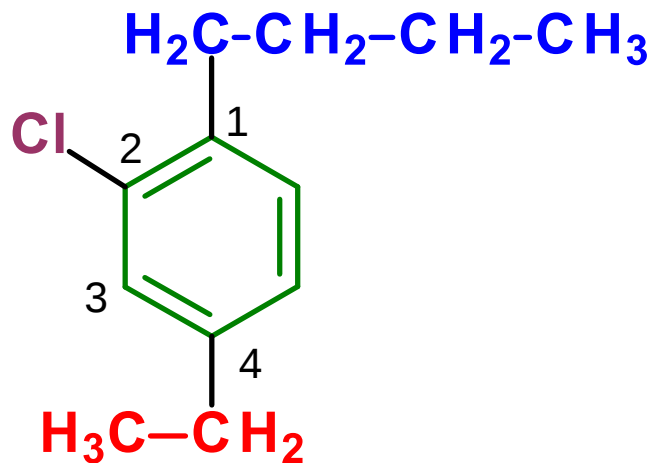
Положення двох замісників указують з допомогою префіксів: *орто*- (о-), якщо вони знаходяться біля сусідніх атомів Карбону (положення 1,2-), *мета*- (м-) — для відокремлених одним атомом Карбону (1,3-) і *пара*- (п-) — тих, що містяться один навпроти одного (1,4-)

Систематична номенклатура похідних бензолу

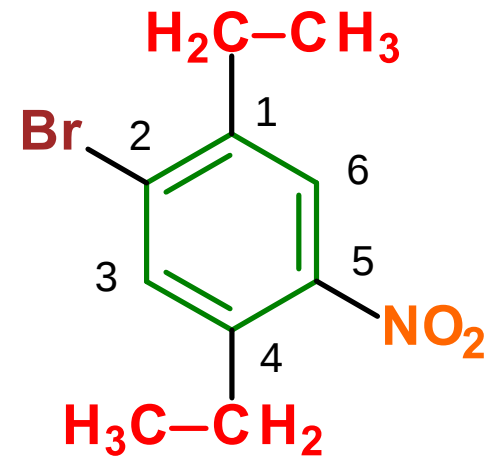
За номенклатурою ЮПАК всі ароматичні сполуки розглядаються як похідні бензолу (бензену). У випадку полізаміщених сполук положення заміщувачів вказують цифрою, яка ставиться перед назвою заміщувача. При нумерації бензольного ядра використовують набір найменших локантів. Якщо існує вибір між декількома можливостями, то перший номер отримує група, що йде попереду в алфавіті.



1-бутил-4-етилбензол



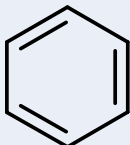
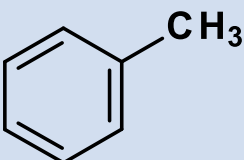
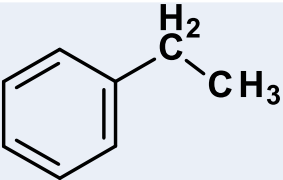
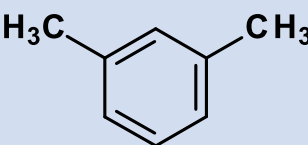
1-бутил-4-етил-2-хлорбензол



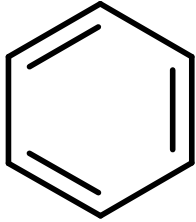
2-бром-1,4-диетил-
5-нітробензол

Фізичні властивості аренів

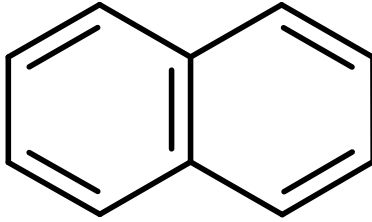
Нижчі члени гомологічного ряду бензолу частіше всього - рідини з характерним запахом.
З підвищенням молекулярної маси збільшується температура кипіння.

