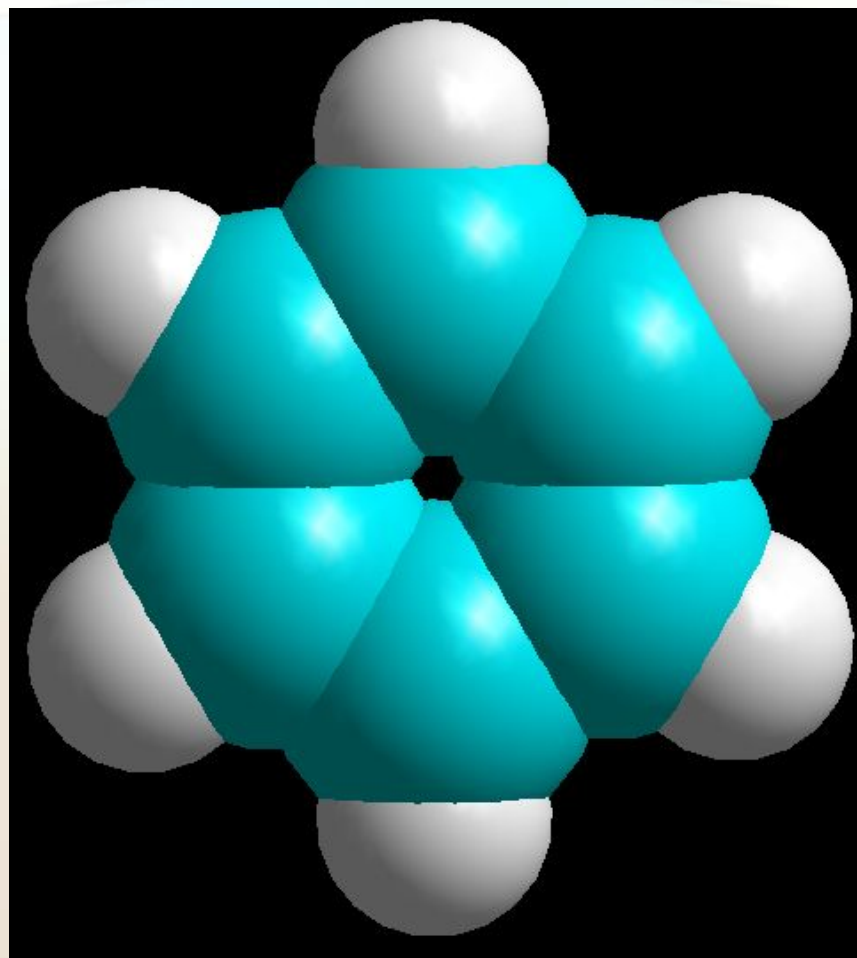


# ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА АРЕНОВ



# Арены

(Ароматические соединения)

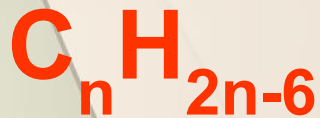
---

Они представляют собой – циклические органические соединения, которые имеют в своём составе ароматическую систему связей.

# Арены

---

**Ароматические соединения, или арены, — большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую циклическую группировку из шести атомов углерода (бензольное кольцо), обладающую особыми физическими и химическими свойствами.**



# История открытия

- Впервые бензол описал немецкий химик Иоганн Глаубер, который получил это соединение в 1649 году в результате перегонки каменноугольной смолы. Но ни названия вещества не получило, ни состав его не был известен.



# Второе рождение

Своё второе рождение бензол получил благодаря работам Фарадея. Бензол был открыт в 1825 году английским физиком Майклом Фарадеем, который выделил его из жидкого конденсата светильного газа.



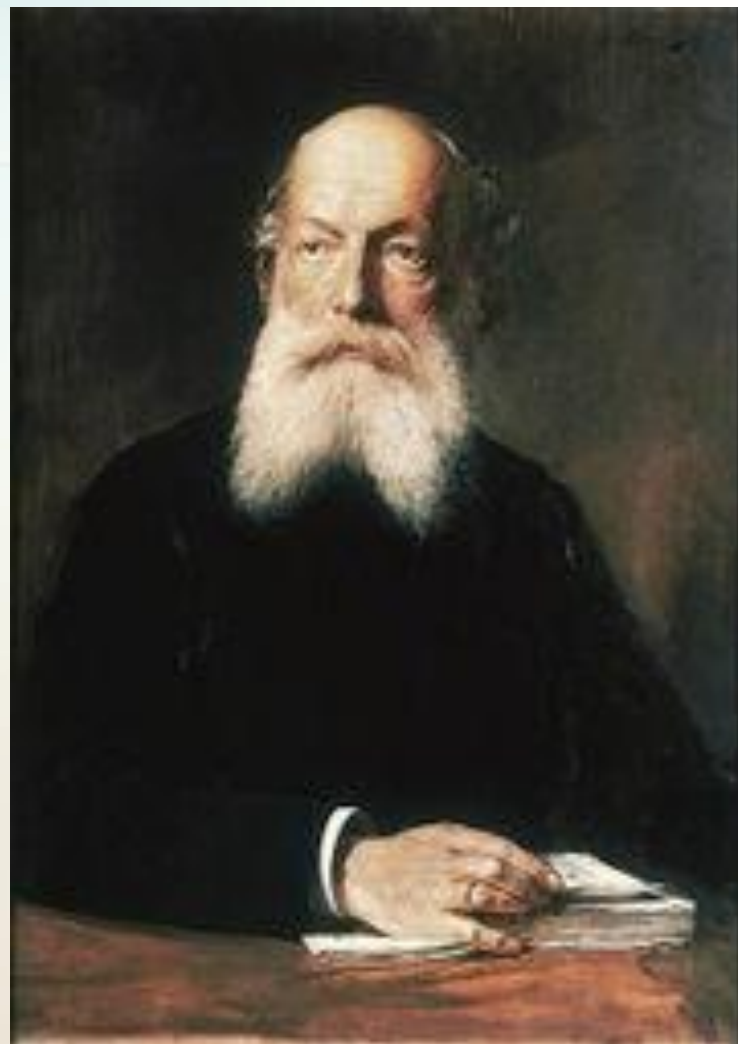
# Новое получение

- В 1833 году немецкий физико-химик Эйльгард Мичерлих получил бензол при сухой перегонке кальциевой соли бензойной кислоты (именно от этого и произошло название бензол)

