

АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Бензен. Електронна будова.

Добування бензену з кам'яного вугілля.

**Хімічні властивості ароматичних
вуглеводів.**

Ароматичні вуглеводні – сполуки Карбону та Гідрогену в молекулах яких є бензольне кільце загальної формули



Найпростіший представник ароматичних вуглеводнів – **бензен**



Вперше бензен описав німецький хімік Іоганн Глаубер у 1649 р. Він отримав бензен перегонкою кам'яно-вугільної смоли. Але вчений не дав назву даній сполуці, та не визначив будову.



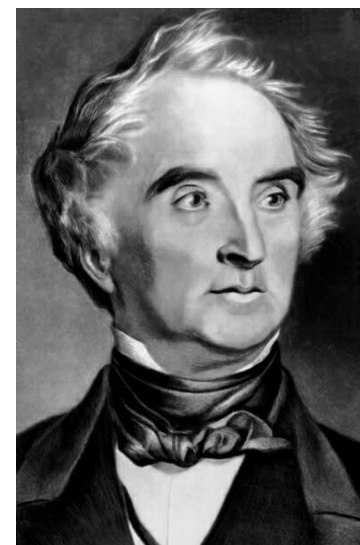
У 1825 році Майкл Фарадей добув бензен із рідкого конденсата світильного газу; визначив фізичні характеристики бензену, брутто-формулу та деякі хімічні властивості (приєднання хлору при освітленні, нітрування, сульфування).



У 1833–1835 рр. німецький хімік Е. Митчерлих досліджував цю речовину, наново визначив його формулу C_6H_6 і назвав бензином (з арабської – «той що приємно пахне»).

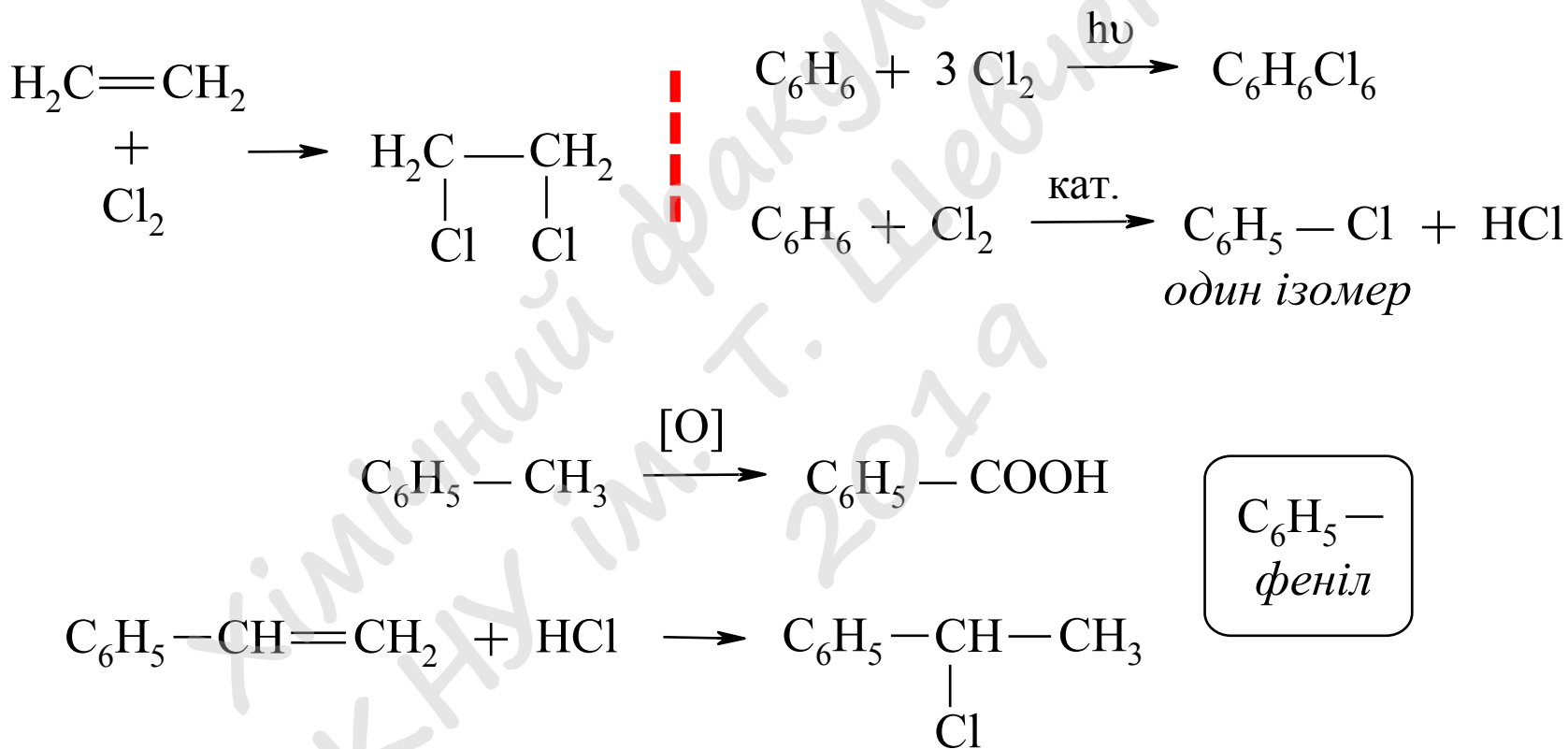
Вперше отримав синтетичний бензен – декарбоксилюванням бензойної кислоти.

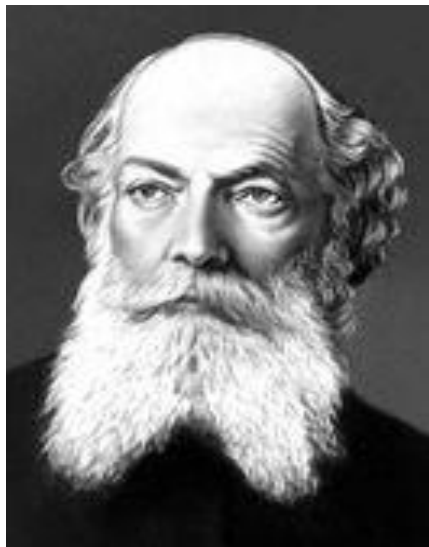
Пізніше його співвітчизник Ю. Лібіх запропонував нове ім'я сполуки – бензол (бензен), яке і прижилося в українській номенклатурі.



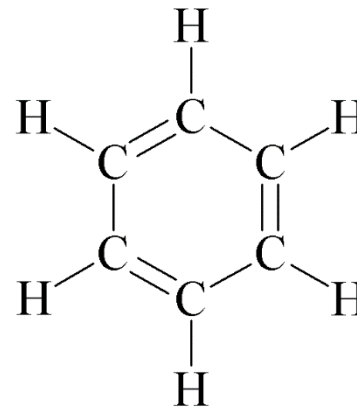
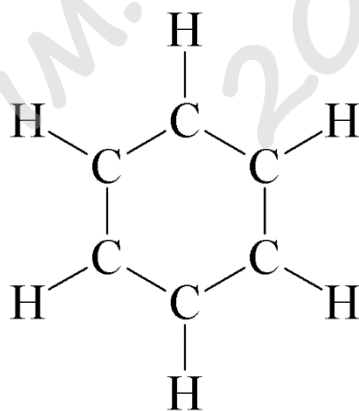
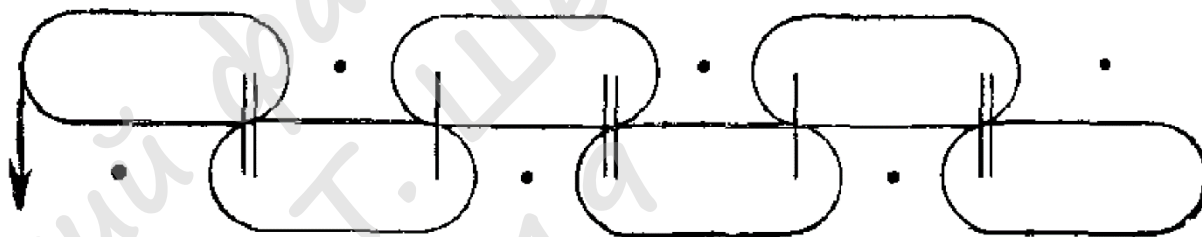
Бензен. Особливості хімічної поведінки, нетипові для ненасичених сполук