№	Формула	Назва	Температура, °C		Агрегатний стан
			плавлення	кипіння	
1		бензол	5	84	рідина
2		толуол	-95	110	рідина
3		етилбензол	-95	136	рідина
4		м-ксилол	-48	139	рідина

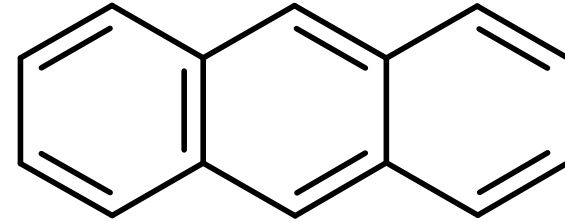
Поліядерні ароматичні вуглеводні



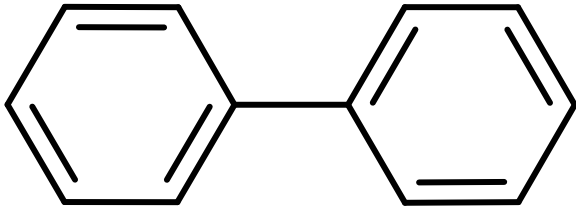
бензол



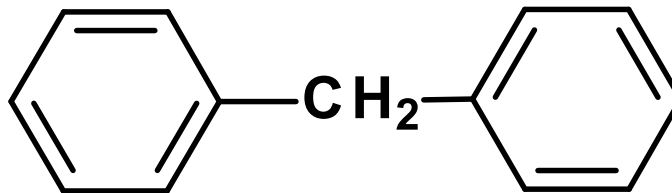
нафталін



антрацен



дифеніл



дифенілметан



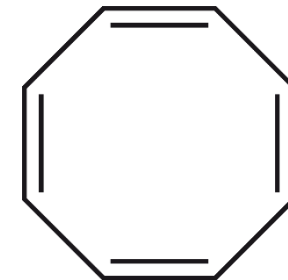
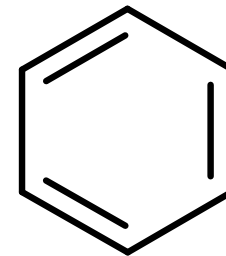
трифенілметан

Поняття “ароматичності”

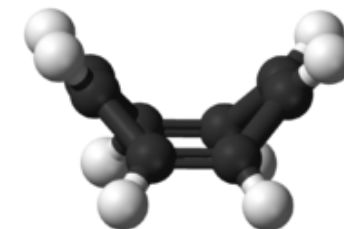
Ароматичність - це сукупність властивостей, які повинні мати органічні речовини, якщо вони є ароматичними. Бензол та його багаточисленні похідні відносяться до ароматичних сполук і проявляють особливі властивості:

1. **Схильність до реакцій заміщення**, а не приєднання (незважаючи на формальну ненасиченість).
2. **Висока хімічна стійкість** ароматичних сполук.
3. **Делокалізація π -електронів в системі**. Саме наявність єдиної замкнутої системи π -електронів в молекулі ароматичної сполуки - головна ознака ароматичності. Це обумовлює всі найважливіші фізичні та хімічні властивості сполук бензолу та його гомологів.

Якщо молекула має неплоску будову (некомпланарна), то в ній порушена паралельність між осями π -електронних орбіталей, а це призводить до усунення супряження. Наприклад, молекула циклооктатетраєну має неплоску будову:



циклооктатетраєн

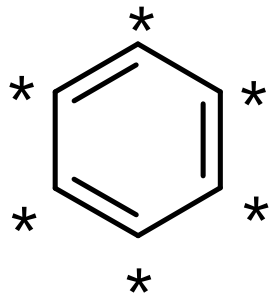


Правило Е. Хюккеля для ароматичності

У 1931 році Е. Хюккель на основі квантово-механічних розрахунків сформулював правило, яке говорить, що сполука повинна виявляти ароматичні властивості, якщо в молекулі є плоске кільце з $(4n+2)$ спорідненими електронами, де n може приймати значення 1, 2, 3..., і т.д. Відповідно до цього правила системи, що містять 6, 10, 14 і т.д. узагальнених електронів, є ароматичними. Прикладами таких вуглеводів можуть бути вже розглянутий бензол ($n=1$), а також нафталін ($n=2$) і антрацен ($n=3$)