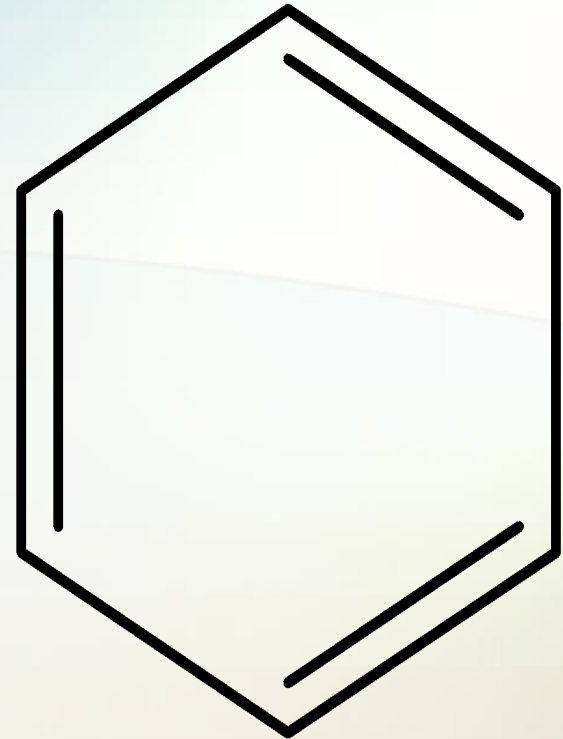
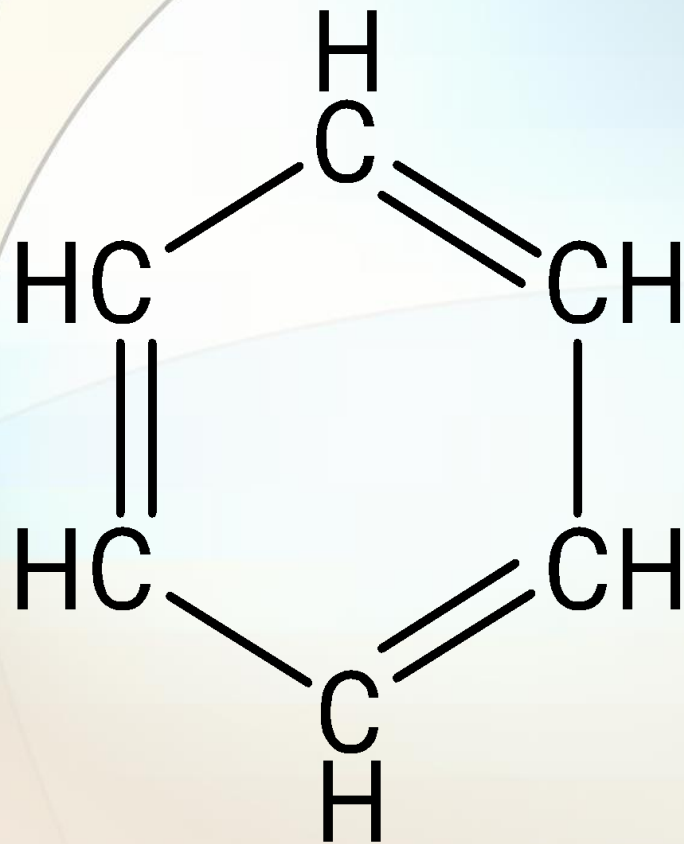


# Фридрих Кекуле

- Фридрих Август Кекуле фон Штрадониц (нем. *Friedrich August Kekulé von Stradonitz*, 7 сентября 1829, 7 сентября 1829, Дармштадт, 7 сентября 1829, Дармштадт — 13 июля 1896, 7 сентября 1829, Дармштадт — 13 июля 1896, Бонн) — немецкий химик-органик, создатель теории валентности.



# Формула строения бензола Ф.Кекуле(1865 г.)



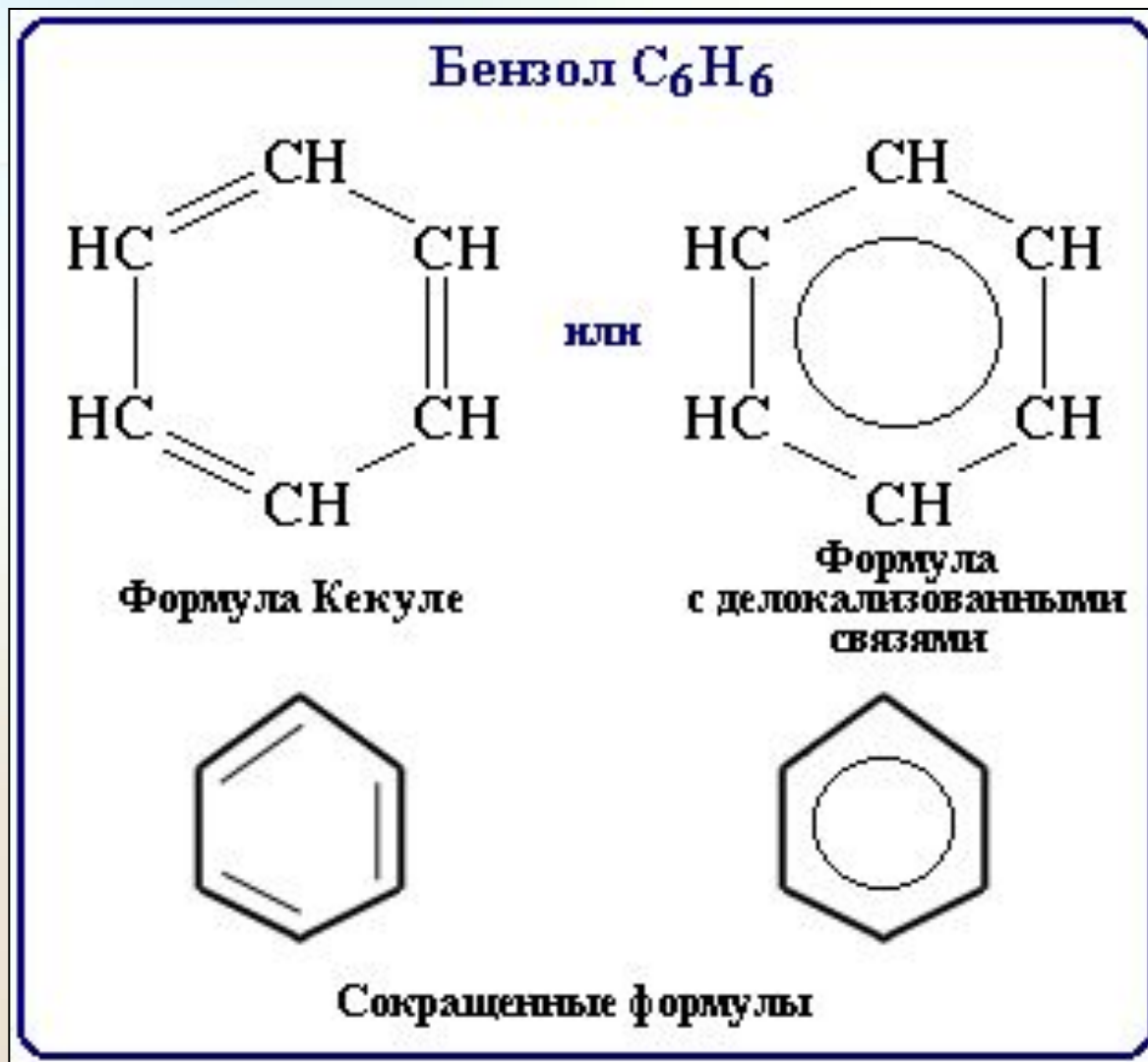
Ф. Кекуле предположил, что в молекуле бензола существуют три двойных связи.