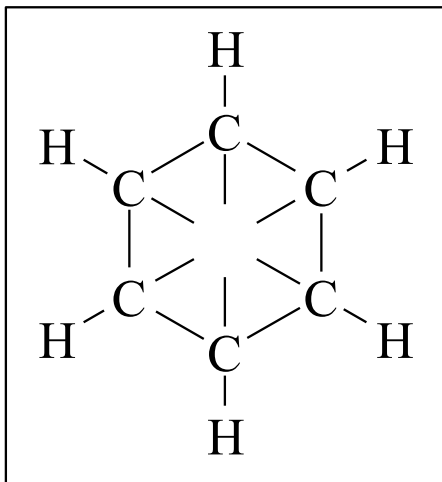
4



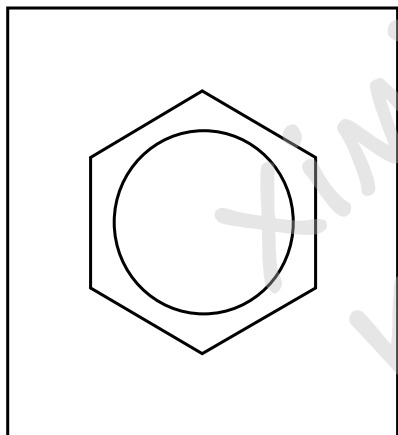


У 1865 році встановив німецький хімік Фрідріх Кекуле запропонував циклічну формулу бензену





У 1890 році німецький хімік Е. Бамбергер сформулював концепцію стійкого ароматичного секстету електронів

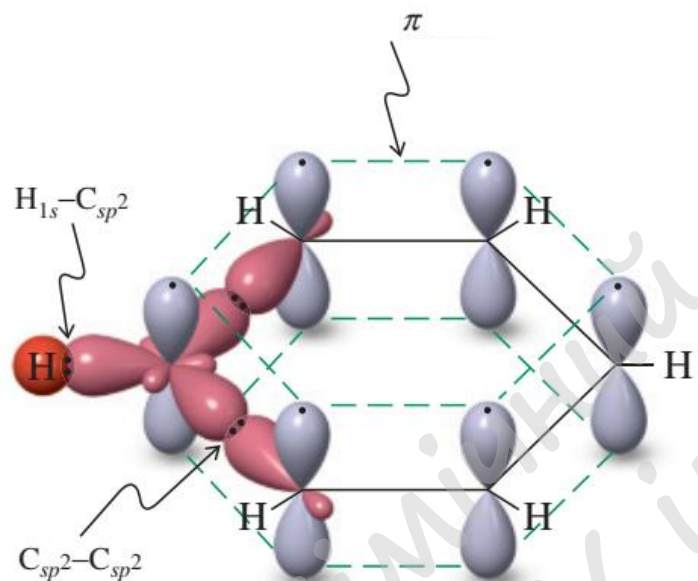
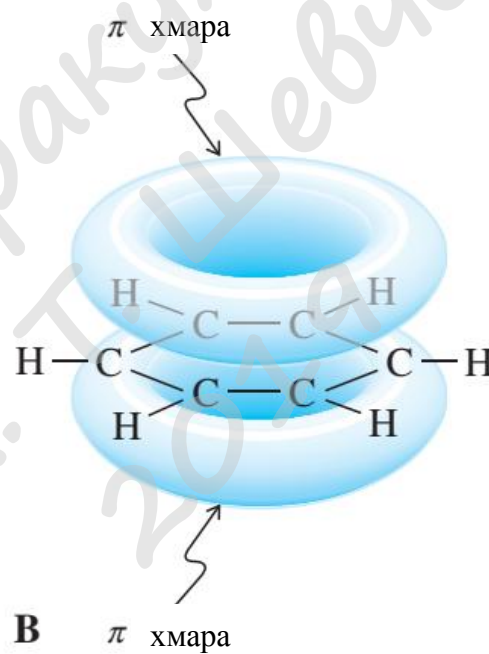
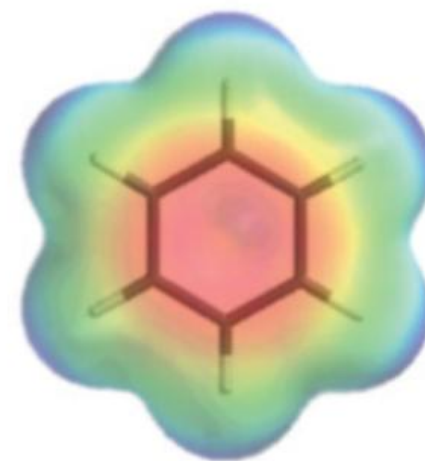


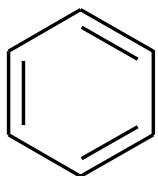
Хюккель у 1930 році пояснив стійкість ароматичного секстету електронів з точки зору теорії молекулярних орбіталей та сформулював **правило Хюккеля**, яке визначає число *p*-електронів у ароматичній системі:

$$4n + 2$$

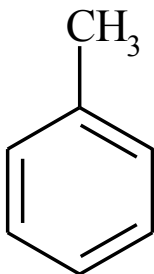
тобто коли $n = 0, 1, 2, 3, \dots$,

кількість електронів **2, 6 (бензен), 10, 14** і т.д.

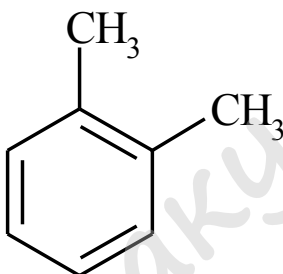
**A****B****C**



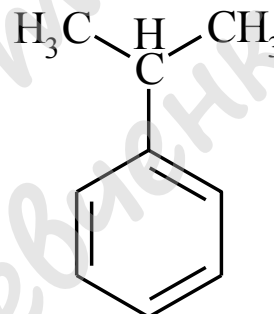
бензен



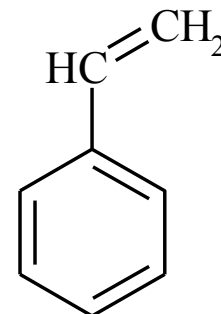
толуен



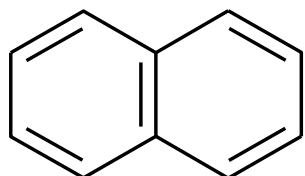
орто-ксилен



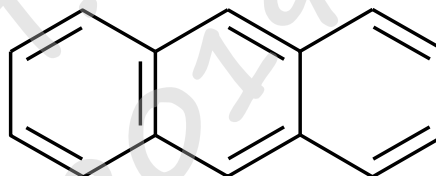
кумен



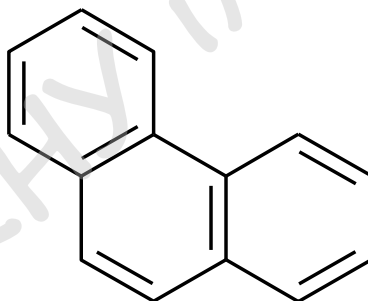
стирен



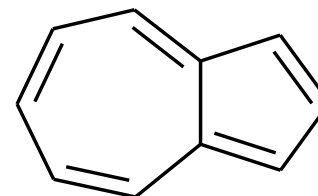
нафтален



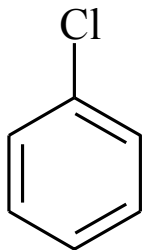
антрацен



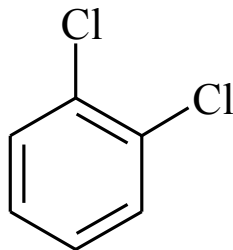
фенантрен



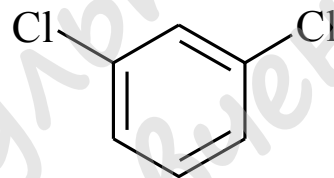
азулен



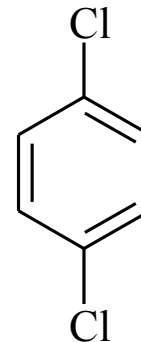
хлорбензен



1,2-дихлорбензен,
орто-дихлорбензен



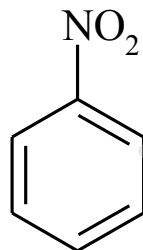
1,3-дихлорбензен,
мета-дихлорбензен



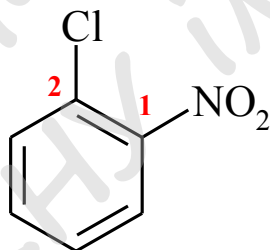
1,4-дихлорбензен,
пара-дихлорбензен

якщо замісник один -
ізомерів немає,
вказувати положення
замісника не потрібно

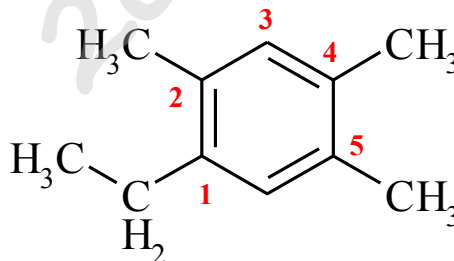
нумеруємо цикл від одного
із замісників, старшого;
сума локантів має бути найменшою