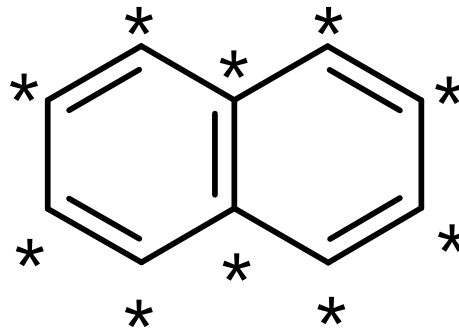
Умови ароматичності: π електрони = $(4n+2)$

* - π електрон



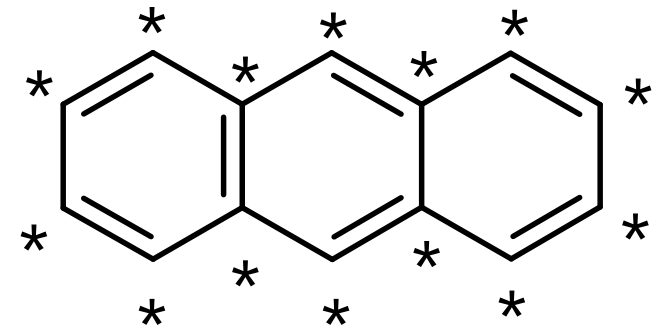
бензол

$$n=1; (4 \cdot 1 + 2 = 6)$$



нафталін

$$n=2; (4 \cdot 2 + 2 = 10)$$



антрацен

$$n=3; (4 \cdot 3 + 2 = 14)$$

Утворення аренів

1) Утворення із кам'яного вугілля

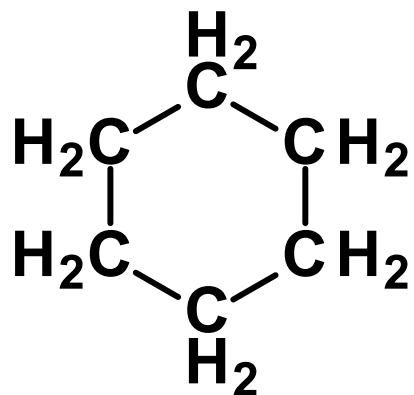
При сухій перегонці кам'яного вугілля (при 1273-1473 K) утворюється декілька продуктів: коксовий газ, кокс, аміачна вода і кам'яновугільна смола (дьоготь). **Коксовий газ** - суміш газоподібних продуктів, при пропусканні яких через систему поглиначів можна виділити смолу, аміак і пари легкого масла. Це масло містить близько 60% бензолу, толуол та інші вуглеводні.

2) Добування із нафти

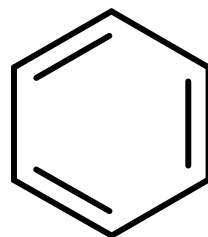
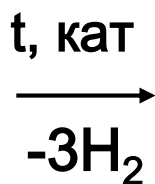
Іншим джерелом добування ароматичних вуглеводів є нафта. Деякі нафти (наприклад, уральська) містять значні кількості (до 60%) ароматичних вуглеводнів, які виділяють простою перегонкою або піролізом, а також каталітичним крекінгом.