# Строение бензола

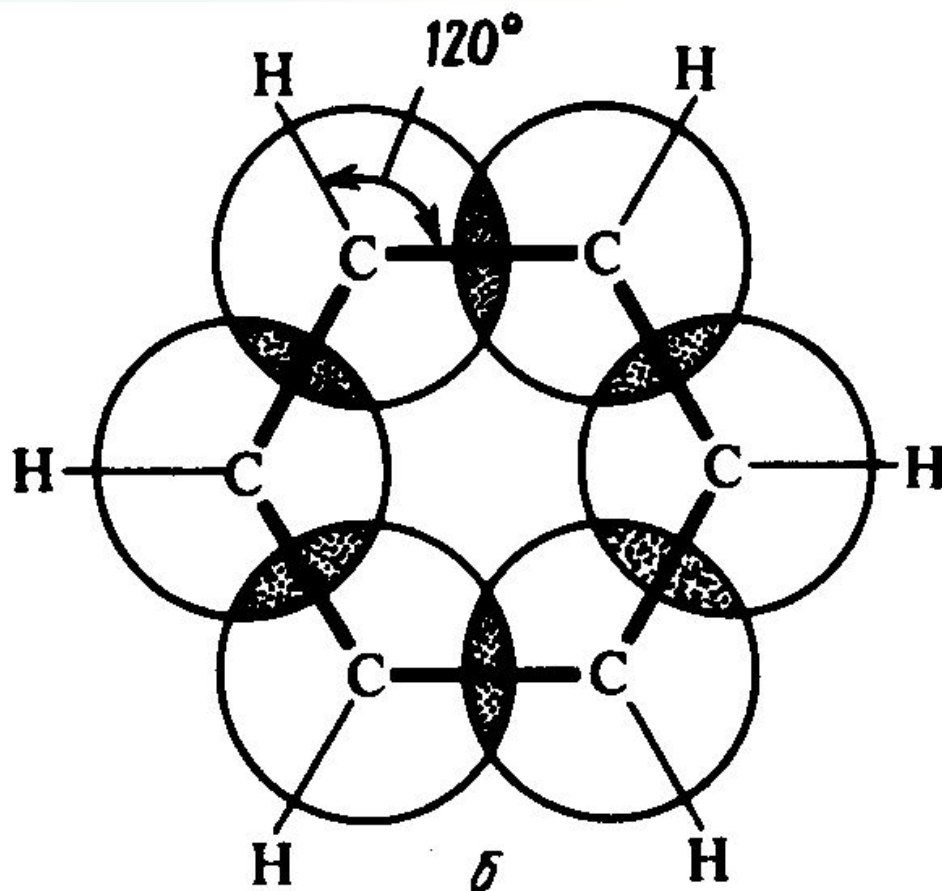
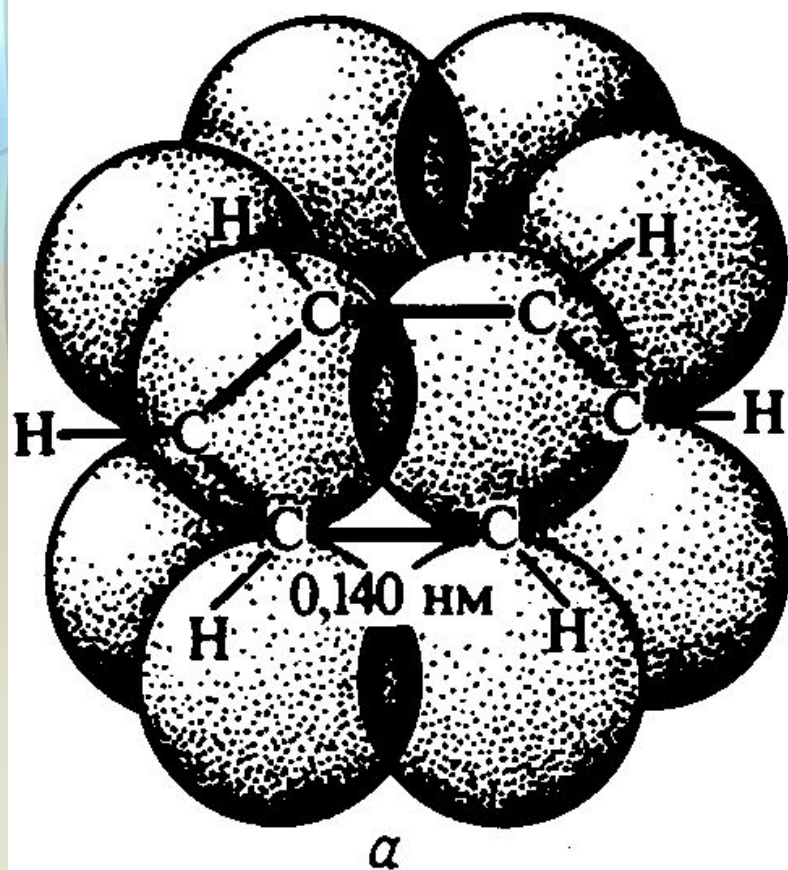
*В свое время было предложено много вариантов структурных формул бензола, но ни одна из них не смогла удовлетворительно объяснить его особые свойства.*

*Цикличность строения бензола подтверждается тем фактом, что его однозамещенные производные не имеют*