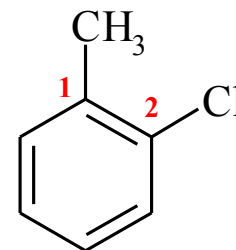
нітробензен



1-нітро-2-хлоро-
бензен



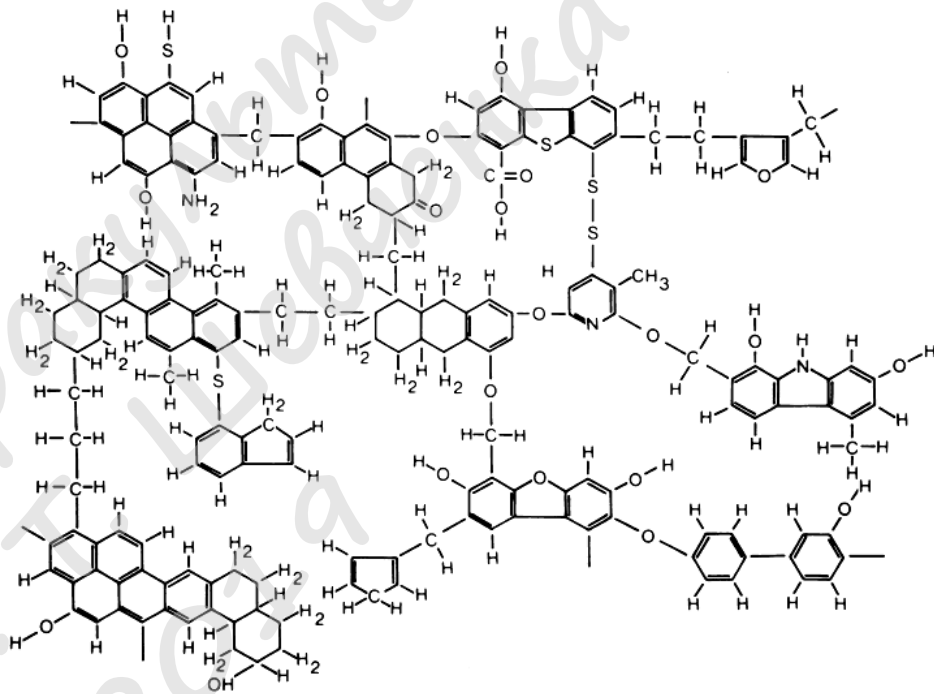
1-етил-2,4,5-диметил-
бензен



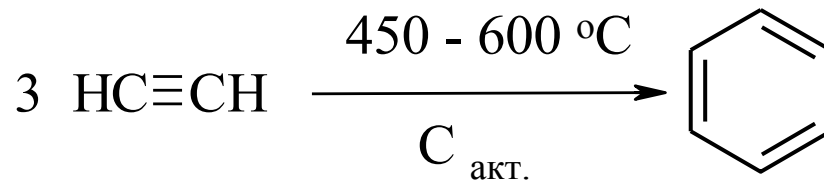
2-хлоротолуен

Найстаріший промисловий
Метод добування бензену –
відгонка із *кам'яно-вугільної
смоли та продуктів
коксування вугілля.*

Такий бензен містить
багато домішок.



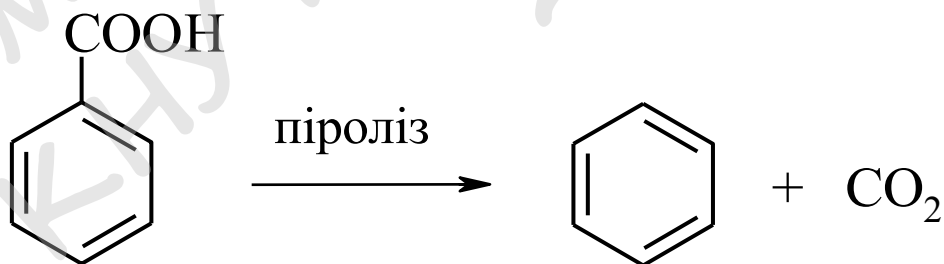
Відкрита у 1866 році М. Бертло *тримеризація ацетилену* як метод
синтезу бензену має зараз лише історичне значення:



Найбільш застосовний сучасний промисловий метод добування бензену – *риформінг нафти* (фракції, що википає 62–85 °С):



В лабораторії чистий бензен добувають *декарбоксилюванням бензойної кислоти*:



Labelling: DSD, CLP, and GHS Pictograms





Eco
Protexi
Consulting
Company

Classification and labeling of benzene according to CLP / GHS:

CLP

Flammable liquid Category 2
Skin corrosion/irritation: skin irritation Category 2
Serious damage/eye irritation: eye irritation Category 2
Aspiration hazard: aspiration toxicity Category 1
mutagenic Category 1B
carcinogenic Category 1A
organ toxicity – repeated: rep. exp. cat. 1
for environmental hazards - no classification

Hazard statements

H225 Highly flammable liquid and vapour
H304 and H315 May be fatal if swallowed enters airways Causes skin irritation
H319 Causes serious eye irritation
H340 May cause genetic defects
H350 May cause cancer
H372 Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure



Highly flammable



Toxic



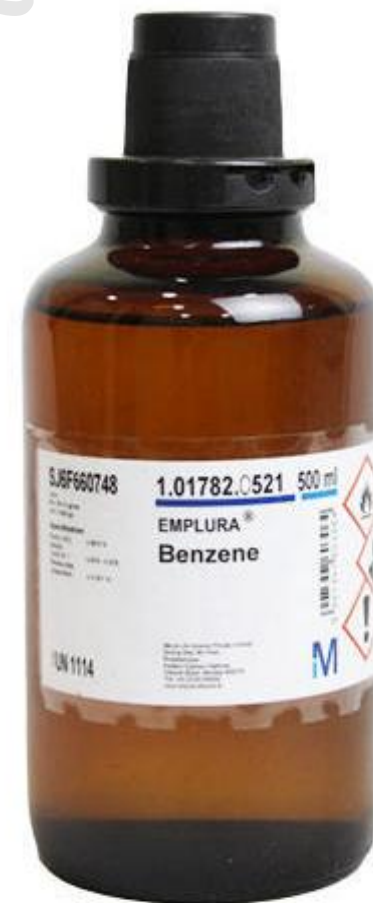
GHS02



GHS08

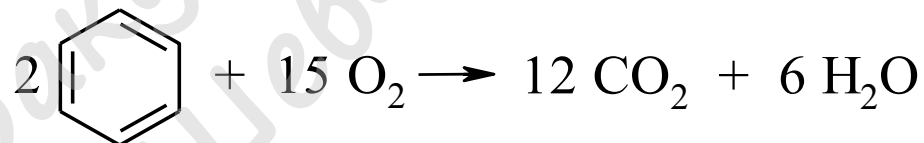


GHS07

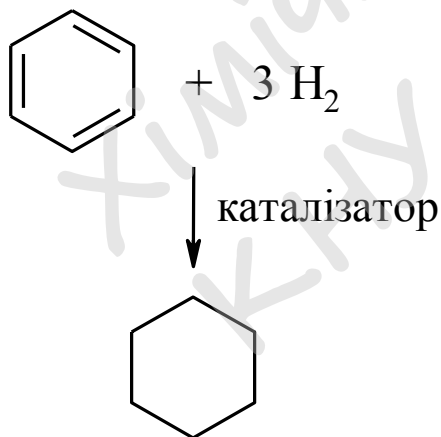




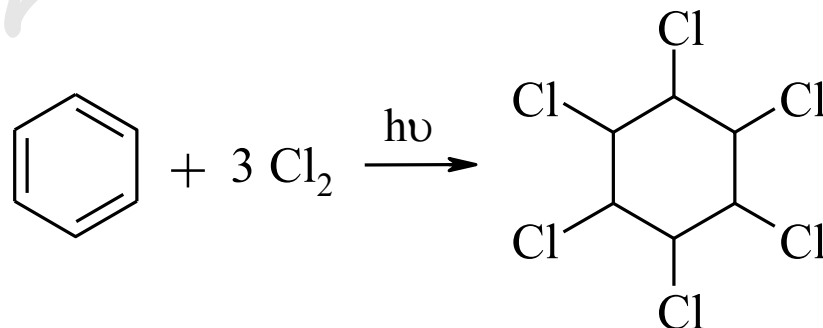
Бензен *горить* яскраво-червоним кінтявим полум'ям:



Вичерпним гідруванням бензену синтезують циклогексан:

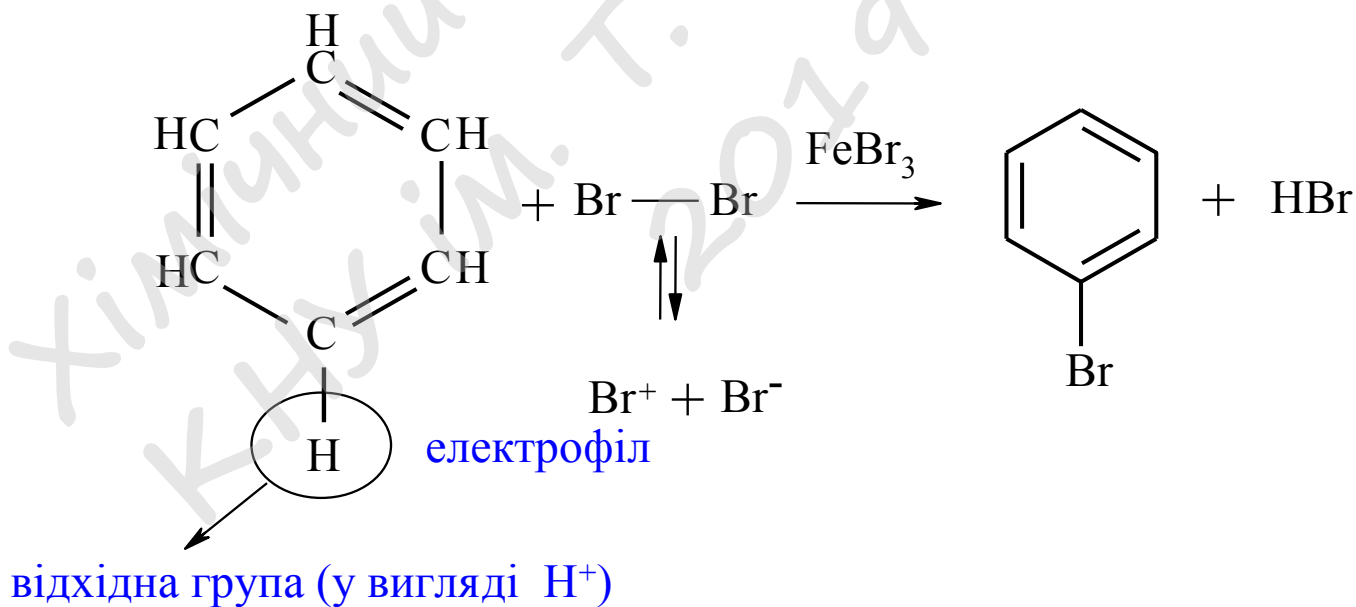


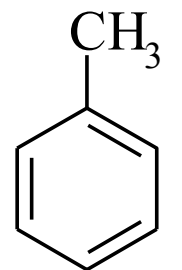
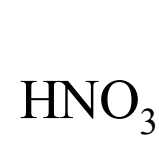
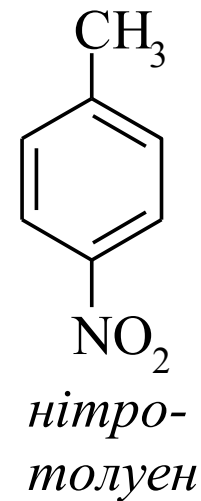
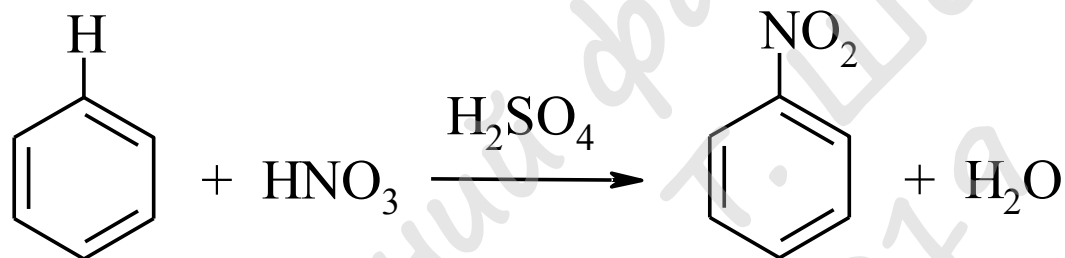
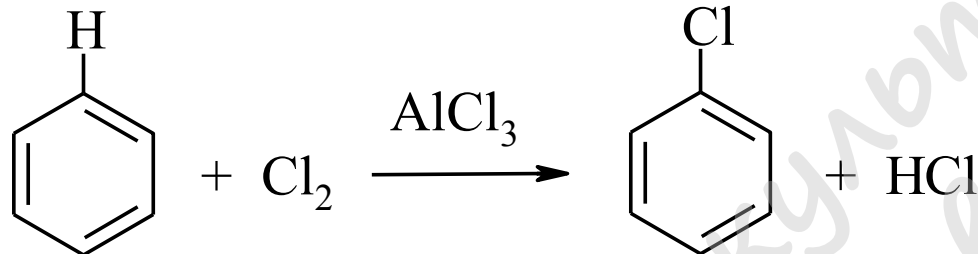
А хлор приєднується за наступною схемою:



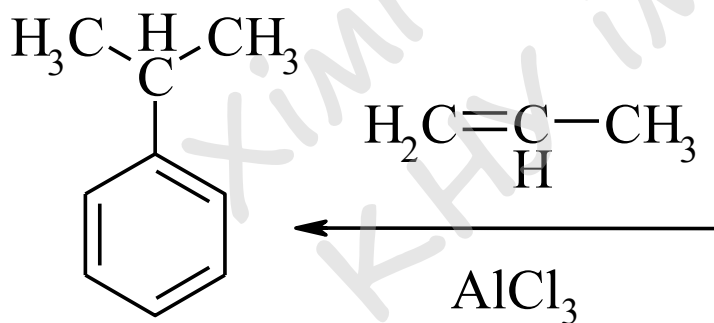
На ароматичному кільці бензену є надлишок електронної густини, тому його атакують позитивно заряджені частинки – електрофіли. Але, оскільки ароматичне кільце є дуже стабільною структурою, електрофіл заміщує H^+ біля ароматичного Карбону. Реакції за механізмом *електрофільного заміщення в ароматичному ядрі* позначаються S_EAr .

Електрофільне заміщення в ароматичному ядрі

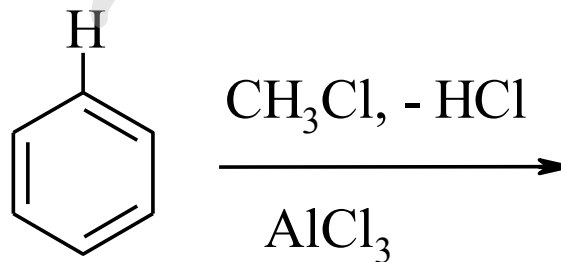




толуен



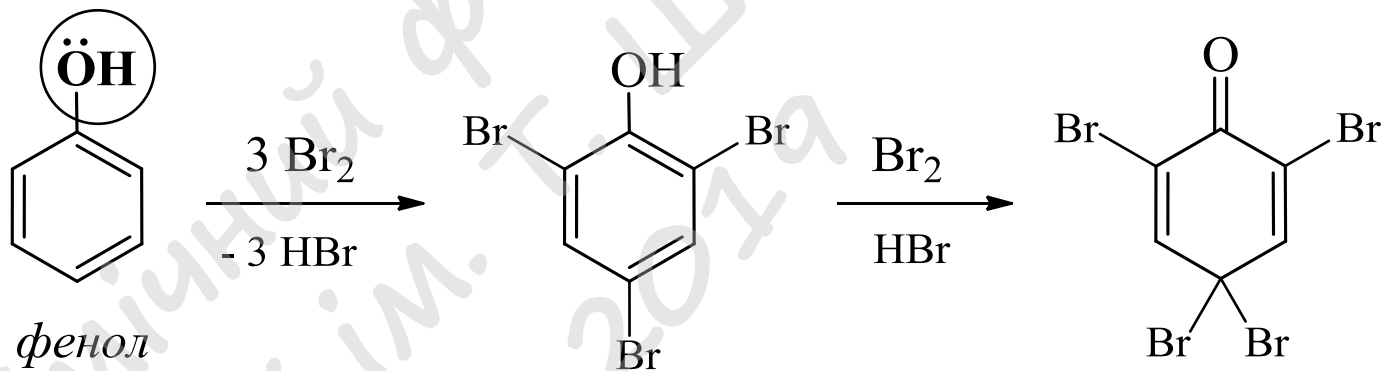
кумен



Електрофільне заміщення в електронозбагачених ароматичних сполуках на прикладі бромовання фенолу