Реакції утворення аренів

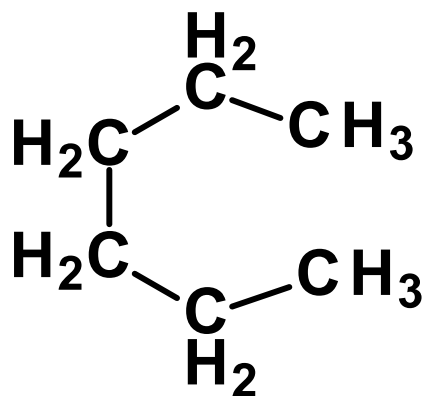
3) Дегідроциклізація (ароматизація)



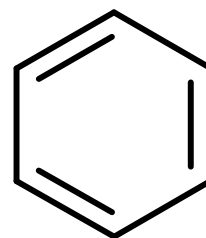
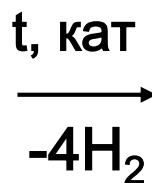
циклогексан



бензол



н-гексан



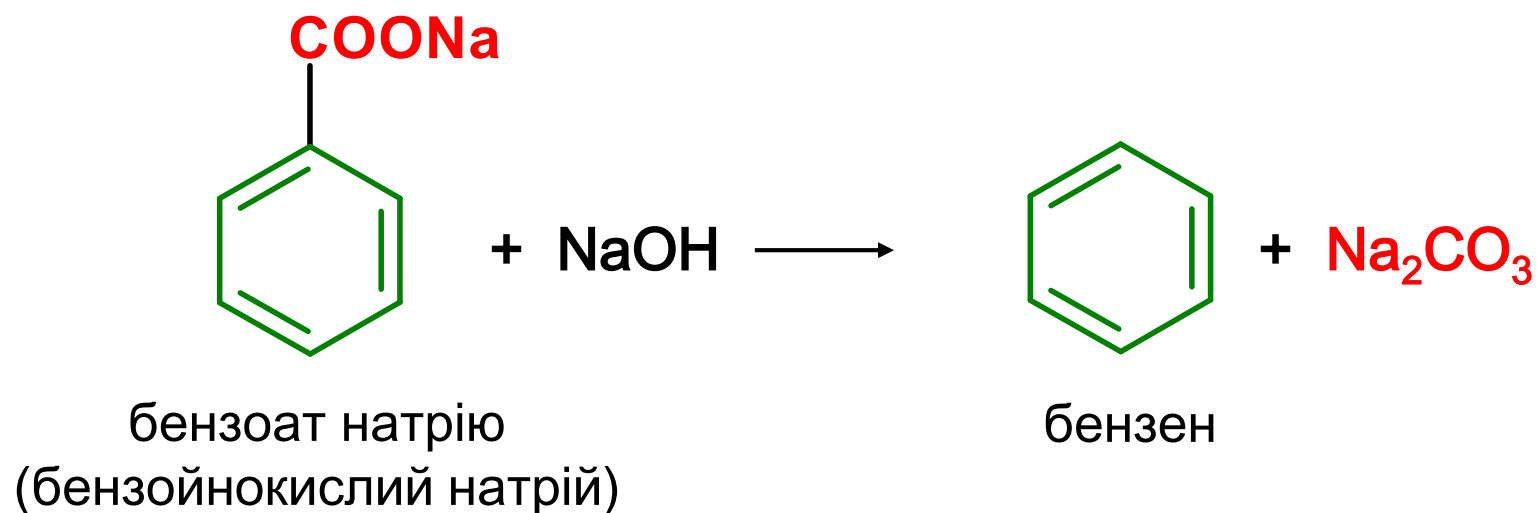
бензол

Ароматизація – перетворення неароматичних сполук в ароматичні, наприклад, дегідруванням гексану і циклогексану за наявності каталізатора