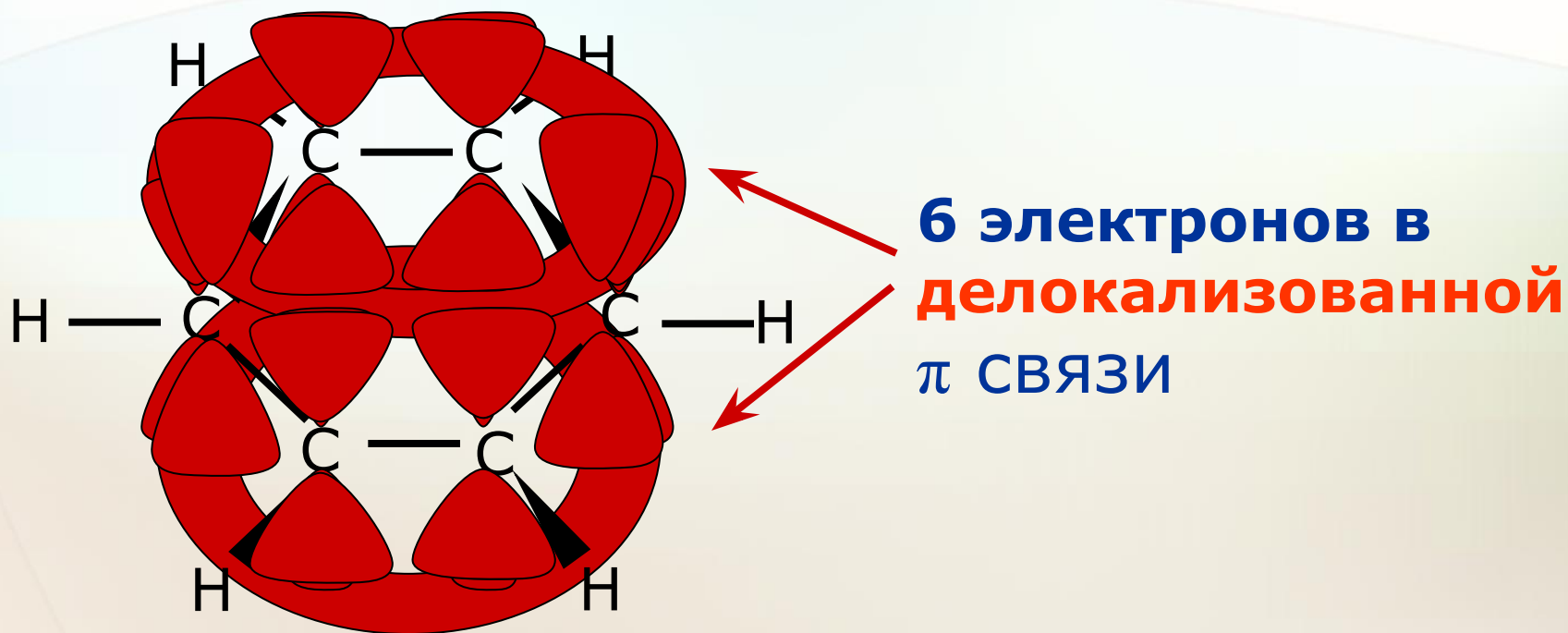
# Арены

## Строение молекулы бензола



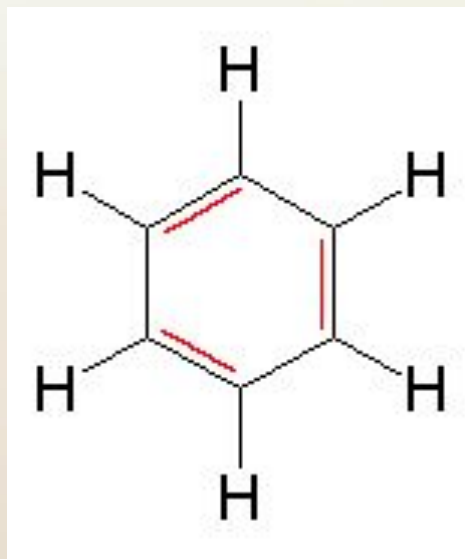
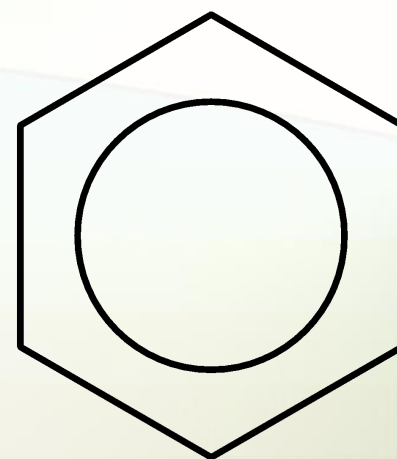
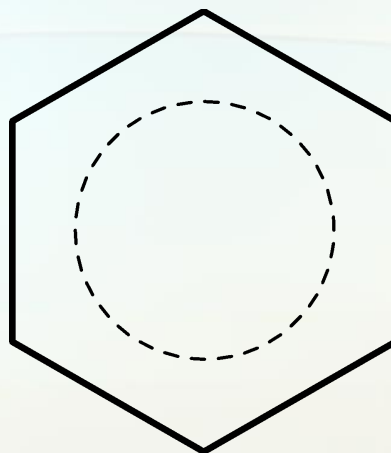
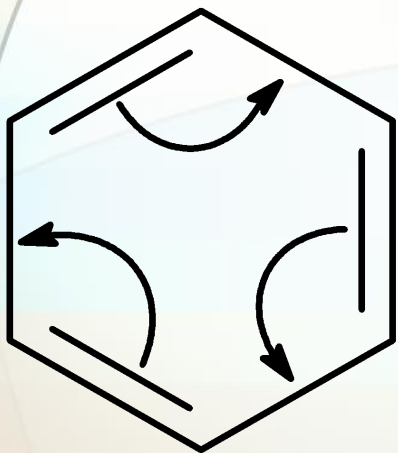
# Арены

## Строение молекулы бензола



# Арены

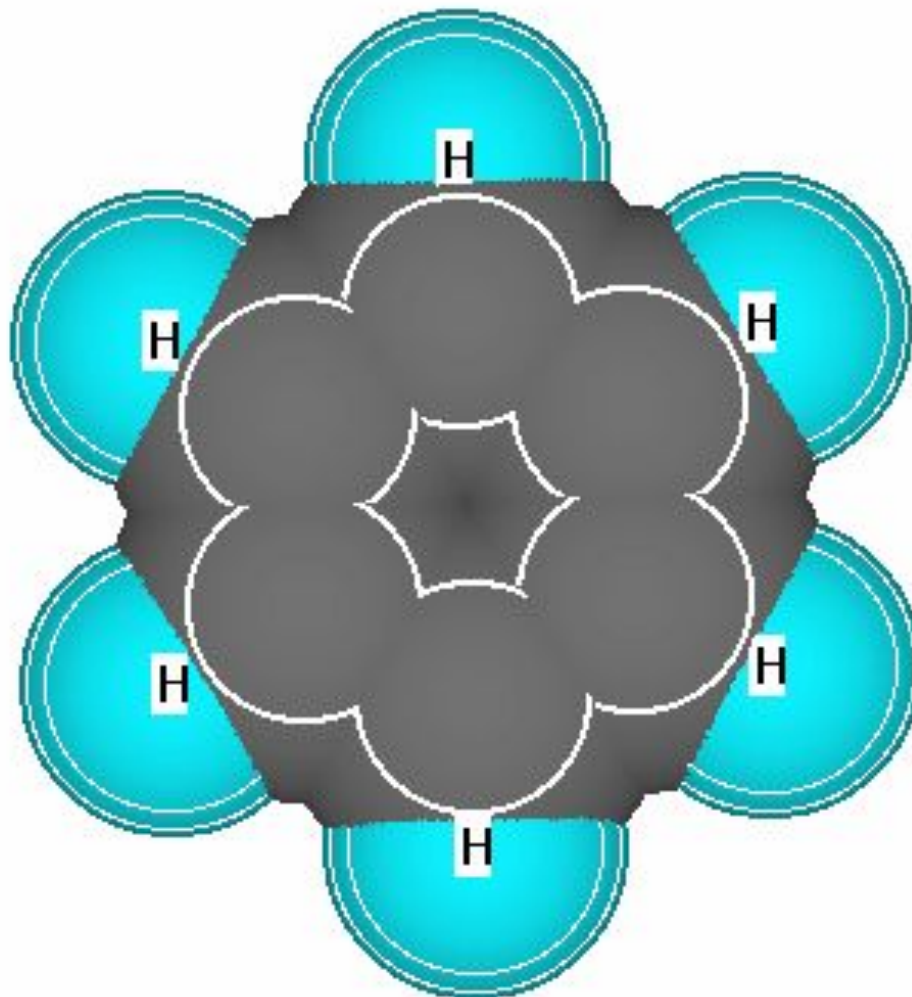
## Строение молекулы бензола



# Арены

---

## Строение молекулы бензола



# Арены

---

---

**«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола**

**Правило Хюккеля (1931): плоские циклические соединения, имеющие сопряженную систему  $\pi$ -электронов, могут быть ароматическими, если число этих электронов равно  $4n + 2$  (где  $n = 0, 1, 2, 3$  и т.д.).**

**Э.Хюккель вывел правило (1931)**

# Арены

---

---

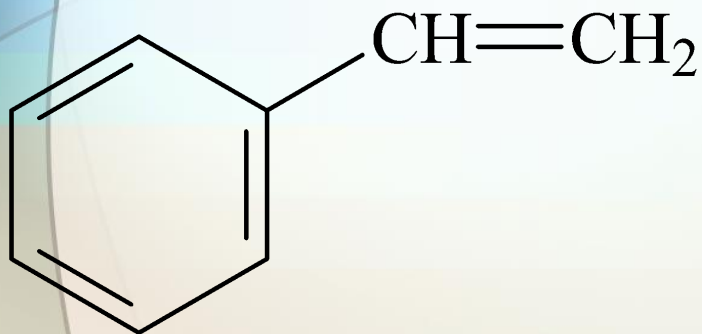
**«Ароматичность» – совокупность особых свойств бензола**