17

електронодонорний замісник,
полегшує електрофільне заміщення
в ароматичному ядрі



БЕНЗЕН

- безбарвна рідина
- характерний запах
- $T_{\text{пл}} = 5,5^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 80^{\circ}\text{C}$
- нерозчинний у воді, легший за воду ($d = 0,88 \text{ г/см}^3$)
- канцероген! подразнює слизові оболонки, викликає головний біль, запаморочення

ТОЛУЕН

- безбарвна рідина
- характерний запах
- $T_{\text{пл}} = -95^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 111^{\circ}\text{C}$
- нерозчинний у воді, легший за воду ($d = 0,87 \text{ г/см}^3$)
- у великих концентраціях викликає втрату свідомості

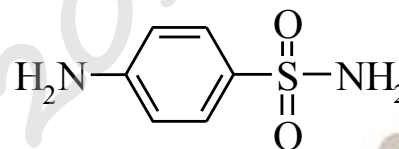
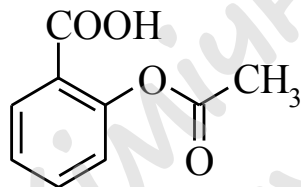
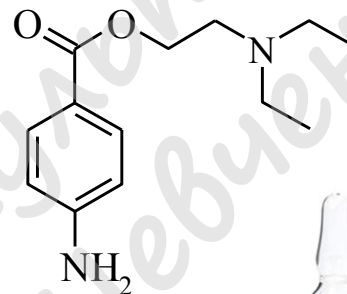
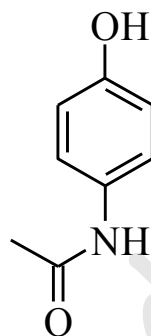
НІТРОБЕНЗЕН

- безбарвна або жовтувата рідина
- сильний запах гіркого мигдалю
- $T_{\text{пл}} = 6^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 211^{\circ}\text{C}$
- дуже слабо розчинний у воді, важчий за воду ($d = 1,2 \text{ г/см}^3$)
- дуже токсичний! вражає нервову систему і окиснює гемоглобін

ЦИКЛОГЕКСАН

- безбарвна рідина
- характерний запах
- $T_{\text{пл}} = 6,5^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 80^{\circ}\text{C}$
- нерозчинний у воді, легший за воду ($d = 0,78 \text{ г/см}^3$)
- вогненебезпечний, подразнює дихальні шляхи