Лабораторні методи одержання бензену

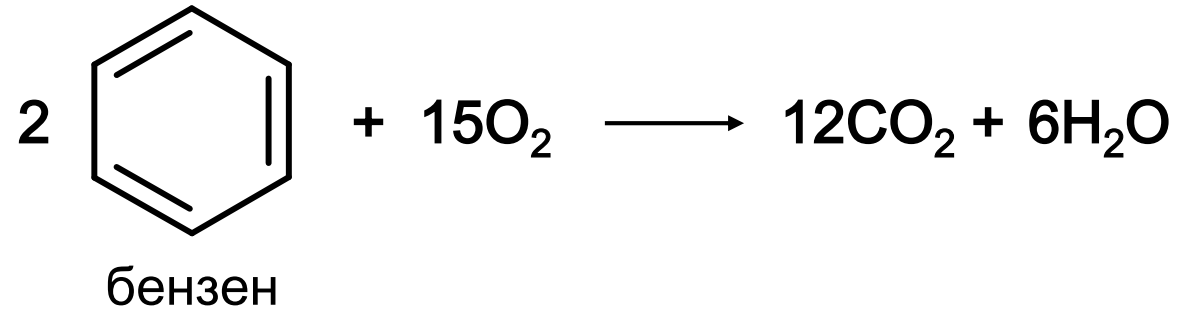
4) Декарбоксилювання кислот

Для отримання чистих ароматичних вуглеводнів часто користуються реакцією відщеплення CO_2 від ароматичних кислот при нагріванні їх солей з їдкими лугами та вапном.

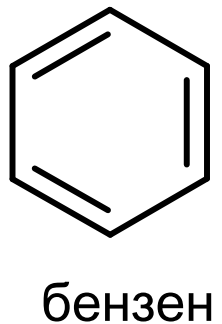


Хімічні властивості бензену

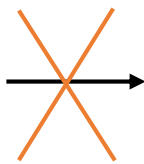
1) Повне окиснення (горіння)



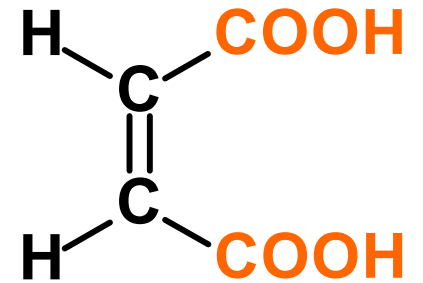
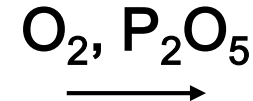
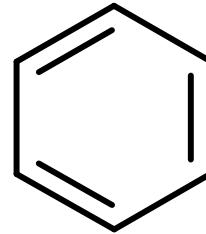
а) часткове окиснення



+ KMnO_4



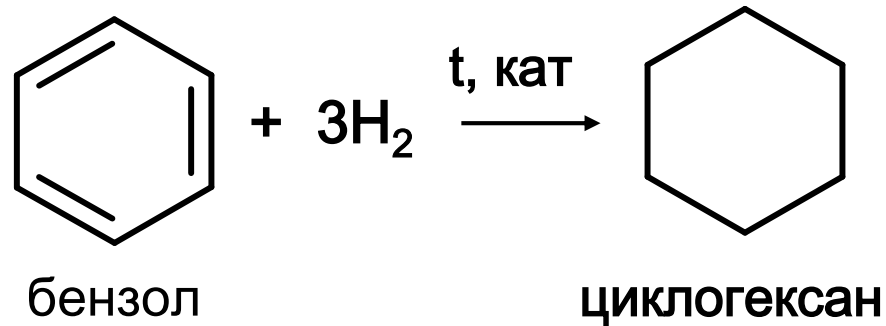
Бензенове ядро
стійке проти дії
окисників, тому
знебарвлення
розчину калій
перманганату не
спостерігається



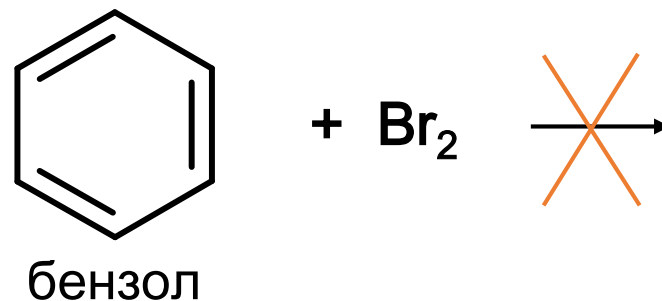
малеїнова кислота

Хімічні властивості бензену

2) Реакції приєднання (водню)



Реакція приєднання водню – одна з небагатьох реакцій приєднання, які є типовими для ненасичених вуглеводнів.