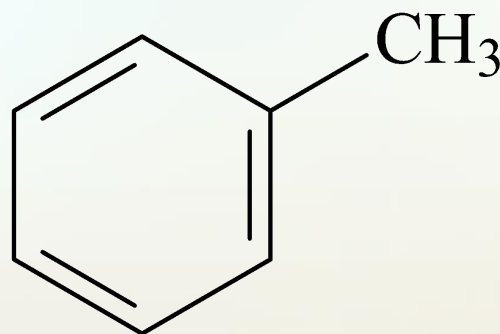
**Эрих Хюккель  
1896-1980**

# Арены

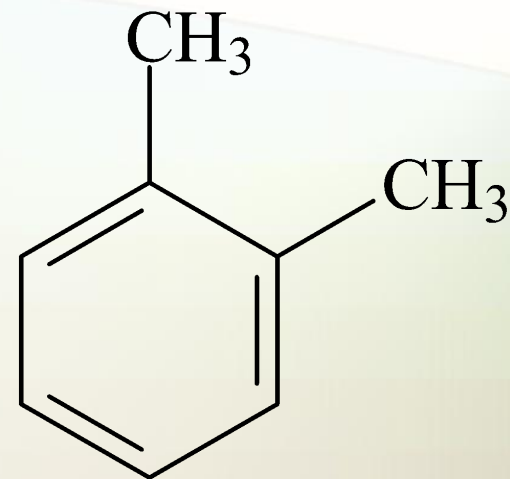
## Номенклатура и изомерия



**стирол**  
(винилбензол)



**толуол**  
(метилбензол)

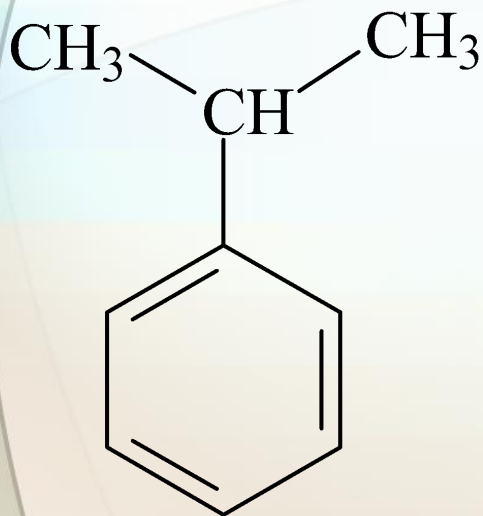


**о-ксилол**  
(1,2-диметилбензол)

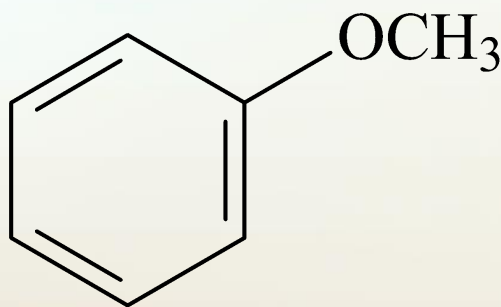


# Арены

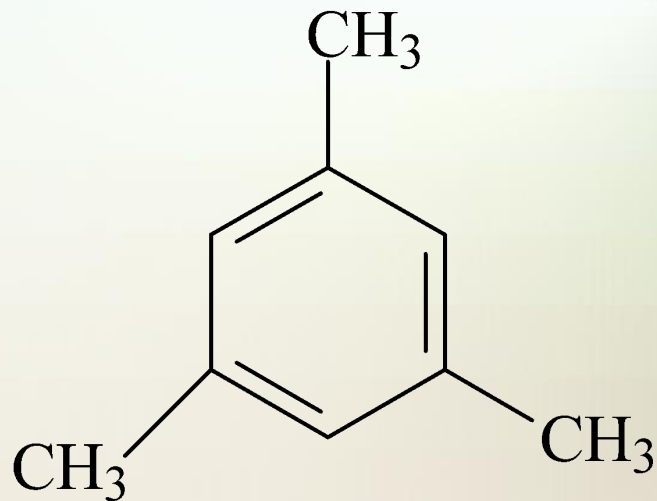
## Номенклатура и изомерия



**кумол**  
(изопропилбензол)



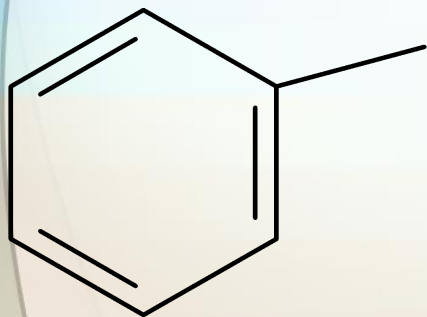
**анизол**  
(метоксибензол)



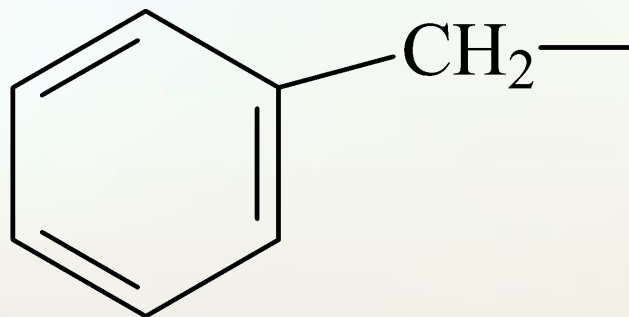
**мезителен**  
(1,3,5-триметилбензол)

# Арены

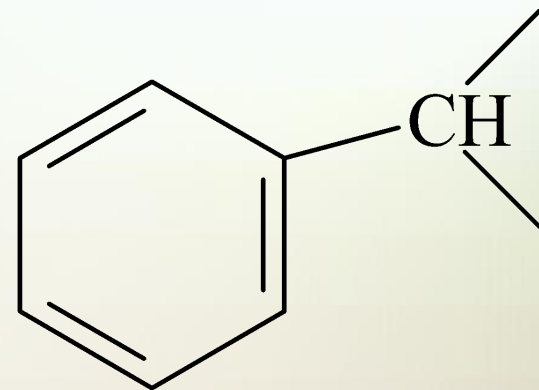
## Номенклатура и изомерия



**фенил**



**бензил**



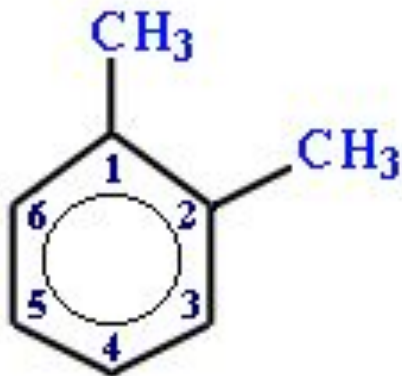
**бензилиден**

# Изомерия

Изомерия обусловлена изомерией углеродного скелета имеющих радикалов и их взаимным положением в бензольном кольце. Положение двух заместителей указывают с помощью приставок: орто- (о-), если они находятся у соседних углеродных атомов (положение 1, 2), мета- (м-) для разделенных одним атомом углерода (1, 3-) и пара- (п-) для находящихся напротив друг друга (1, 4-).