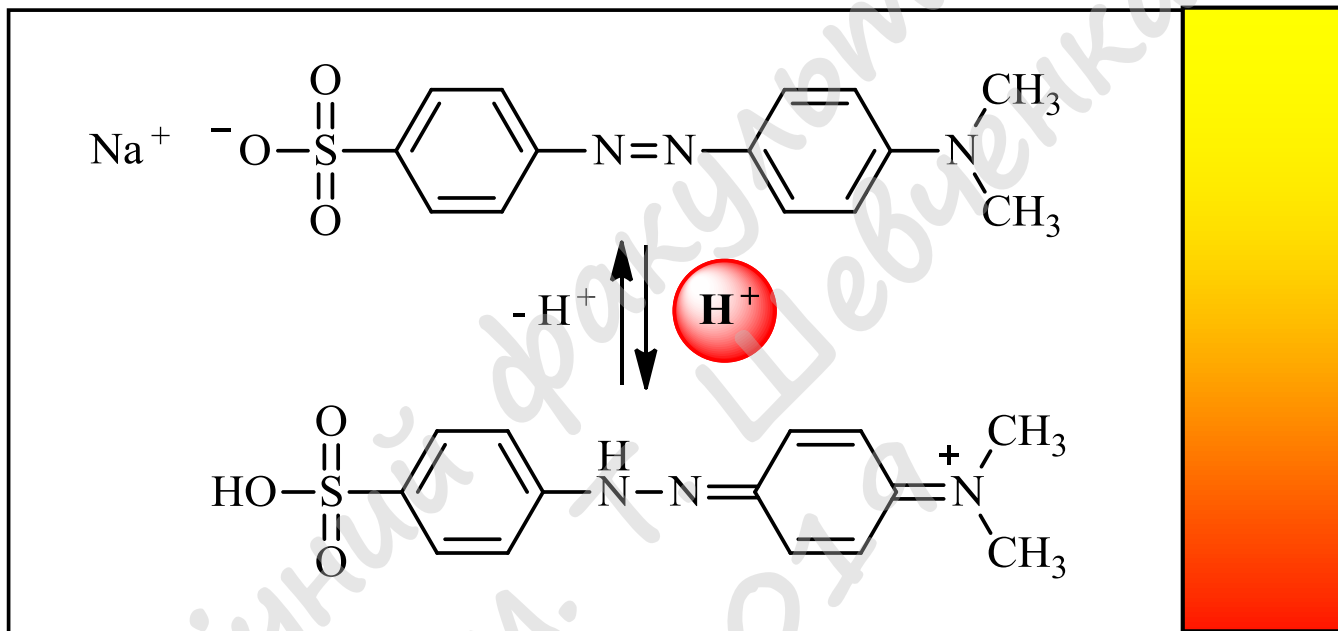
19

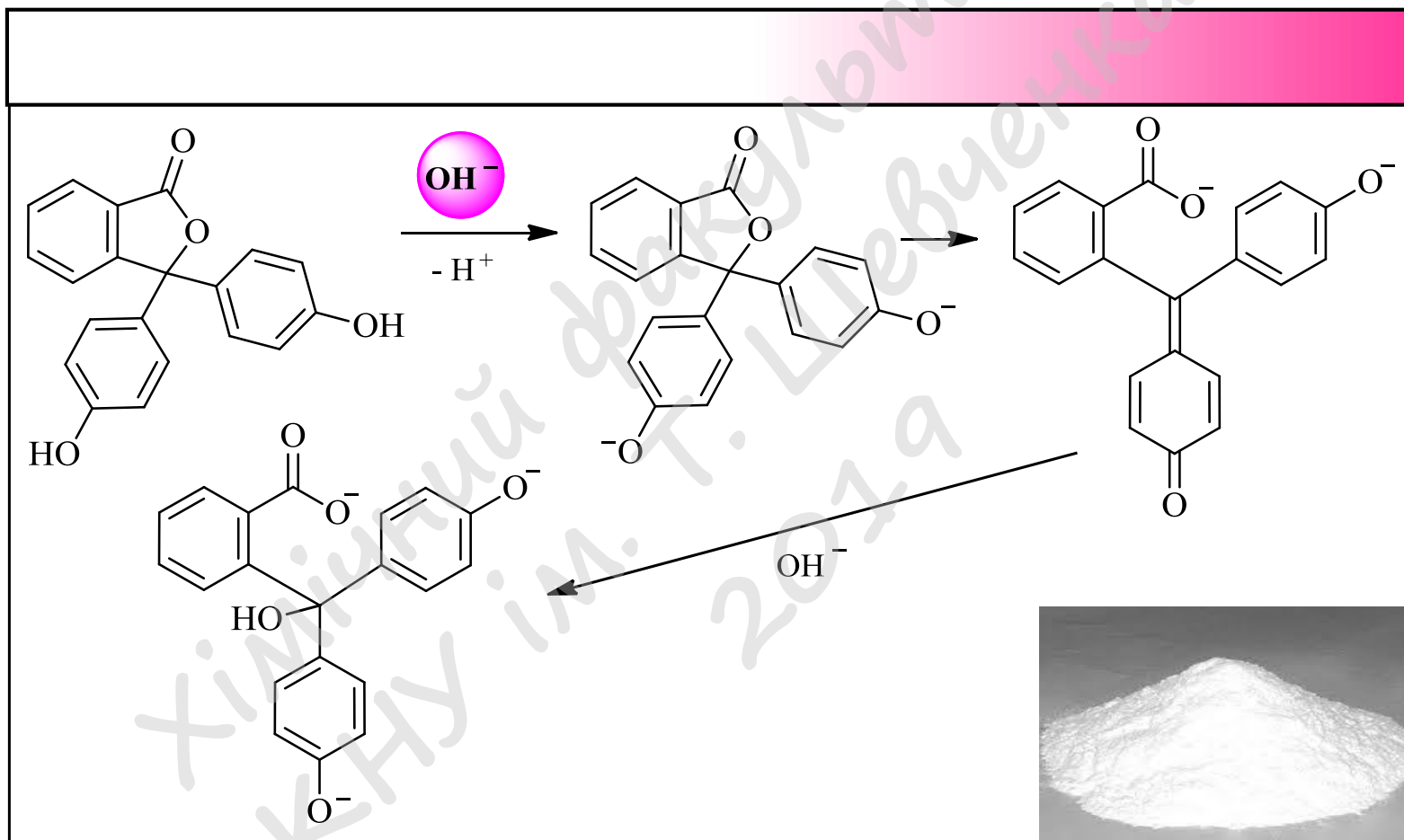


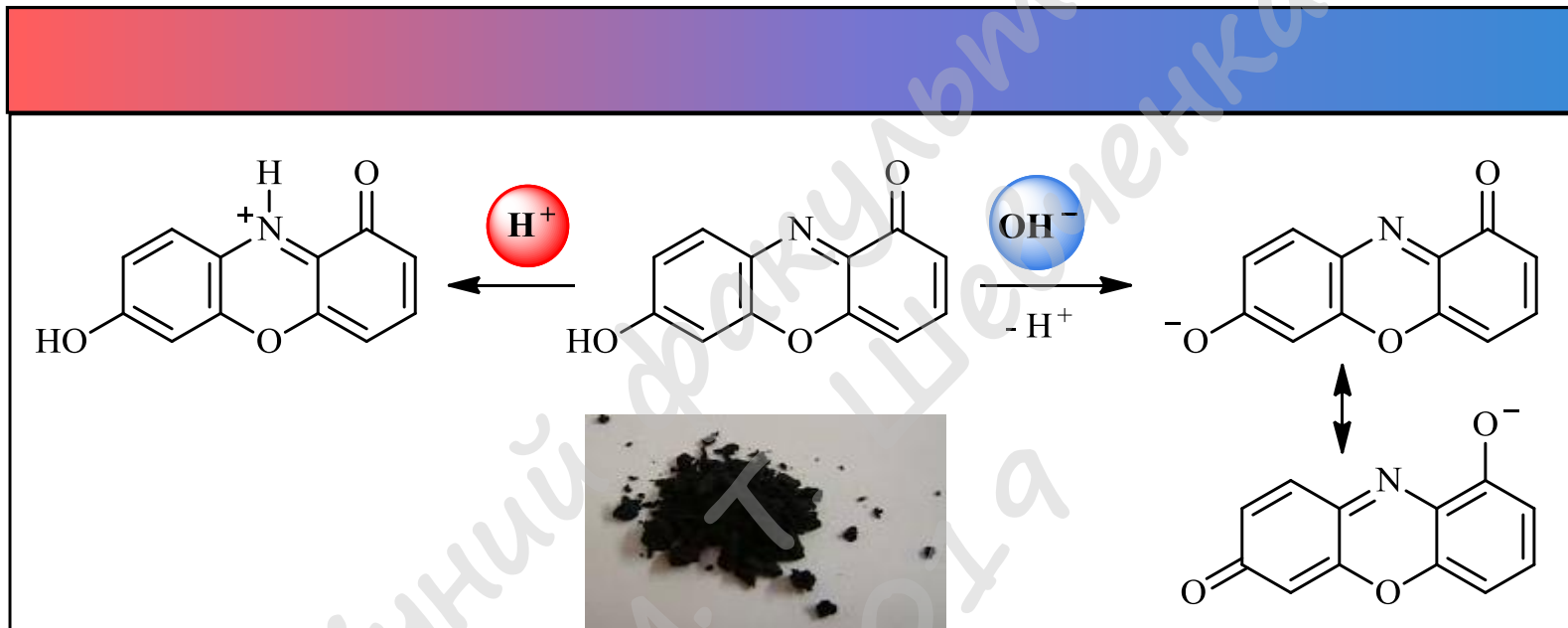
Використання ароматичних сполук: індикатори

20





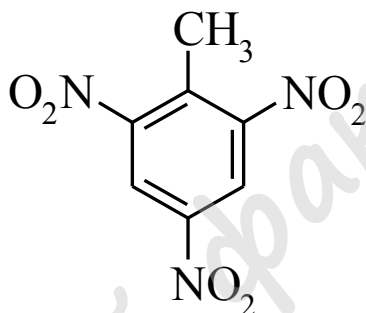




Використання ароматичних сполук: вибухові речовини

24

ТРИНІТРОТОЛУЕН (2,4,6-тринітротолуен, α -тринітротолуен, **ТНТ**, *тол*)



отриманий в 1863 році
німецьким хіміком Юліусом Вільбрандом

об'єм газоподібних продуктів 730 л/кг

швидкість детонації 7 км/с

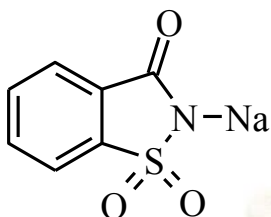


Тротиловий еквівалент – міра енерговиділення високоенергетичних подій, виражена в кількості тринітротолуолу (ТНТ), що вивільняє під час вибуху таку ж кількість енергії.

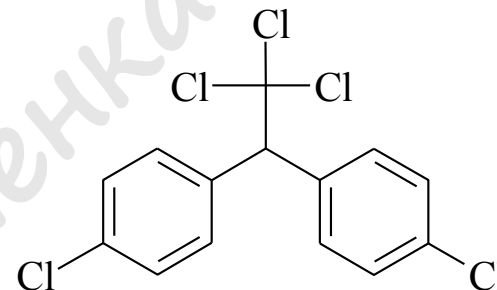
Використання ароматичних сполук в харчовій промисловості та сільському господарстві

25

У 300–500 разів
солодший від цукру

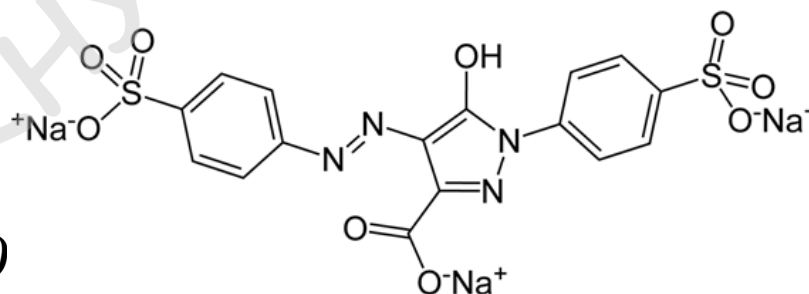


ДДТ
(дихлордифеніл-
трихлорметилметан)



Інсектицид, що використовувався проти комарів, шкідників бавовни, соєвих бобів, арахісу. Один з небагатьох дійсно ефективних засобів проти сарани. Викликає смерть при зовнішньому контакті, вражаючи нервову систему комах. Стійкий до розкладання в зовнішньому середовищі і здатний накопичуватися в організмі тварин і людини, тому заборонений для застосування в багатьох країнах

ТАРТРАЗИН (E102)

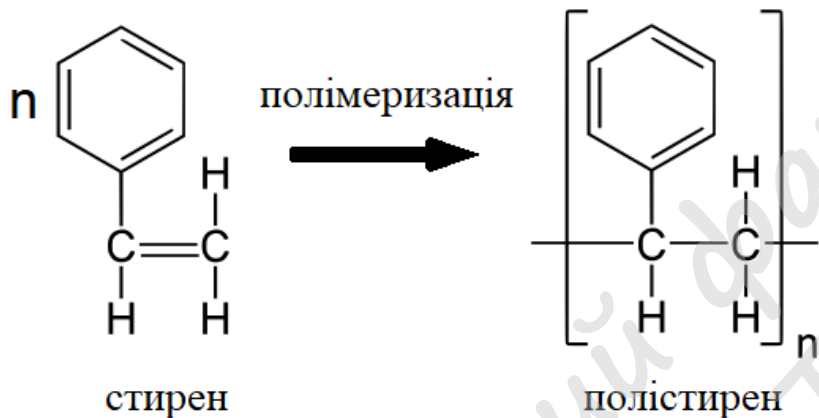


E102

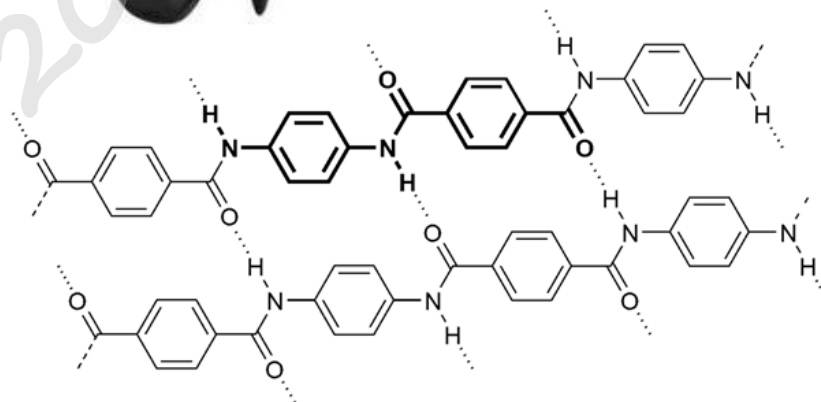
Використання ароматичних сполук: полімери

26

ПОЛІСТИРЕН



КЕВЛАР (поліпарафенілен- терефталамід)



НАФТА

**Природні джерела вуглеводнів.
Продукти переробки нафти. Фракційна
перегонка та ректифікація.
Октанове число. Типи бензину.**

**Природні джерела вуглеводнів:
природний газ та супутний нафтовий газ,
нафта, кам'яне вугілля, торф**

27



Використання:

джерело енергії (паливо);
подальша переробка
(хімічні перетворення)



Нафта – олієподібна масляниста рідина (густина 0,76–0,99), нерозчинна у воді.