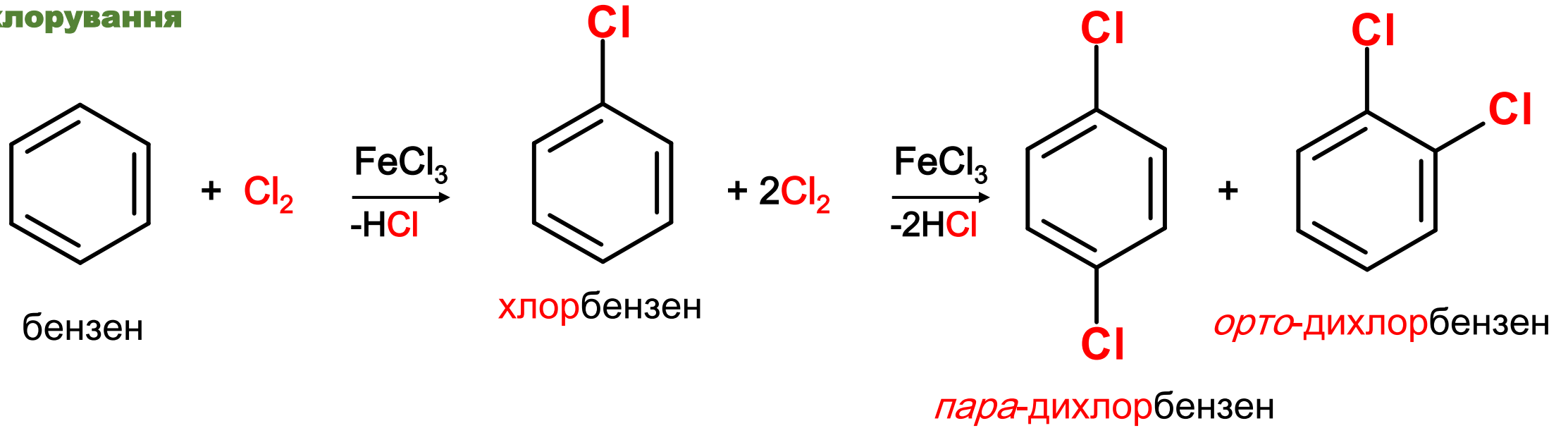


Бензенове ядро стійке до реакції приєднання галогенів, тому знебарвлення розчину бромної води не відбувається

