

Теоретическое занятие №6

Тема: Ароматические углеводороды.

ПЛАН:

1. Арены. Гомологический ряд аренов. Бензол как представитель аренов.
2. Развитие представлений о строении бензола.
3. Номенклатура для дизамещенных бензола: орто-, мета-, пара-расположение заместителей.
4. Химические свойства аренов.
5. Применение и получение аренов.
6. Ароматизация алканов и циклоалканов.
7. Алкилирование бензола.

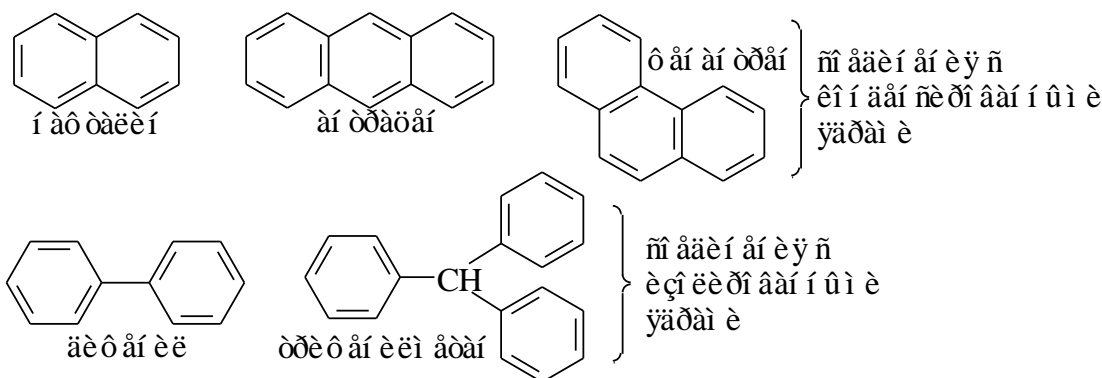
Арены. Гомологический ряд аренов. Бензол как представитель аренов.

Первый представитель ароматических углеводородов – бензол, открытый М. Фарадеем в 1825 г., имеет состав C_6H_6 . Он оказался весьма ценным веществом и нашел широкое применение. Позже было установлено, что очень многие органические соединения являются производными бензола.

Гомологи бензола представляют собой его производные, образованные в результате замещения атомов водорода бензольного ядра на алкильные радикалы; состав их, так же как и бензола, выражает формула $C_n H_{2n-6}$.

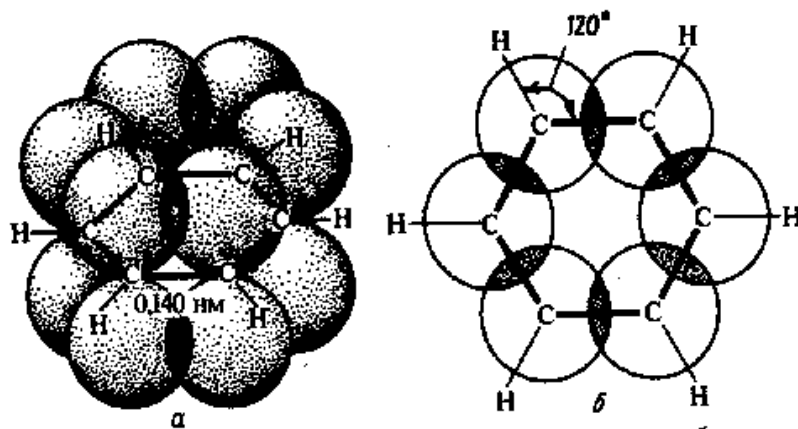


Ароматические углеводороды классифицируют на *одноядерные* (бензол и его производные) и *многоядерные*, содержащие два и более бензольных ядра. Среди многоядерных углеводородов различают арены с *конденсированными* бензольными ядрами, имеющими общие С-атомы, и с *неконденсированными* ядрами, у которых каждое бензольное кольцо изолировано:



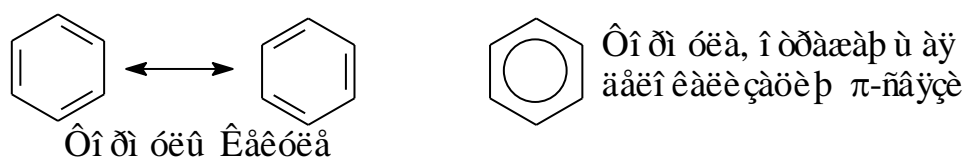
Развитие представлений о строении бензола.