Колір нафти змінюється від жовтого до чорного з ростом її густини.



Нафтові вуглеводні (бензин, лігроїн, гас і деякі висококиплячі продукти), як правило, безбарвні, якщо добре очищені.

Теплота згоряння 43,7–46,2 КДж/кг.

Склад нафти змінний, вона містить багато органічних речовин, тому не має сталої температури кипіння, а характеризується **температурою початку кипіння легких вуглеводнів**: зазвичай $>28\text{ }^{\circ}\text{C}$, рідше $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для “важкої” нафти.

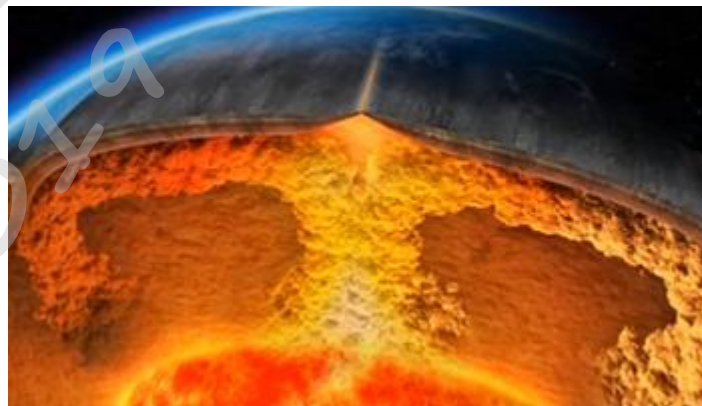
БІОГЕННА ГІПОТЕЗА

походження нафти органічне осадово-міграційне; в осадових відкладеннях органічна речовина зазнає термічного і термокаталітичного розпаду



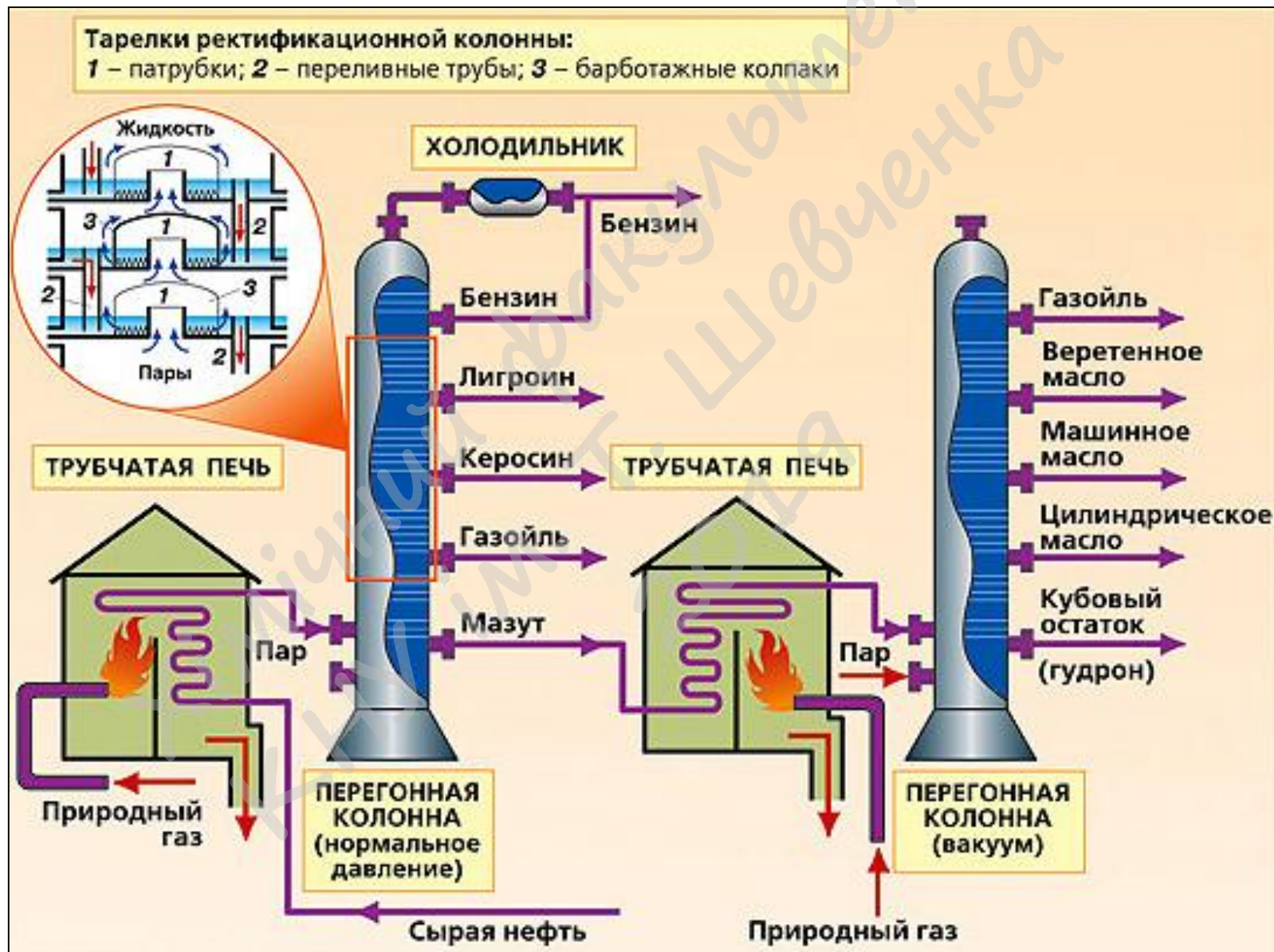
АБІОГЕННА ГІПОТЕЗА

нафта утворювалася з різних елементів неорганічного походження, на великих глибинах при високих температурах і тиску



процес нафтоутворення має займати від ***50 до 350 млн років***







БЕНЗИН

Паливо для
двигунів
внутрішнього
згорання



ЛІГРОЇН

Компонент
реактивного
пального



ГАС

Дизельне та
реактивне
пальне



ГАЗОЙЛЬ

Дизельне та
котельне
пальне



МАЗУТ

Переробка на
мастильні засоби,
котельне пальне,
гудрон



Фракція	Тип фракцій		Умови одержання	Кількість атомів С у молекулах вуглеводнів	Температура кипіння	
Петролейна	Легкі	Світлі	Атмосферна перегонка	5–6	до 100 °С	
Бензинова				5–11	100–140 °С	
Лігроїнова	Середні			8–14	140–180 °С	
Гасова				12–18	180–220 °С	
Дизельна				14–25	220–350 °С	
Вакуумний газойль	Важкі	Темні (мазути)	Вакуумна перегонка	13–19	350–500 °С	
Гудрон (вакуумний залишок)				від 20	понад 500 °С	

КРЕКІНГ (розщиплювати)

Термічний (470-550°C)

Розщеплення під дією високої температури. Протікає повільно. Використовується для отримання бензину, газойлевих фракцій

Каталітичний

Розщеплення під дією каталізатора. Протікає швидко. Використовується для отримання бензину, газойлевих фракцій



РИФОРМІНГ (каталітичний)