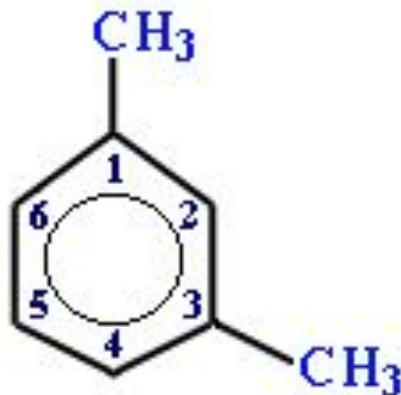
Например, для диметилбензола (ксилола)

1,2-Диметилбензол



*орто*-ксилол  
(*о*-ксилол)

1,3-Диметилбензол



*мета*-ксилол  
(*м*-ксилол)

1,4-Диметилбензол



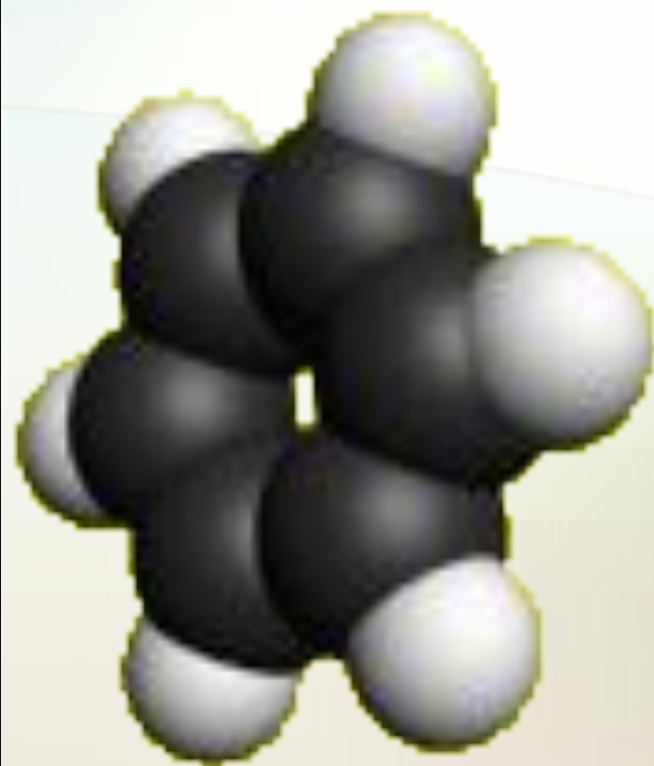
*пара*-ксилол  
(*п*-ксилол)

# Физические свойства.

Первые члены гомологического ряда бензола (например, толуол, этилбензол и др.) – бесцветные жидкости со специфическим запахом. Они легче воды и нерастворимы в ней. Хорошо растворяются в органических растворителях. Бензол и его гомологи сами являются хорошими растворителями для многих органических веществ. Все арены горят коптящим пламенем ввиду высокого содержания углерода в их молекулах.

# Физические свойства бензола

- Бесцветная жидкость со своеобразным резким запахом.
- Температура плавления  $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура кипения  $80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , плотность  $0,879\text{ г/см}^3$ , молярная масса  $78,11\text{ г/моль}$ .
- С воздухом образует взрывоопасные смеси, хорошо смешивается с эфирами, бензином и другими органическими растворителями. Растворимость в воде  $1,79\text{ г/л}$  (при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



# Химические свойства аренов

Бензольное ядро обладает высокой прочностью, чем и объясняется склонность ароматических углеводородов к реакциям замещения. В отличие от алканов, которые также склонны к реакциям замещения, ароматические углеводороды характеризуются большой подвижностью атомов водорода в ядре, поэтому реакции галогенирования, нитрования, сульфирования и др. протекают в значительно более мягких условиях, чем у алканов.



# Реакции замещения.

**1) Галогенирование.** При взаимодействии бензола с галогеном (в данном случае с хлором) атом водорода ядра замещается галогеном.

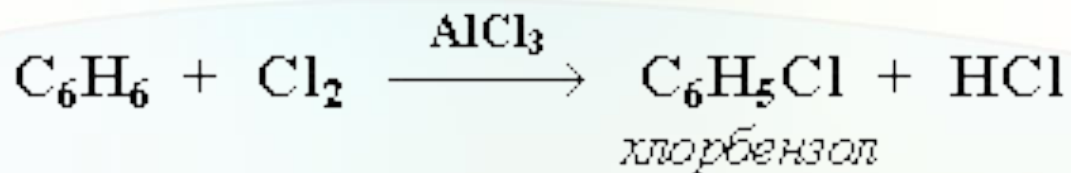
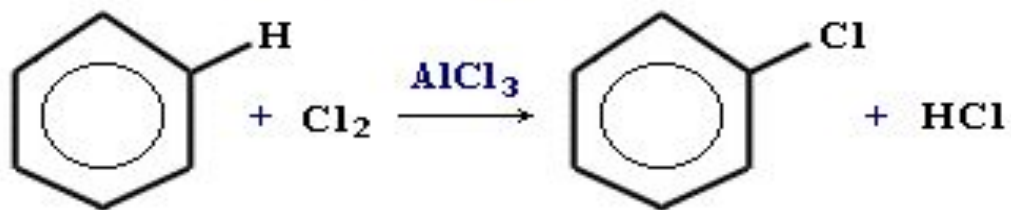
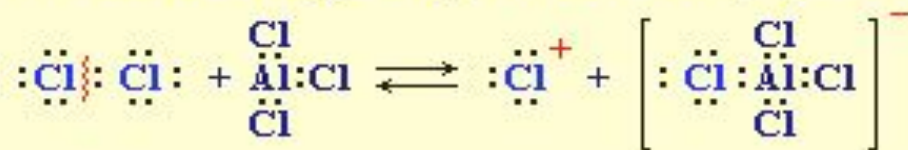


Схема реакции хлорирования бензола



Роль катализатора – образование электрофила  $\text{Cl}^+$ :







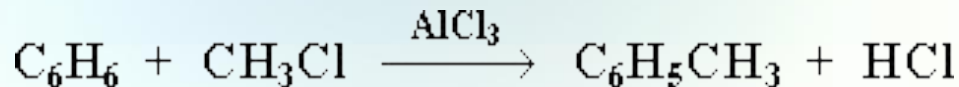
**3) Сульфирование** осуществляется концентрированной серной кислотой или олеумом. В процессе реакции водородный атом замещается сульфогруппой.



(бензолсульфокислота)

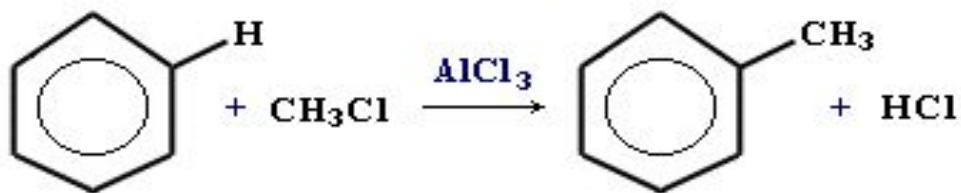


**4) Алкилирование.** Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу (алкилирование) происходит под действием алкилгалогенидов (реакция Фриделя-Крафтса) или алкенов в присутствии катализаторов  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $FeCl_3$  (кислот Льюиса).

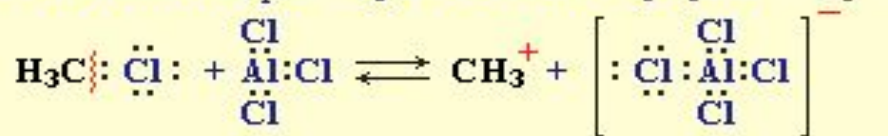


*толуол*  
(метилбензол)

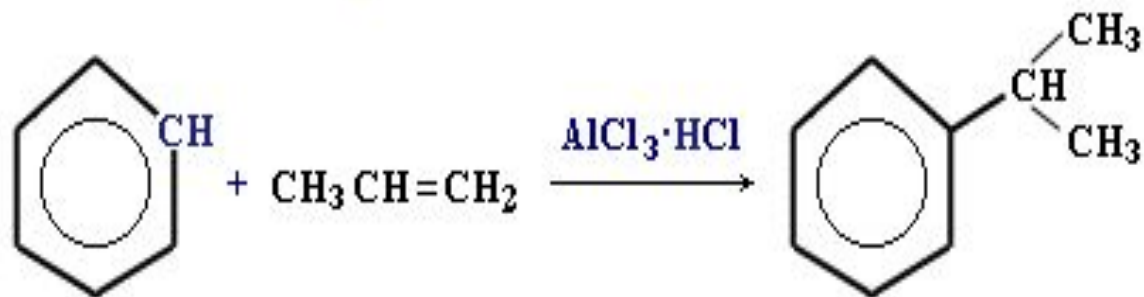
Схема реакции алкилирования бензола



Роль катализатора – образование электрофила  $CH_3^+$ :