Химическая природа и строение бензола долгое время оставались неясными. Если судить по его составу – C_6H_6 , что отвечает формуле C_nH_{2n} , то бензол представляет собой сильно непредельное соединение. Однако бензол не дает характерных для ненасыщенных соединений реакций присоединения и окисления: не обесцвечивает бромной воды и раствора $KMnO_4$, не полимеризуется, термически устойчив. Рентгеноструктурные исследования бензола показали, что все атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости, валентный угол равен 120° ; но в его молекуле между C -атомами нет ни простых, ни двойных связей – все связи равноценны и имеют длину $0,139$ нм, что короче одинарной связи ($0,154$ нм) и длиннее двойной ($0,133$ нм). Таким образом, геометрия молекулы бензола указывает на то, что углеродные атомы находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый C -атом за счет sp^2 -гибридных орбиталей образует три σ -связи – 2 связи с соседними C -атомами и 1 связь с H -атомом. У каждого C -атома остается по одному электрону, находящемуся на p -орбитали, перпендикулярной плоскости молекулы. Легко видеть, что в молекуле бензола есть все условия для возникновения делокализованных связей – имеется π, π -сопряженная система, оси p -облаков параллельны:



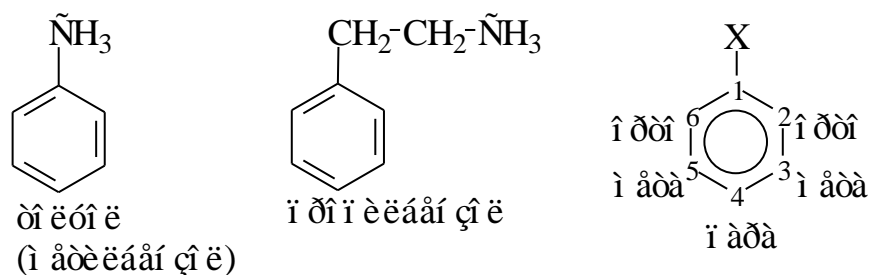
Таким образом, молекула бензола содержит секстет π -электронов, находящихся на замкнутых делокализованных π -молекулярных орбиталях и

обладающих высокой степенью симметрии, что обеспечивает повышенную энергетическую стабильность молекулы (энергия стабилизации бензола составляет 151 кДж/моль). Поэтому в настоящее время формулу бензола можно изображать следующим образом:



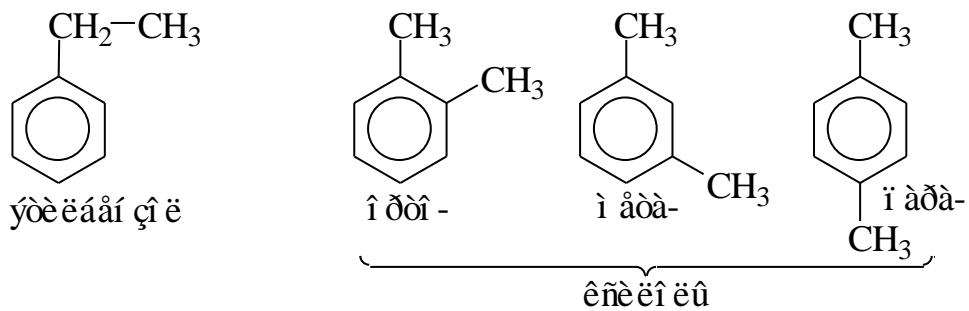
Номенклатура для дизамещенных бензола: орто-, мета-, пара-расположение заместителей.

В названиях гомологов бензола указывают наименования заместителей, соединенных с бензольным ядром, и, если требуется, их число. Простейшим в этом ряду является метилбензол $C_6H_5-CH_3$; за ним следуют этилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_3$ и пропилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$. Строение однозамещенных производных бензола можно представить формулами:

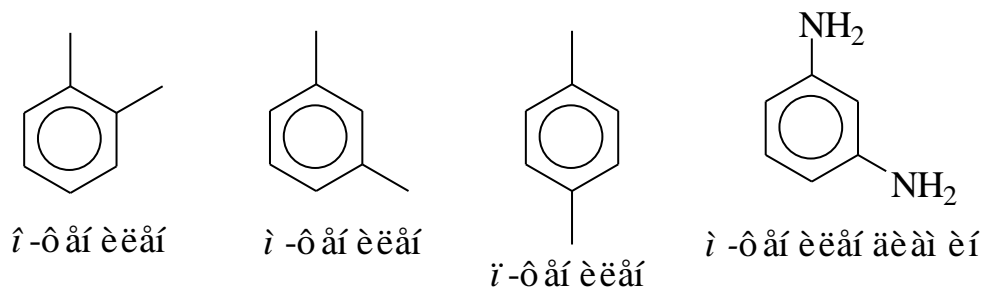


Если в бензоле имеется не один, а несколько заместителей, то для обозначения их взаимного положения С-атомы ядра нумеруют. Равноценными по отношению к заместителю «X» являются положения 2 и 6, которые называют «орто» (сокращенно *o*-), а также положения 3 и 5 – «мета» (сокращенно *m*-). Положение 4 называют «пара» (или *p*-) положением.

В ряду ароматических углеводородов часто применяют тривиальные названия, например, метилбензол называют *толуолом*. По международной номенклатуре все ароматические углеводороды объединяют названием – *арены*. Соответственно, их одновалентные остатки, образованные отнятием водорода от углеродных атомов ядра (одновалентные ароматические радикалы), называют *арилами* и обозначают - Ar. Их названия приведены в табл.2, лекция 1, Этилбензолу, например, изомерны двухзамещенные гомологи бензола, содержащие в соединении с ароматическим ядром два метильных остатка (заместителя) $C_6H_5(CH_3)_2$. Они называются диметилбензолами или *ксилолами*:



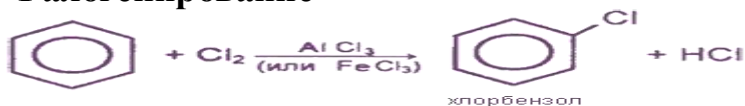
Двухвалентные остатки ароматических углеводородов объединяют названием *арилены*. Для бензола возможны три двухвалентных радикала $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$, называемых *фениленами*:



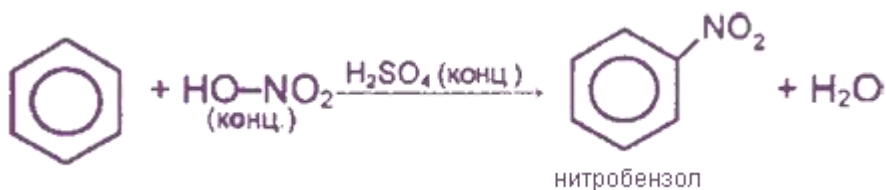
Химические свойства аренов.

1. Реакции замещения:

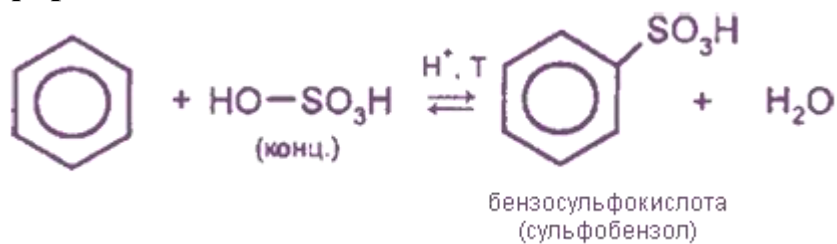
-Галогенирование



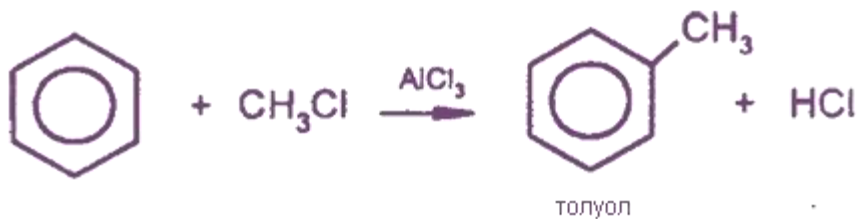
-Нитрование



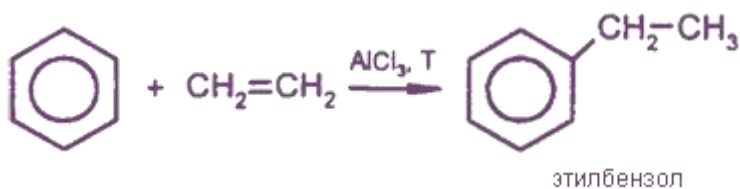
-Сульфирование



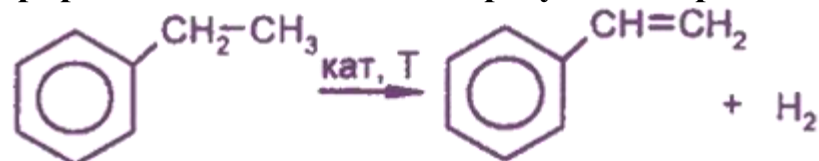
-Алкилирование (образуются гомологи бензола)реакции Фриделя-Крафтса



-Алкилирование бензола происходит также при взаимодействии с алкенами

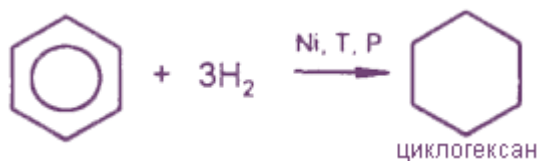


-Дегидрированием этилбензола образуется стирол

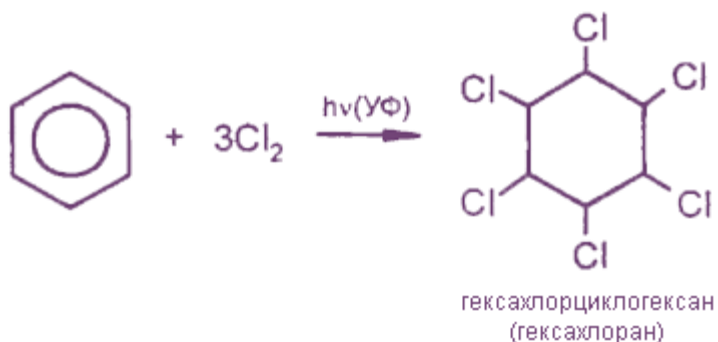


2. Реакции присоединения

- Гидрирование



- Хлорирование



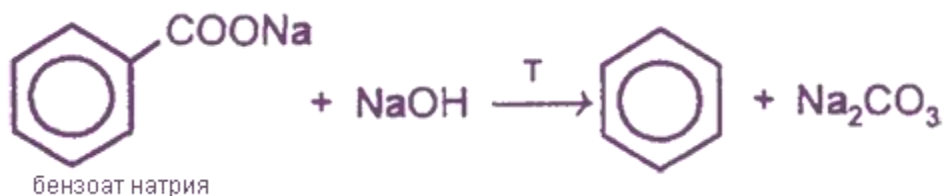
3. Реакции окисления

- Горение

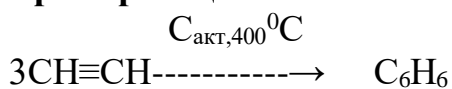


. Применение и получение аренов. Ароматизация алканов и циклоалканов.

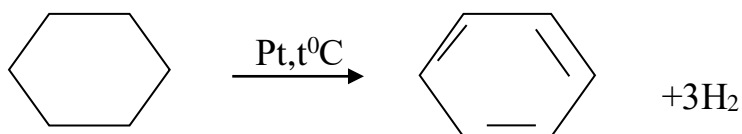
Сплавление солей бензойной кислоты с щелочами



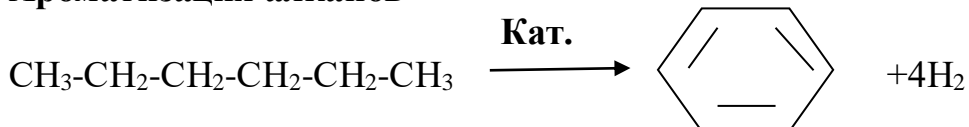
Тримеризация алкинов



Дегидрирование циклогексана



Ароматизация алканов



Алкилирование бензола.

В органической химии огромное значение имеет то, как построен углеродный скелет молекулы. Его можно изменить различными реакциями. Одним из таких процессов является алкилирование – реакция синтеза новых веществ под действием алкилирующих агентов (например, галогенпроизводных, спиртов, простых и сложных эфиров, непредельных соединений типа этилена).

Особенно популярны такие процессы в химии лекарственных веществ – с помощью алкилирования получают антибиотики.

Разные вещества вступают в такую реакцию по-разному, поэтому катализаторы и алкилирующие агенты в каждом отдельном случае применяются индивидуально.