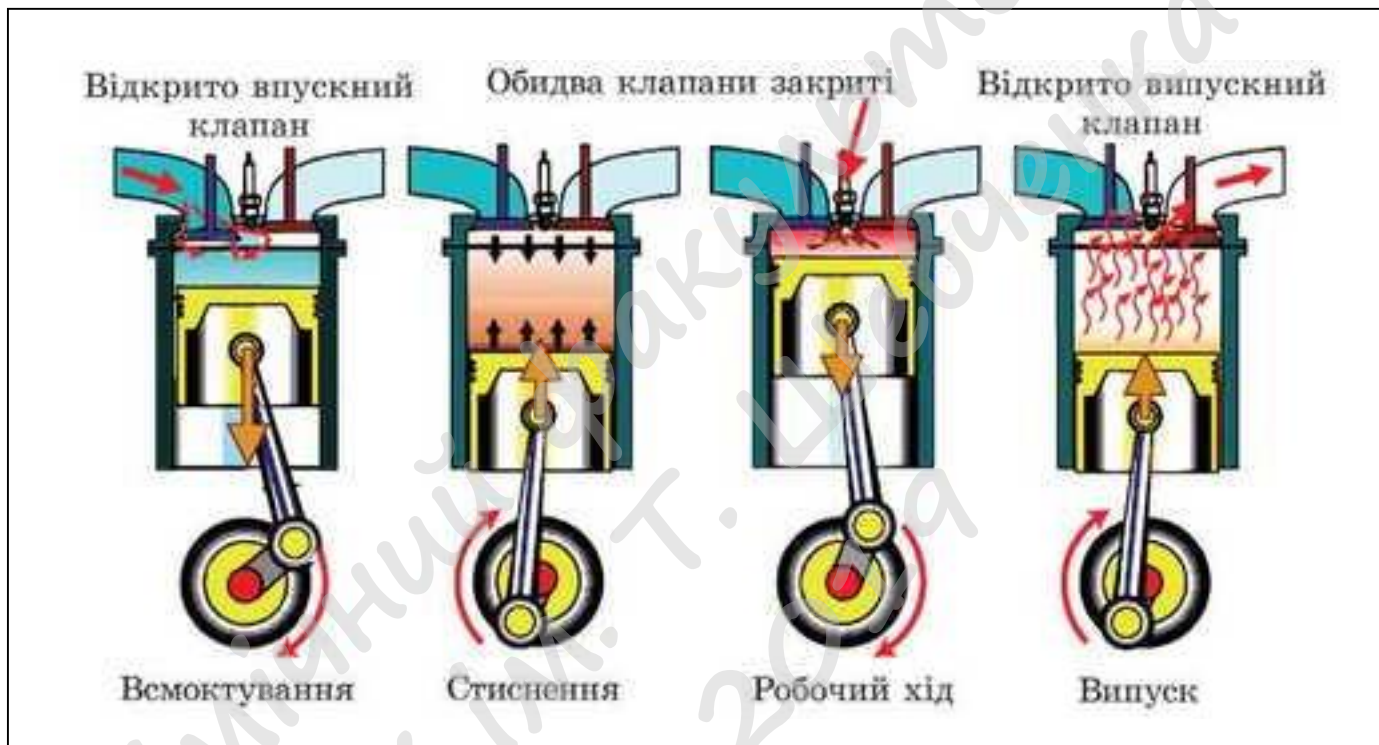
промисловий процес переробки бензинових і лігроїнових фракцій нафти з метою отримання високоякісних бензинів і ароматичних вуглеводнів. Проводять в атмосфері водню, при 450 °С и 5–6 МПа на платинових каталізаторах.

Основні реакції:

- дегідрування циклічних алканів в ароматичні;
- ізомеризація п'ятичленних циклоалканів у похідні циклогексану;
 - ізомеризація *n*-алканів у ізоалкани;
- дегідроциклізація алканів у ароматичні вуглеводні

Побічні процеси:

- дегідрування алканів у алкени;
- гідрокрекінг алканів

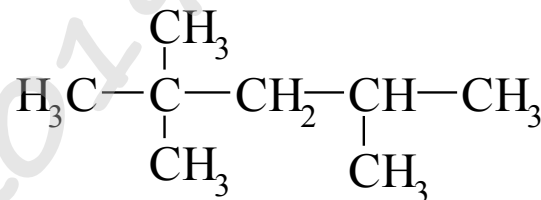


Пальна суміш спалахує і згорає за тисячну частку секунди, її температура досягає майже 2000 °C.

Октанове число (ОЧ) — умовний показник, що характеризує здатність палива забезпечити бездетонаційну роботу двигунів із примусовим запаленням. Октанове число — це вміст (по об'єму) **ізооктану** (о.ч.= **100**) в суміші з **н-гептаном** (о.ч.= **0**), еквівалентний по детонаційній стійкості досліджуваному паливу. Октанове число може бути і більше 100 і менше нуля.



н-гептан
ОЧ = 0



ізооктан **ОЧ = 100**



Октанове число визначається на спеціальних установках шляхом порівняння характеристик горіння випробуваного палива й еталонних сумішей ізооктану і н-гептану.

Стійкість палив до детонації підвищують **антидетонатори** (метил-*трет*-бутиловий етер, етил-*трет*-бутиловий етер, диметиланілін, метанол, етанол, бензен тощо).

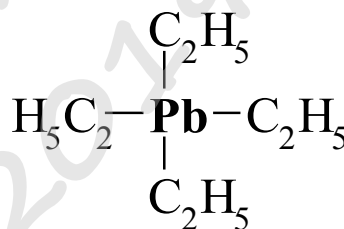


Тетраетилсвинець – отруйна

металорганічна сполука,

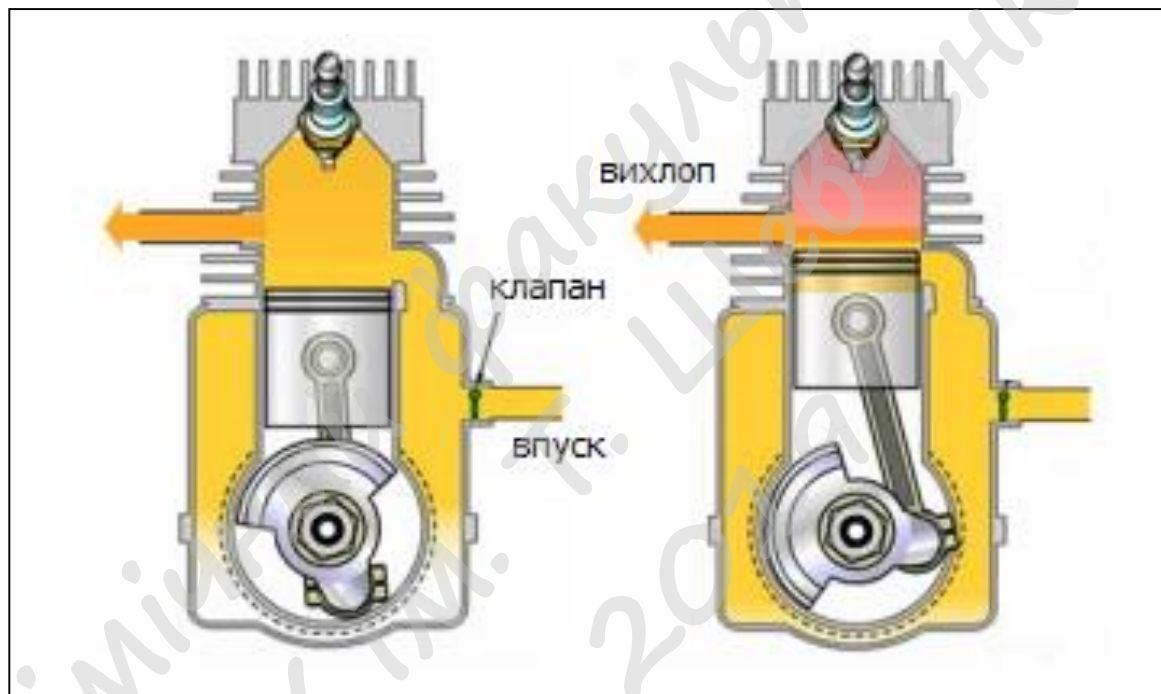
ЛД₅₀ 12–35 мг/кг. Застосовувався до початку 1970-х років як антидетонувальна присадка до моторного палива (етильований бензин).

В Україні був заборонений з 1 січня 2003 року.



Двигун внутрішнього згоряння (дизельний, двотактний)

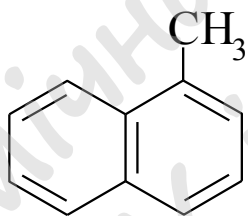
38



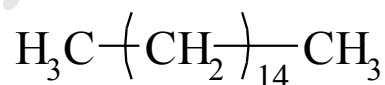
Температура суміші, що зайнялась, змінюється в процесі горіння в межах 1700–2200 °С.

Дизельне паливо є сумішшю вуглеводнів, які виділяються із нафти шляхом дистиляції з додаванням (не більш 20 %) компонентів каталітичного крекінгу.

Займистість дизельних палив характеризує **цетанове число**, що чисельно дорівнює об'ємній частці цетану (ц.ч. = 100) у суміші із α -метилнафталеном (ц.ч. = 0). Коли ДП характеризується такою ж займистістю, що і модельна суміш цих двох вуглеводнів, то цетанове число даного палива приймають рівним відсотковій частці цетану у цій суміші. Чим воно більше, тим легша займистість суміші при стисненні.



α -метилнафтален ЦЧ = 0



цетан (гексадекан)
ЦЧ = 100



Оптимальну роботу стандартних двигунів забезпечують палива з ц.ч. **40–55**. При ц.ч. меншому від **40** різко зростає затримка запалювання і швидкість наростання тиску в камері згоряння, збільшується зношування двигуна.