Алкилирование бензола алкенами



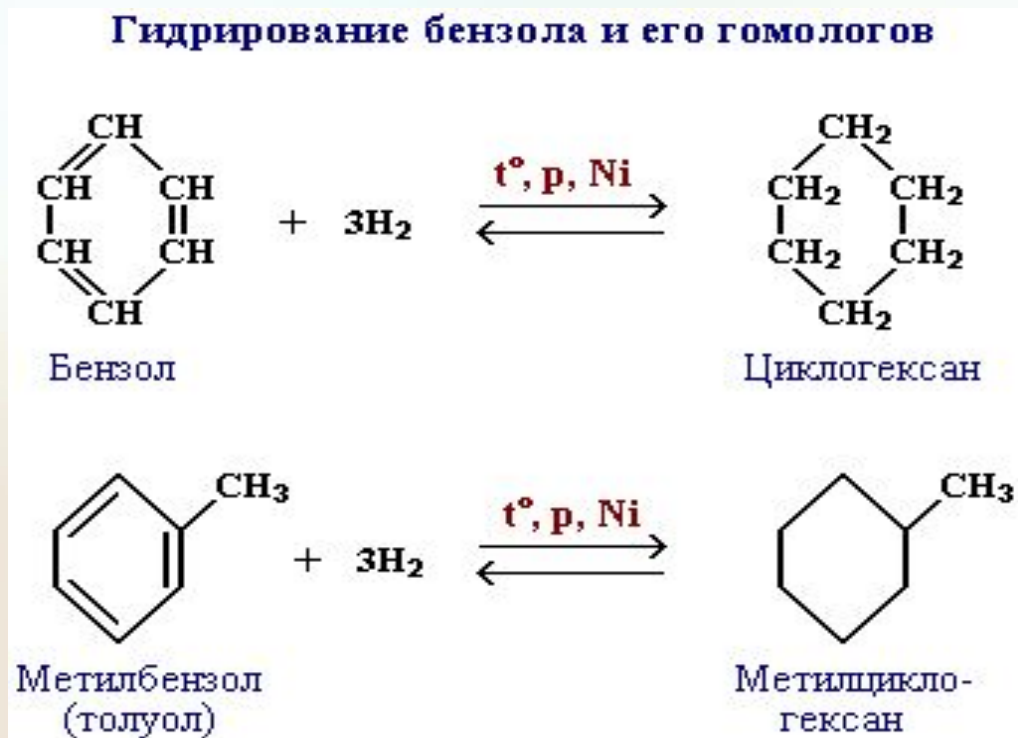
Пропилен

Изопропилбензол  
(кумол)

Несмотря на склонность бензола к реакциям замещения, он в жестких условиях вступает и в реакции присоединения.

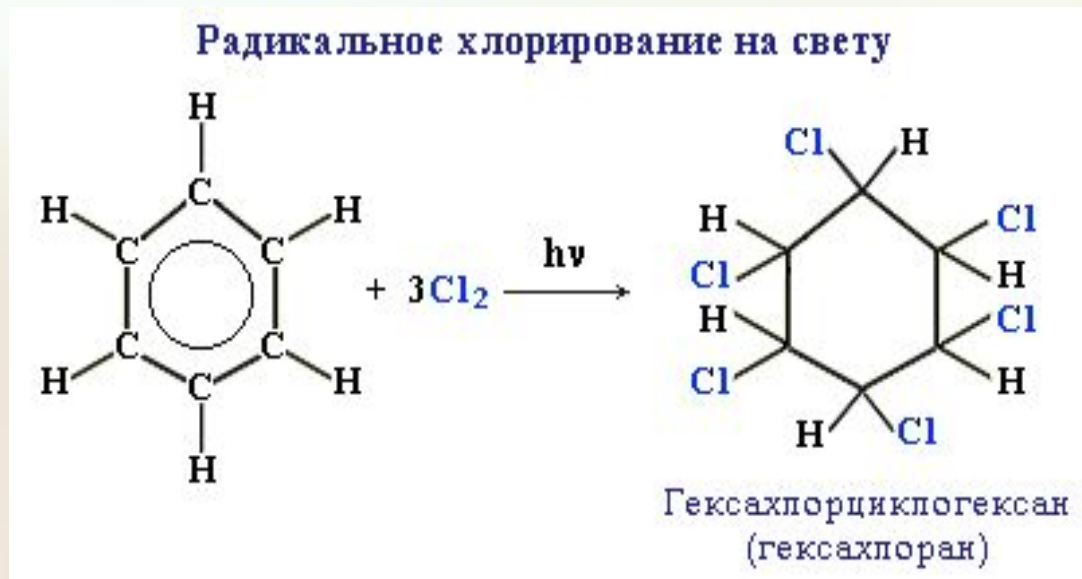
## Реакции присоединения.

5) **Гидрирование.** Присоединение водорода осуществляется только в присутствии катализаторов и при повышенной температуре. Бензол гидрируется с образованием циклогексана, а производные бензола дают производные циклогексана.

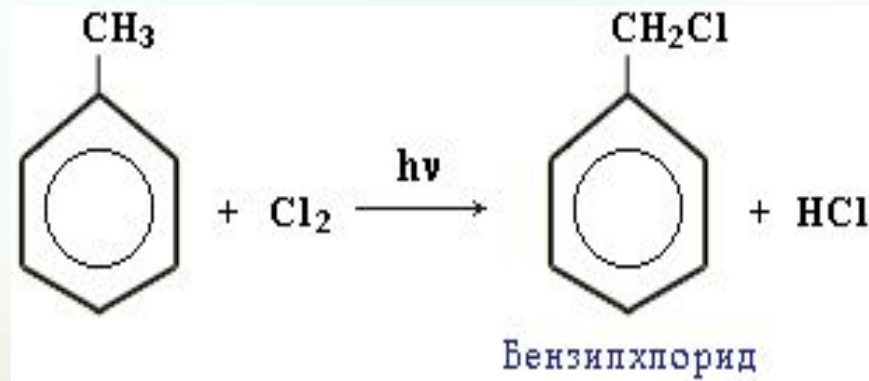


## 6) Галогенирование. Радикальное хлорирование

В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. При радикальном хлорировании бензола получен "гексахлоран" (средство борьбы с вредными насекомыми).