Хімічні властивості бензену

3) Реакції заміщення

а) хлорування

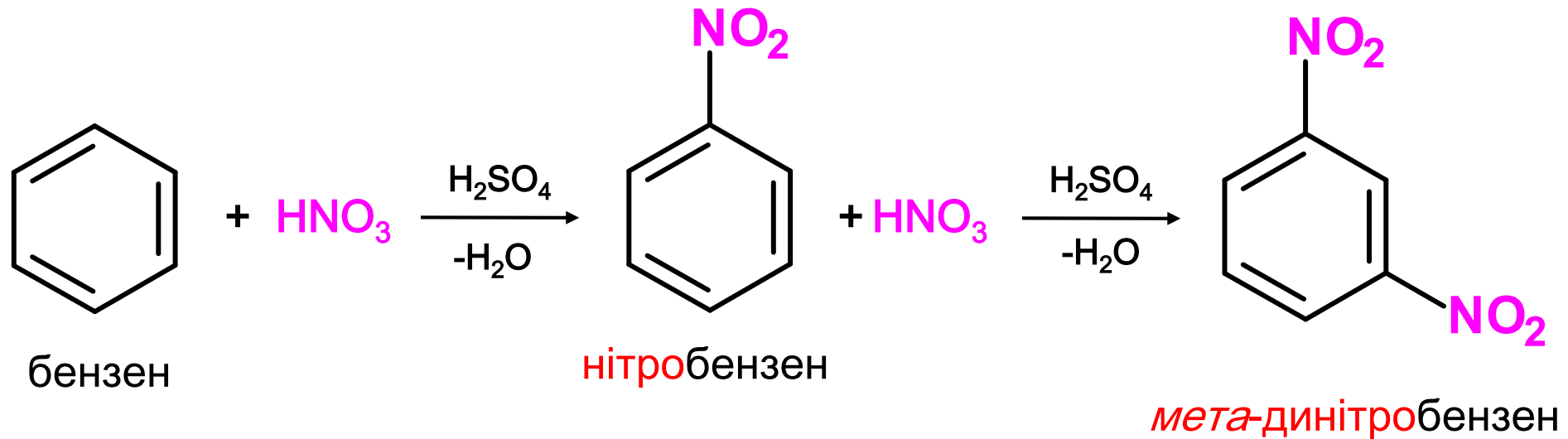


При дії на бензол хлору або броду в присутності каталізаторів, наприклад, заліза, відбувається послідовне заміщення атомів водню галогеном, причому дотримуються так званих правил орієнтації: із хлорбензолу отримують переважно пара-ізомер дихлорбензолу.

Хімічні властивості бензену

3) Реакції заміщення

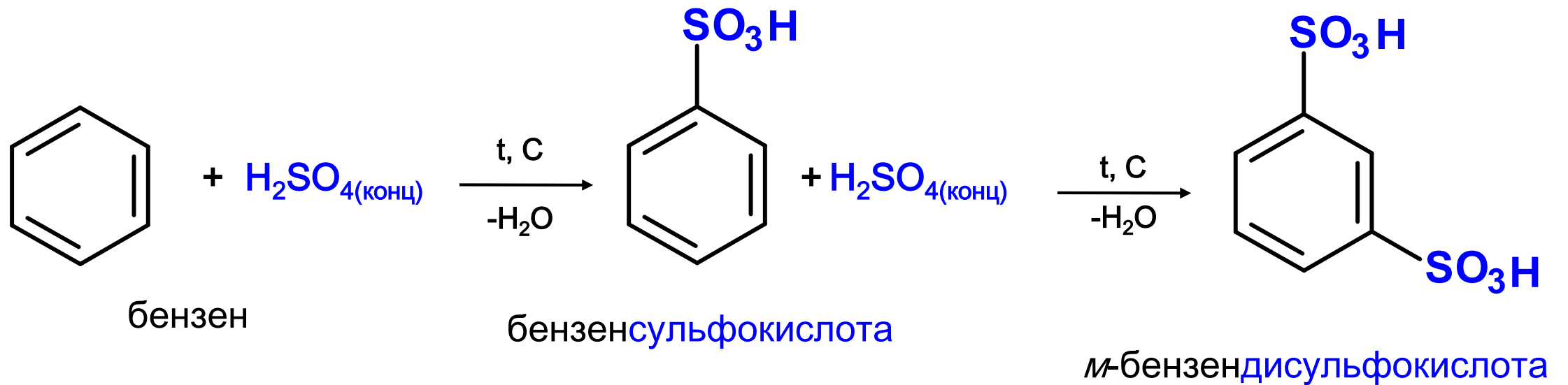
б) нітрування



При дії на бензол нітруючої суміші (суміші азотної та сірчаної кислот) відбувається заміщення водневих атомів нітрогрупою. При подальшому нітруванні також додержуються правила заміщення: із нітробензолу утворюється мета-ізомер динітробензолу:

Хімічні властивості бензену

3) Реакції заміщення в) сульфування



При дії на бензол концентрованої сірчаної кислоти йде реакція сульфування: водневі атоми заміщуються сульфогрупою. При цьому утворюється моно-сульфо кислота та м-дисульфокислота

**Наступна Лекція № 6. Спирти прості і багатоатомні.
Первинні, вторинні і третинні спирти.
Феноли. Етери. ...**