Алкилирование по Фриделю Крафтсу

Классическим примером данной реакции является алкилирование по Фриделю-Крафтсу. В целом схема реакции такая: в качестве катализатора используются кислоты Льюиса (чаще всего хлористый алюминий), а атом водорода в соединении замещается на необходимую алкильную группу из алкилирующего агента. Обычно это галогеналкан в избытке бензола.

Реакцией по Фриделю-Крафтсу обычно получают производные бензола – его гомологи. Если в процессе алкилирования используются спирты, катализатор подбирают другой – сильную минеральную кислоту.

Алкилирование бензола – условия процесса

Чаще всего алкилированию подвергаются ароматические соединения.

Процесс проводится в следующих условиях:

для увеличения плоскости соприкосновения реагирующих веществ используется барботёр – устройство для получения газовых пузырьков в реагирующей смеси;

лучше обеспечить нормальное испарение бензола, так как при реакции выделяется избыточное тепло;

для полного прохождения реакции давление в системе повышают;

катализатор следует вводить заранее, так как хлорид алюминия может слабо ускорять реакцию.

Обычно для получения алкилпроизводных из ароматики используют непредельные углеводороды (с двойной связью в молекуле).

Алкилирование бензола этиленом

С помощью такой реакции можно получить из бензола и этилена этилбензол. Процесс каталитический, требует нагревания примерно до 130 градусов и создания давления около 0.18 МПа. Требуется хорошо осушить реагенты, иначе катализатор будет расходоваться слишком быстро – обычно для этого используется азеотропная перегонка.

После реакции образуются следующие соотношения в продуктах:

до 50% бензола (который не вступил в реакцию);

до 40% этилбензола (основной продукт);

до 10% побочной, смешанной фракции.

Этилен, тем не менее, используется реже, чем пропилен, для этой реакции, так как последний имеет большую реакционную способность. Но образующийся продукт другой.

Процесс алкилирования является обратимым. На это указывает то, что в присутствии кислоты Льюиса может легко произойти противоположный процесс – деалкилирование. При этом образуются одиночные алкилбензолы из полиалкилбензолов.

Алкилирование бензола пропиленом

Если провести реакцию бензола с пропиленом в присутствии катализатора, образуется вещество с тривиальным названием кумол (изопропиловый бензол). Катализатор здесь именно – комплекс Густавсона. Получается он при нагревании хлористого алюминия с соляной кислотой, бензолом и пропенем. Иногда используется в качестве катализатора данной реакции не кислота Льюиса, а фосфорнокислые соединения. Но так можно получить только изопропилбензол.

Как и при алкилировании бензола этиленом, из этой реакции выход составляет не более половины от всего объема реагентов.

Вопросы для закрепления:

1. Какое вещество является первым представителем ароматических углеводородов?
2. Строение бензола?
3. Какие гомологи бензола вы знаете?
4. На какие группы классифицируются ароматические УВ?
5. Какое представление о строении бензола было предложено и кем?
6. В чем отличие орто-мето- и пара-положений?
7. Какие реакции характерны для ароматических УВ?
8. Какие виды реакции замещения характерны для ароматических УВ?
9. Какие виды реакции присоединения характерны для ароматических УВ?
10. Где применяются ароматические УВ?
11. Какими способами можно получить ароматические УВ?
12. Какие вы знаете способы алкилирования бензола?

Домашнее задание:

- Изучение пройденной темы.
- Выполнение работы по рабочей тетради.

Информационное обеспечение обучения.

Основная литература:

1. Габриелян О.С. Химия. 10 класс. Профильный уровень: учеб. для общеобразоват. учреждений / О.С. Габриелян, Ф.Н. Маскаев, С.Ю. Пономарев, В.И. Теренин. – М., 2016.

2. Габриелян О.С. Химия. 11 класс. Профильный уровень: учеб. для общеобразоват. учреждений / О.С. Габриелян, Ф.Н. Маскаев, С.Ю. Пономарев, В.И. Теренин. – М., 2016.

Дополнительная литература:

3. 1. Л. С. Гузей, В. В. Сорокин, Р.П. Суровцева . Химия 8 класс: учеб. для общеобразовательных учебных заведений/ Дрофа М., 2015 г.

4. А. С. Егорова. Репетитор по химии .Издание 42 – е. Ростов на Дону, Феникс 2015г.