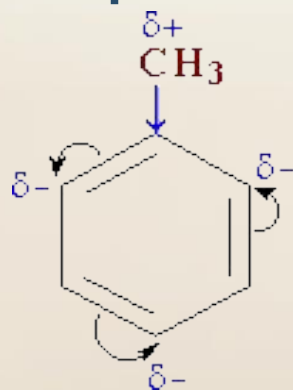


В случае гомологов бензола более легко происходит реакция **радикального замещения** атомов водорода в боковой цепи



# Запомните

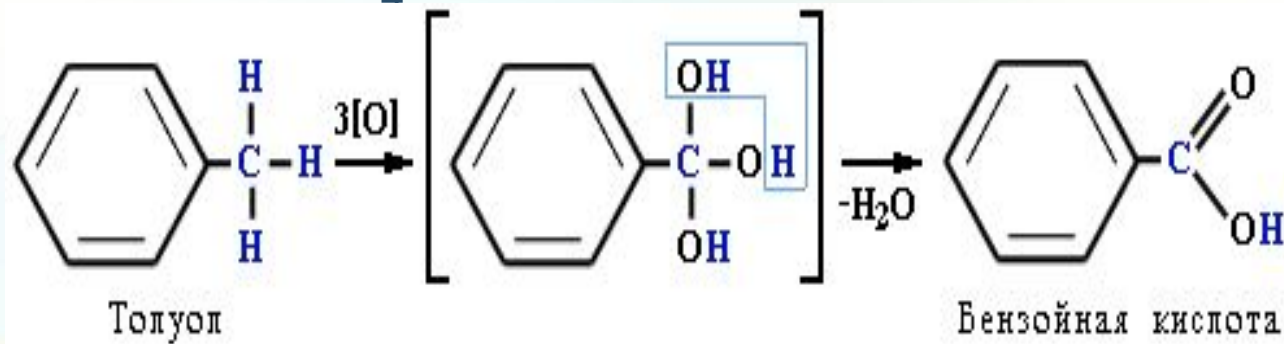
Если в молекуле бензола один из атомов водорода замещен на углеводородный радикал, то в дальнейшем в первую очередь будут замещаться атомы водорода при втором, четвертом и шестом атомах углерода.



**+I-эффект**  
группы -CH<sub>3</sub>

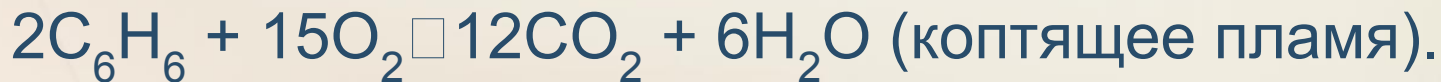
## Реакции окисления.

7) Толуол, в отличие от метана, **окисляется** в мягких условиях (обесцвечивает подкисленный раствор  $\text{KMnO}_4$  при нагревании):



В толуоле окисляется не бензольное кольцо, а метильный радикал.

8) **Горение.**



## **Получение**

1) **Каталитическая дегидроциклизация** алканов, т.е. отщепление водорода с одновременной циклизацией (способ Б.А.Казанского и А.Ф.Платэ). Реакция осуществляется при повышенной температуре с использованием катализатора, например оксида хрома



2) **Каталитическое дегидрирование** циклогексана и его производных (Н.Д.Зелинский). В качестве катализатора используется палладиевая чернь или платина при 300°C.

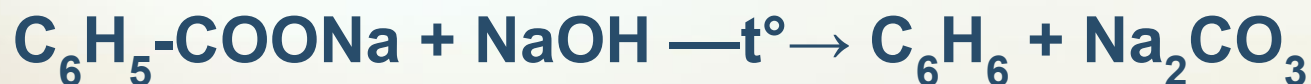




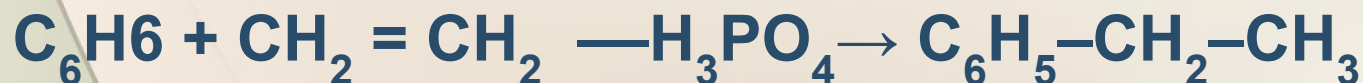
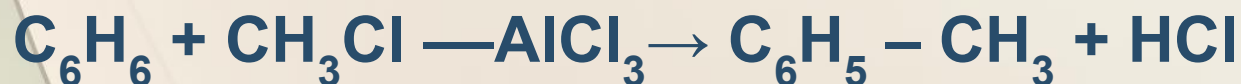
3) **Циклическая тримеризация** ацетилена и его гомологов над активированным углем при 600°C (Н. Д.Зелинский).



4) **Сплавление** солей ароматических кислот со щелочью или натронной известью.

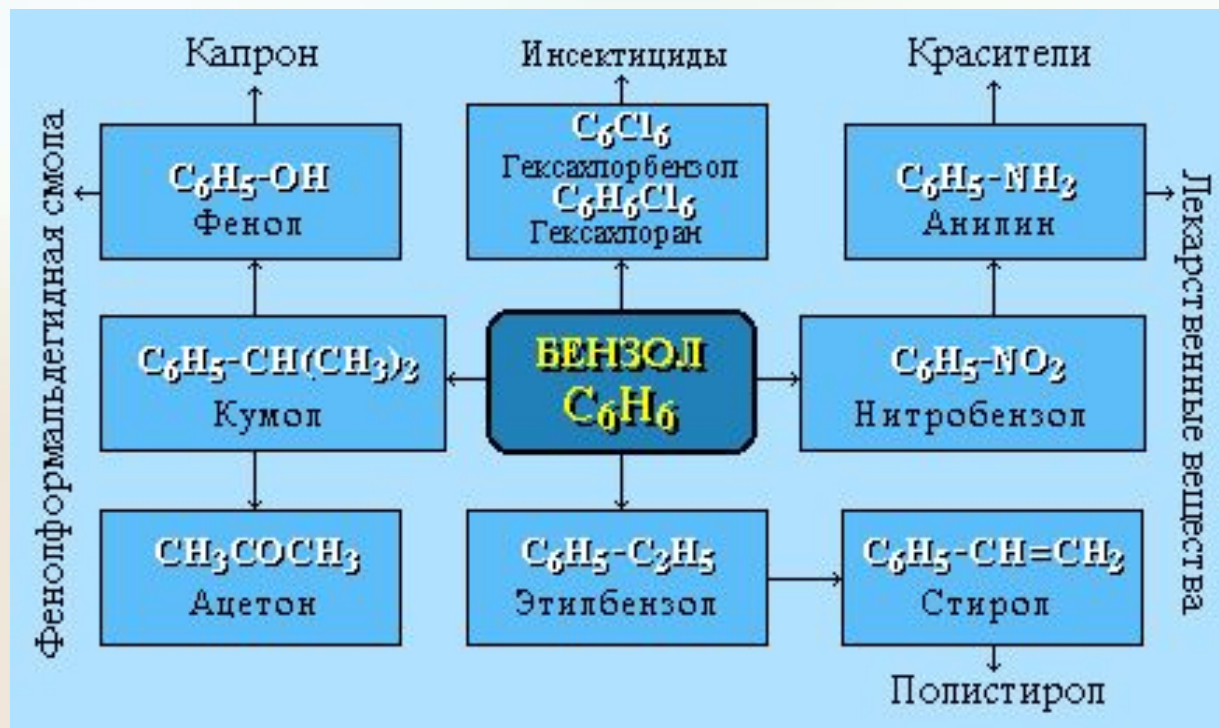


5) **Алкилирование** собственно бензола галогенопроизводными (реакция Фриделя-Крафтса) или олефинами.



# Применение ароматических углеводородов

**Бензол**  $C_6H_6$  используется как исходный продукт для получения различных ароматических соединений – нитробензола, хлорбензола, анилина, фенола, стирола и т.д., применяемых в производстве лекарств, пластмасс, красителей, ядохимикатов и многих других органических веществ.



- **Толуол**  $C_6H_5-CH_3$  применяется в производстве красителей, лекарственных и взрывчатых веществ (тротил, тол).
- **Ксилолы**  $C_6H_4(CH_3)_2$  в виде смеси трех изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов) – технический ксилол – применяется как растворитель и исходный продукт для синтеза многих органических соединений.
- **Изопропилбензол (кумол)**  $C_6H_4-CH(CH_3)_2$  – исходное вещество для получения фенола и ацетона.
- **Винилбензол (стирол)**  $C_6H_5-CH=CH_2$  используется для получения ценного полимерного материала *полистирола*.

